



XV КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ
ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

8-11 апреля 2025
Москва



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



www.igic.ras.ru

kurnakov-conf.ru



[chemrussia](https://t.me/chemrussia)

XV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции, Москва, 2025. – 390 с.

ISBN 978-5-6052004-9-9

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

- синтезу, изучению и методам применения 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.

СПОНСОРЫ:



НОВА
СПБ



ФАРМА

ТЕХНИЧЕСКИЙ СПОНСОР:



mesol

ООО «Месол»
www.mesol.ru

ISBN 978-5-6052004-9-9

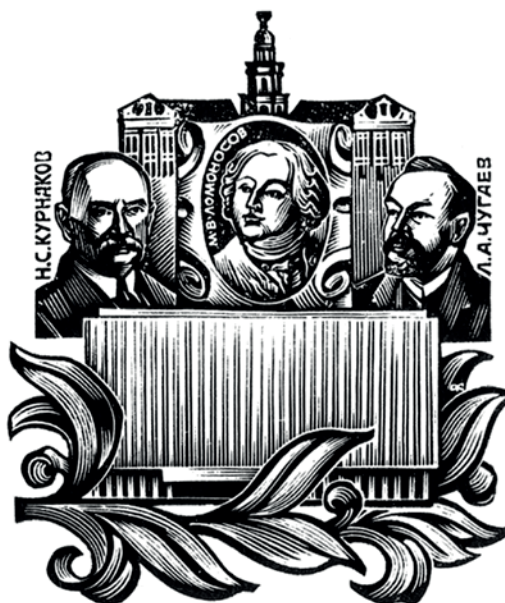


9 785605 200499 >

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

@ Все права на издание принадлежат ООО «МЕКОЛ»

**Министерство науки и высшего образования РФ
Российская академия наук
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
Научный совет РАН по неорганической химии
Бюро профессоров Отделения химии и наук о материалах РАН
Научно-образовательный центр по общей и неорганической химии
Совет молодых учёных ИОНХ РАН**



ИОНХ РАН

**XV КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ
ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

8-11 апреля 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

НОВЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ: МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ, ХИМИЧЕСКАЯ ДИАГНОСТИКА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ	5
Пленарные доклады	6
Устные доклады	7
Флеш-доклады	83
Стендовые доклады	104
 СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ И КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ	 141
Устные доклады	142
Флеш-доклады	226
Стендовые доклады	256
 ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ: ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ПРОЦЕССЫ	 311
Пленарные доклады	312
Устные доклады	313
Флеш-доклады	331
Стендовые доклады	338
 ЗАОЧНЫЕ ДОКЛАДЫ	 346
 АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	 384

The background is a solid blue color with various chemical motifs. In the top left, there is a faint, glowing hexagonal structure. In the bottom left, there is a cluster of glowing hexagons. On the right side, there is a molecular model consisting of several blue spheres connected by lines, representing atoms and bonds. The text is centered in the middle of the image.

**СЕКЦИЯ
«НОВЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ
МАТЕРИАЛЫ:
МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ,
ХИМИЧЕСКАЯ
ДИАГНОСТИКА И ОБЛАСТИ
ПРИМЕНЕНИЯ»**

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ПРИЛОЖЕНИЙ

Иони Ю.В.

*Лаборатория химии обменных кластеров ИОНХ РАН
Acidladj@mail.ru*

Оксид графена (ОГ) представляет собой sp^2 и sp^3 атомы углерода, связанные в графеновую решетку, покрытую большим количеством кислородсодержащих групп: гидроксильных, карбоксильных, карбонильных и эпокси-групп (Рис. 1). ОГ легко диспергируется в воде, где существует в виде плоскопараллельно расположенных монослоев. При высушивании слои агломерируют между собой в многослойную структуру, однако легко могут быть опять редиспергированы в растворителе при помощи ультразвука. Уникальная структура ОГ позволяет использовать его для широкого ряда различных приложений. ОГ может выступать в качестве подложки или матрицы для широкого спектра химических веществ: солей металлов, координационных соединений, наночастиц и кластеров. Вводимые в структуру ОГ вещества будут обуславливать его конечные свойства и применение: в катализе, для создания антипиренов, магнитных материалов и др. Функциональные кислородсодержащие группы обуславливают его химическую активность, поэтому ОГ может быть химически модифицирован. Слоистая структура, путем простого механического смешивания с металлсодержащими порошками, позволяет получать исходную шихту для создания композитных материалов и покрытий с улучшенными характеристиками. Несмотря на то, что в компактированном состоянии площадь поверхности ОГ невелика и составляет всего $1.5 \text{ м}^2/\text{г}$, он является отличным сорбентом для органических красителей, катионов тяжелых металлов и радионуклидов, лекарственных средств и газов. Сорбционная активность ОГ по отношению к ряду веществ превышает даже показатели активированного угля. Кроме того, в зависимости от поставленных задач еще на этапах синтеза можно направленно изменять химическую структуру ОГ (а именно соотношение C/O), что сильно будет существенно влиять на его свойства [1].

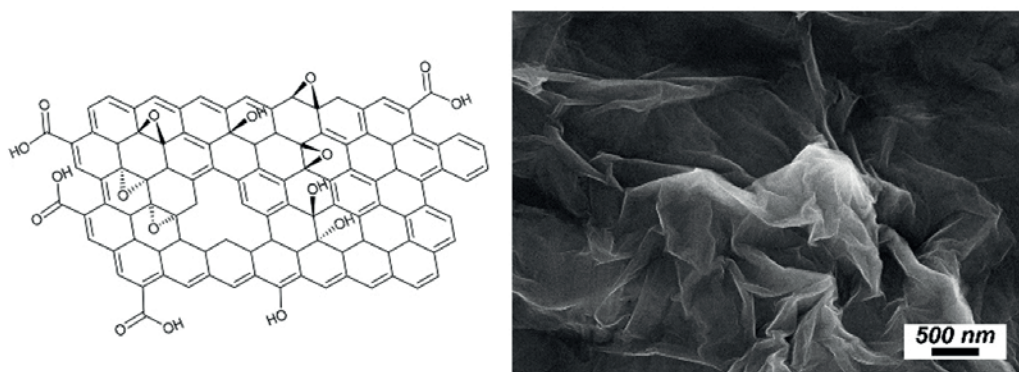


Рис. 1. Структура и СЭМ изображение ОГ

[1] Ioni Y., Ibragimova V., Sapkov I., Dimiev A. Graphene oxide with different oxygen content produced from natural and synthetic graphite sources for methylene blue sorption. — Diamond and Related Materials, 2024, V. 149, P. 111550.

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ ПРИ СИНТЕЗЕ И СПЕКАНИИ MgAlON

Абзалов Д.И.¹, Акопджанян Т.Г.²

¹Лаборатория макрокинетики процессов СВС в реакторах

²Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова,
Черноголовка, Россия
abzalovdaniil99@yandex.ru

Разработка оптических керамических материалов и методов производства их исходного сырья является ключевой задачей современной науки о материалах. Сегодня растет потребность в материалах, сочетающих высокие механические и оптические характеристики. Исследования по созданию прозрачной керамики активно проводятся во всех развитых странах, поскольку такие материалы имеют широкий потенциал применения в передовых технологиях и системах для решения актуальных задач различных отраслей. Прозрачная керамика используется для изготовления броневых стекол, обтекателей ракет и лазерных устройств. Ее основное преимущество перед монокристаллическими аналогами – возможность создания изделий больших размеров и сложной геометрии.

Большое внимание в последние годы уделяется материалу на основе оксинитрида магния алюминия (MgAlON), который представляет собой соединение на основе тройной системы AlN-Al₂O₃-MgO. Этот материал считается одним из перспективных для производства оптически прозрачной керамики благодаря своим уникальным свойствам: высокой прочности, термостойкости, коррозионной устойчивости и сопротивлению тепловому удару.

Ключевую роль при получении прозрачной керамики играют спекающие добавки, которые необходимы для улучшения процесса спекания и равномерного уплотнения материала. Спекающие добавки ограничивают чрезмерный рост зерен, что также важно для сохранения прозрачности.

Целью нашей работы было изучение влияния легирующих компонентов на процессы синтеза и спекания керамики MgAlON. В рамках нашего исследования были выбраны наиболее распространенные спекающие добавки, такие как фторид лития (LiF), карбонат кальция (CaCO₃) и смесь оксидов лантана (La₂O₃), магния (MgO) и иттрия (Y₂O₃). Порошок MgAlON был получен методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. После синтеза порошок формовался и спекался в печи без давления в среде азота.

В ходе экспериментов были исследованы параметры горения порошковых материалов, влияние добавок на процессы синтеза и спекания. На основе микроструктурного анализа был сделан вывод о том, что добавка CaCO₃ лучше других ограничивает рост зерен. Также анализ светопропускания образцов показал, что наилучшей прозрачностью обладает материал с введением добавки из оксидов лантана, магния и иттрия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 24-79-00289.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ГЕОПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ПОДГРУППЫ КАОЛИНИТА С РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИЕЙ ЧАСТИЦ

Алексеев А.А., Аликина Ю.А., Голубева О.Ю.

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова
Andre_alekseev_2017@mail.ru

Геополимеры ($M_n[(SiO_2)_z-AlO_2-]_n \cdot wH_2O$, где M – катион (Na^+ , K^+), n – степень поликонденсации, $z \geq 1$) – это класс неорганических полимерных материалов, структура которых включает аморфные и кристаллические области. Синтез геополимеров основан на реакции щелочного активатора ($NaOH$ и Na_2SiO_3) с термоактивированным ($750^\circ C$, 2 ч) алюмосиликатным прекурсором. Благодаря высокой прочности, термостойкости и устойчивости к агрессивным средам, геополимеры находят применение в различных областях: аддитивные технологии, создание покрытий, носителей катализаторов, огнеупорных и биосовместимых материалов, а также для иммобилизации опасных и радиоактивных отходов.

Целью работы был синтез геополимерных материалов на основе минералов подгруппы каолинита с различной морфологией частиц (рис. 1), а также анализ влияния морфологии частиц прекурсоров и силикатного модуля (SiO_2/Al_2O_3) процессы фазообразования в данных материалах.

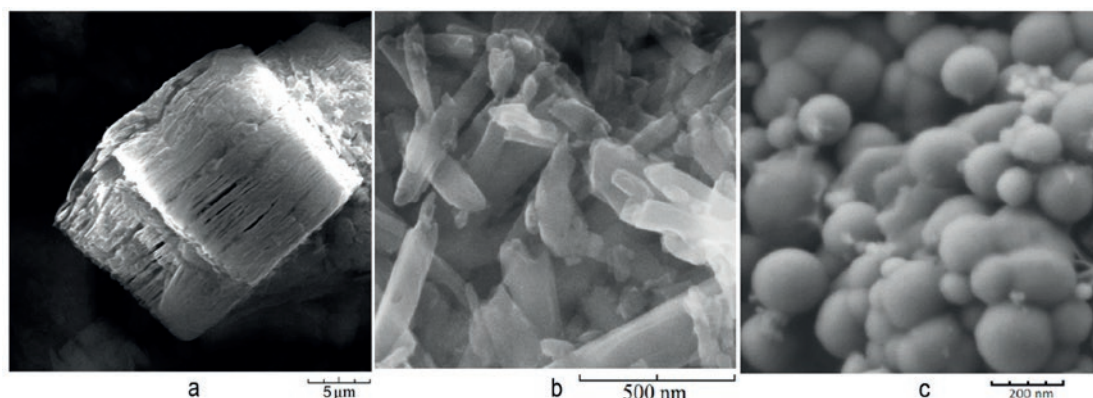


Рис. 1. Микрофотографии алюмосиликатов подгруппы каолинита с различной морфологией частиц:
а – природный каолинит (пластины); б – природный галлуазит (трубки);
с – синтетический каолинит (сферы).

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. При различных значениях силикатного модуля в исследованных реакционных системах наблюдается кристаллизация цеолитных фаз и образование рентгеноаморфных фаз различной структуры. Образование цеолитов в данных системах представляет особенный интерес для получения объемных цеолитных материалов; 2. Образование цеолита NaY наблюдается при использовании в качестве прекурсора пластинчатых частиц природного каолинита при $SiO_2/Al_2O_3 < 2.5$; 3. Наибольшей прочностью на сжатие характеризуются рентгеноаморфные геополимерные материалы (пластины: 56 МПа ($SiO_2/Al_2O_3 = 2.9$); трубки: 85 МПа ($SiO_2/Al_2O_3 = 3.2$); сферы: 43 МПа ($SiO_2/Al_2O_3 = 2.8$)).

ТИТАНАТ ЦЕРИЯ-КАЛИЯ: СИНТЕЗ И СТРУКТУРА

Арбанас С.¹, Колесник И.В.^{1,2}

¹МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²ИОНХ РАН, Москва, Россия
s-arb@mail.ru

В настоящее время неорганические пигменты широко применяются в декоративной и уходовой косметике. Самым распространённым из них является оксид титана: он хорошо поглощает УФ-излучение и имеет самый высокий показатель преломления света среди белых пигментов. Наряду с фотопротекторными свойствами оксид обладает способностью образовывать активные формы кислорода под воздействием ультрафиолетового света, что затрудняет его использование в косметических средствах в чистом виде. Одним из путей решения этой проблемы, позволяющих совместить высокую способность к поглощению УФ-излучения и снижение фотокаталитической активности является использование сложных оксидов, содержащих титан и церий. Такие оксиды образуются при совместном гидролизе соединений титана и церия в щелочной среде при гидротермальной обработке. Поэтому целью данной работы был синтез сложных оксидов титана-церия, изучение их структуры, фазового состава и фотопротекторных свойств.

Для получения слабоагрегированных нанокристаллических пигментных материалов был выбран гидротермальный синтез при 180°C в течение 6 – 94 ч гидролизованной смеси гексахлортитановой кислоты и хлорида церия с мольным соотношением Ti:Ce = 1:1 и 2:3 в присутствии КОН. Продукты гидротермального синтеза были исследованы методами порошковой рентгеновской дифракции и растровой электронной микроскопии.

Согласно данным рентгенофазового анализа при использовании гидротермальной обработки были успешно получены композиты на основе сложных оксидов титана и церия, содержащие фазы $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и соединения, изоструктурного слоистому перовскиту состава $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. При гидротермальном синтезе в течение 24 ч в системе формируется смесь фазы перовскитоподобного титаната калия-церия ($\text{K}_2\text{CeTi}_2\text{O}_{10} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) и фазы оксида церия (CeO_2). При увеличении концентрации гидроксида калия увеличивается кристаллизованность фаз, на микрофотографиях наблюдается увеличение толщин и длин сверткообразных частиц. При длительной гидротермальной обработке (свыше 48 ч) преимущественной фазой в образцах становится титанат церия $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ в виде пластинчатых частиц, свернутых в трубки.

Была изучена фотопротекторная и фотокаталитическая активность полученных образцов. Синтезированные пигменты обладают низкой фотокаталитической активностью и высокими значениями солнцезащитного фактора (SPF до 9,5).

Работа поддержана РНФ (грант 23-73-10088)

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{Bi}_2\text{NiNb}_2\text{O}_9$ СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА

Баданина К.А.¹, Секушин Н.А.², Кржижановская М.Г.³, Жук Н.А.¹

¹Сыктывкарский государственный университет, Сыктывкар, Россия

²Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

³Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
Badanina-Ksenia@mail.ru

Методом Печини впервые получен фазово-чистый никельсодержащий кубический пирохлор $\text{Bi}_2\text{NiNb}_2\text{O}_9$ (пр. гр. $Fd-3m$, $a=10.5371(5)$ Å), который не синтезируется без примеси методом твердофазной реакции. По данным сканирующей электронной микроскопии при температуре синтеза 950 °С образуется малопористая керамика с неявными очертаниями границ зерен. Результаты элементного картирования свидетельствуют о равномерном распределении атомов металлов по поверхности образца, а рентгеновский энергодисперсионный анализ показал соответствие химического состава синтезированного образца заданному теоретическому составу.

Уточнение кристаллической структуры по методу Ритвельда на основе данных рентгеновской порошковой дифракции показало, что формируется разупорядоченный пирохлор $\text{Bi}_{1.451}\text{Ni}_{0.177}\text{Ni}_{0.549}\text{Nb}_{1.451}\text{O}_{6.74}$, в котором подрешетка висмута вакантна на 18,5 %, подрешетка ниобия полностью заполнена, а 24,4 % от общего количества ионов никеля распределяется в подрешетку висмута, что согласуется с исходной стехиометрией состава.

Тепловое расширение ячейки изучено методом высокотемпературной рентгеновской дифракции в диапазоне 30–1200 °С. Коэффициент термического расширения (КТР) монотонно увеличивается от $5,12 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (30 °С) до $7,73 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (750 °С). Выше 1110 °С КТР уменьшается из-за термической диссоциации $\text{Bi}_2\text{NiNb}_2\text{O}_9$ с образованием NiNb_2O_6 . Функциональный состав промежуточных продуктов синтеза проанализирован методом колебательной FTIR спектроскопии. В ИК-спектре пирохлора (4000–400 cm^{-1}) идентифицированы полосы поглощения при 829, 540, 654, 490 cm^{-1} .

Методом импеданс-спектроскопии исследованы диэлектрические свойства пирохлора. Пирохлор $\text{Bi}_2\text{NiNb}_2\text{O}_9$ характеризуется высокой энергией активации 1,43 эВ, обладает высокой частотно-независимой диэлектрической проницаемостью 145 и низкими диэлектрическими потерями 0.001 (при 24 °С, 1 МГц). Ионный транспорт не обнаружен. Исследованная керамика может быть использована для создания многослойных керамических конденсаторов.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ $\text{PbCl}_2\text{-TeO}_2$

Бакаева А.В.¹, Бутенков Д.А.², Стрекалов П.В.¹,
Симоненко Н.П.², Петрова О.Б.¹

¹ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Кафедра химии и технологии кристаллов, Россия, Москва

²ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова»
Российской академии наук, Россия, Москва
bakaevanna@mail.ru

Кристаллический хлорид свинца обладает привлекательными спектрально-люминесцентными свойствами, такими как широкое спектральное окно прозрачности (0,3 – 20 мкм) и малое значение энергии фононов (до 180 см⁻¹) [1]. Однако имеет ряд весомых недостатков – гигроскопичность и слабые механические характеристики, которые ограничивают его применение как материала для приложений ИК диапазона. Нивелировать данные недостатки возможно в рамках получения стеклокристаллических материалов на основе свинцовых оксохлоридных стёкол. Так оксидная стеклофаза, содержащая кристаллиты PbCl_2 , будет предохранять фазу PbCl_2 от агрессивных воздействий окружающей среды. Стеклокристаллические материалы могут объединять в себе лучшие характеристики кристаллического PbCl_2 и оксидной стеклофазы.

В данной работе путём термообработки стёкол-прекурсоров в системе $x\text{PbCl}_2\text{-(100-x)TeO}_2$, где x варьировался от 0 до 50 мол.% с шагом 10 мол.%, были получены образцы стеклокерамики. Термообработка стёкол-прекурсоров была проведена на основании данных ДСК (термоанализатор SDT Q-600). С помощью РФА (дифрактометр Equinox 2000) была проведена расшифровка сформировавшихся в аморфной матрице кристаллических фаз. Для увеличения достоверности результатов установления кристаллических фаз была проведена спектроскопия комбинационного рассеяния (КРС) (спектрометр Bruker Vertex 70 с модулем RAM II).

На основании данных РФА было установлено, что в образцах, содержащих до 30 мол.% PbCl_2 включительно, кристаллизуется фаза TeO_2 (тетрагональная сингония, пространственная группа P4_12_12 (92), PDF #421365). В образцах с большим содержанием PbCl_2 (40 и 50 мол.%) при температуре, соответствующей низкотемпературному пику кристаллизации ($T_{c1} \approx 300\text{-}330^\circ\text{C}$) кристаллизуется фаза PbCl_2 (ромбическая сингония, пространственная группа Pnam (62), PDF #261150). Однако при термообработке, соответствующей высокотемпературному пику кристаллизации ($T_{c2} > 400^\circ\text{C}$) – выпадает смесь фаз PbCl_2 и TeO_2 . По результатам КРС было установлено, что в образцах с кристаллической фазой PbCl_2 на спектрах заметно возрастает интенсивность полос, относящихся к связям свинец-хлор.

**Аналитические исследования выполнены с использованием научного оборудования ЦКП
«Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ «Курчатовский институт»**

[1] Brown E. *et al.* Synthesis and spectroscopic properties of neodymium doped lead chloride // J. of App. Phys. – 2007. – V. 101. – №. 11. – P. 113103.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЁКОЛ СИСТЕМЫ $\text{PbCl}_2\text{-PbO-SiO}_2$

Бутенков Д.А.^{1,2}, Сластухина А.М.², Рунина К.И.², Усламина М.А.³, Пыненков А.А.³,
Бреховских М.Н.¹, Петрова О.Б.²

¹Лаборатория высокочистых веществ ИОНХ РАН, Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

³Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Саранск, Россия
dabutenkov@gmail.com

Оксогоалогенидные стекла на основе соединений тяжелых металлов представляют собой перспективный материал для фотоники, объединяющий в себе достоинства оксидных и галогенидных систем. Модифицирование состава оксидных стёкол за счёт введения хлорида свинца приводит к снижению энергии фононов, расширению диапазона пропускания стёкол и даёт возможность тонкой настройки дисперсии показателя преломления [1]. В представленной работе исследовались стёкла системы $\text{PbCl}_2\text{-PbO-SiO}_2$.

Была синтезирована серия стёкол $x\text{PbCl}_2\text{--}((100-x)/2)\text{PbO--}((100-x)/2)\text{SiO}_2$, где x варьировался от 0 до 30 мол.% и уточнена область стеклообразования. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) установлено деполимеризующее действие хлорида свинца на сетку стекла (разрушение мостиковых связей Si-O-Si), что видно по уменьшению колебательных мод $600\text{--}800\text{ см}^{-1}$. Структурные изменения сетки приводят к изменению физико-химических свойств стёкла: линейно снижаются температуры стеклования с 405 до 311°C до, величины микротвёрдости с 567 до 271 кг/мм^2 , плотности с $5,95$ до $5,71\text{ г/см}^3$. Одновременно происходит увеличение молярного объёма стёкол с 24 до $30\text{ см}^3/\text{моль}$, увеличение ширины оптической запрещённой зоны с $3,37$ до $3,44\text{ эВ}$ и расширение диапазона пропускания в ИК области с $4,9$ до $5,1\text{ мкм}$.

Особое внимание было уделено изучению оптических свойств стёкол. Введение хлорида свинца приводит к увеличению показателя преломления n_d с $1,937$ до $2,000$ и числа Аббе до $20,2$. По величине оптической дисперсии и показателю преломления стёкла относятся к сверхтяжёлым флинтам. Благодаря сочетанию большого показателя преломления, низкого числа Аббе и большой ширине оптической запрещённой зоны, стёкла системы $\text{PbCl}_2\text{-PbO-SiO}_2$ являются привлекательными материалами для линз и других элементов пассивной оптики.

**Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках
государственного задания ИОНХ РАН**

[1] D. Butenkov, A. Bakaeva, K. Runina [et al.] New Glasses in the $\text{PbCl}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ System: Structure and Optical Properties // Ceramics. – 2023. – Vol. 6. – New Glasses in the $\text{PbCl}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ System. – № 3. – P. 1348-1364.

[2] T. Kim, M. Z. Bin Mohd Zawawi, R. Shin [et al.] Replication of high refractive index glass microlens array by imprinting in conjunction with laser assisted rapid surface heating for high resolution confocal microscopy imaging // Optics Express. – 2019. – Vol. 27. – № 13. – P. 18869.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ФТОРИДНЫХ СТЕКОЛ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ Ce^{3+}

Ваймугин Л.А.¹, Винокурова В.В.¹, Бреховских М.Н.¹, Моисеева Л.В.², Батыгов С.Х.²

¹Лаборатория высокочистых веществ ИОНХ РАН

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия
leovay@rambler.ru

Фторидные стекла, активированные ионами Ce^{3+} , с временами высвечивания порядка 10 нс являются перспективными сцинтилляционными материалами, и представляют интерес для экспериментов в области физики высоких энергий, в системах ядерного мониторинга, а также задач медицинской диагностики. В работе исследовали люминесценцию ионов Ce^{3+} во фторцирконатных и фторгафнатных стеклах в области температур 80-300 К.

Образцы стекол составов $58\text{ZrF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$ (ZBLAN) и $58\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$ (HBLAN), активированных ионами Ce^{3+} , синтезировали в атмосфере Ar при температуре 850-950°C. В HBLAN наблюдали полосу люминесценции Ce^{3+} с $\lambda_{\text{max}} = 315$ нм при комнатной температуре (рис. 1, спектр 2) при возбуждении 290 нм. Охлаждение до температуры жидкого азота приводило к значительному усилению этой полосы (рис. 1, спектр 4), что указывает на заметное тушение люминесценции Ce^{3+} в HBLAN уже при комнатной температуре. Интенсивность люминесценции Ce^{3+} в ZBLAN при комнатной температуре крайне мала (рис. 1, спектр 1), но при температуре жидкого азота сравнима с интенсивностью в HBLAN (рис. 1, спектр 3). Рассчитали значения энергии активации $E_1 = 0,04$ эВ и $E_2 = 0,3$ эВ для температурного тушения люминесценции ZBLAN-Ce и HBLAN-Ce, соответственно. Более низкое значение энергии активации объясняет более сильное тушение люминесценции Ce^{3+} в ZBLAN по сравнению с HBLAN.

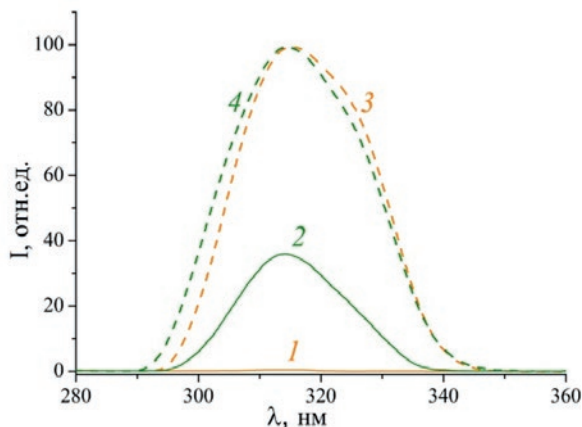


Рис. 1. Люминесценция: ZBLAN-2%Ce (1, 3) и HBLAN-2%Ce (2, 4) при 300 К (1, 2) и 80 К (3, 4)

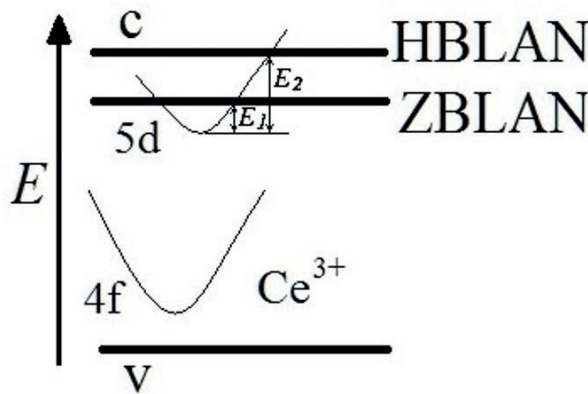


Рис. 2. Тушение люминесценции в результате ионизации с возбужденного 5d уровня Ce^{3+} в HBLAN и ZBLAN.

Тушение объясняется ионизацией с возбужденного 5d уровня иона Ce^{3+} . Вероятность ионизации Ce^{3+} в ZBLAN значительно больше, чем в HBLAN, из-за меньшего расстояния между возбужденным уровнем Ce^{3+} и нижним краем зоны проводимости вследствие меньшей ширины запрещенной зоны ZBLAN.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН

СИНТЕЗ ИОНОГЕЛЯ SiO_2 -NADES, СОДЕРЖАЩЕГО В ОБЪЕМЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЙ КОМПЛЕКС $[\text{Cu}(\text{2fur})_2\text{phen}]$

Веселова В.О., Филиппова А.Д.

*Лаборатория новых антибактериальных координационных соединений ИОНХ РАН
ibvarvara@yandex.ru*

Нетоксичные и биосовместимые ионные жидкости (ИЖ) третьего поколения, т.н. natural deep eutectic solvents (NADES), проявляют выраженный антибактериальный эффект, что делает их особенно привлекательными для создания функциональных ионогелей [1]. Однако на сегодняшний день в литературе существуют лишь единичные сообщения о создании NADES-ионогелей для медицинских применений.

В данной работе представлена разработка SiO_2 -NADES ионогеля, содержащего дополнительный антибактериальный компонент - комплекс $[\text{Cu}(\text{2fur})_2\text{phen}]$ [2]. В качестве растворителя выбрана ионная жидкость на основе хлорид холина и мочевины в мольном соотношении 1:2. Растворимость комплекса в ионной жидкости достигала 5 мг/г.

Для получения ионогелей предложено два различных подхода: (1) импрегнация наночастиц диоксида кремния ионной жидкостью и (2) гелирование алкоксидов кремния *in situ*. Для импрегнации использован аэросил А380 - гидрофильный пирогенный оксид кремния с удельной поверхностью 380 м²/г. При содержании аэросила 10 масс.% был успешно получен прозрачный монолитный ионогель.

Для получения ионогеля путем гелирования *in situ* проведен подбор условий формирования устойчивого геля при гидролизе алкоксидов кремния в ИЖ. В качестве кремнийсодержащих прекурсоров использованы ТЭОС, ТМОС и МТМС. В качестве катализатора использовали уксусную кислоту или 0.01М соляную кислоту. Изначально ИЖ не смешивалась с алкоксидами кремния, но при перемешивании в течение длительного времени формировалась устойчивая эмульсия. Были подобраны условия для формирования стабильных прозрачных гелей и показано, что скорость гелирования определяется содержанием катализатора.

Таким образом, разработаны методики синтеза гибридных ионогелей, включающих в себя в качестве носителя биосовместимый неорганический (диоксид кремния) компонент, ионную жидкость с рН, близким к физиологическому и антибактериальное координационное соединение.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН

[1] Gao Y. *et al.* Ionic liquid-based gels for biomedical applications //Chemical Engineering Journal. – 2023. – Т. 452. – С. 139248.

[2] Lutsenko I. A. *et al.* What are the prospects for using complexes of copper (II) and zinc (II) to suppress the vital activity of Mycolicibacterium smegmatis? //RSC advances. – 2022. – Т. 12. – №. 9. – С. 5173-5183.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИММОБИЛИЗАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИХ КЕРАМИК НА ОСНОВЕ ЦИРКОНА

Виноградов В.Ю., Калинин А.М.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук (ИХТРЭМС КНЦ РАН), Апатиты
v.vinogradov@ksc.ru*

Минералоподобные керамики с тетрагональной структурой циркона (ZrSiO_4) за счёт сочетания особых характеристик находят широкое применение во многих высокотехнологических отраслях промышленности [1, 2]. Совокупность этих характеристик делает циркон и твердые растворы на его основе перспективными для применения в качестве керамических матриц для иммобилизации высокорadioактивных отходов ядерной энергетики, к примеру, отходы плутониевой группы [1–3]. При изучении аккумуляции цирконом актиноидов в качестве аналога плутония применяется церий вследствие близости ионных радиусов Pu^{4+} (0,96 Å) и Ce^{4+} (0,97 Å) [2]. В ранее опубликованных работах по твердофазному синтезу церийсодержащих твердых растворов на основе циркона (Ce-ZrSiO_4) из оксидных систем $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + x\text{ZrO}_2 + \text{CeO}_2$ с м.о. $\text{SiO}_2:\text{ZrO}_2:\text{CeO}_2 = 1:(0.9-1.2):0.1$ был предложен простой и практически безотходный метод синтеза устойчивых керамических иммобилизационных матриц на основе циркона с использованием механоактивации реактивных соединений и сырья Кольского полуострова [4, 5].

Данная работа посвящена исследованию влияния состава исходной шихты и условий синтеза на степень иммобилизации Се в структуре твердого раствора на основе циркона, а также определению степени и скорости выщелачивания Се в водных средах. Были исследованы данные показатели для прокаленных механоактивированных образцов $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + x\text{ZrO}_2 + \text{CeO}_2$ ($x = 0,9$ и $1,2$). Степень иммобилизации и скорость выщелачивания Се из керамик Ce-ZrSiO_4 определяли согласно ГОСТ 52126-2003 при двух температурных режимах (25 и 90 °C) в течение 3, 14, 28 и 56 суток. Полученные показатели удовлетворяют нормативу для отвержденных отходов плутония согласно ГОСТ Р 50926-96.

- [1] Finch R., Hanchar J. Structure and Chemistry of Zircon and Zircon-group Minerals // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. – 2003. – V. 53. – №1. – P. 1–25.
- [2] Tu H. et al. Phase and Microstructural Evolutions of the $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ System Synthesized by the Sol–Gel Process // Ceramic International. – 2015. – Vol. 41. – P. 8046–8050.
- [3] Головин И.Ю. и др. Композиты на основе оксида циркония и их применение для иммобилизации радиоактивных отходов // Вестник ТГУ. – 2013. – Т. 18. – № 6. – С. 3150–3155.
- [4] Kalinkin A.M., Vinogradov V.Yu. Solid State Synthesis of Ce-Doped Zircon from the Mechanically Activated $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ Mixture // Journal of Nuclear Materials. – 2024. – V. 601. – P. 155350.
- [5] Виноградов В.Ю., Касиков А.Г., Калинин А.М. Получение циркона на основе сырья Кольского полуострова с применением механоактивации // Химическая технология. – 2024. – Т. 25. – № 8. – С. 301-307.

НОВЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ ДЛЯ БЕЛЫХ СВЕТОДИОДНЫХ ИСТОЧНИКОВ СВЕТА НА ОСНОВЕ ФТОРЦИРКОНАТНЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ Eu^{3+} И Er^{3+}

Винокурова В.В.¹, Бреховских М.Н.¹, Моисеева Л.В.², Батыгов С.Х.²

¹Лаборатория высокочистых веществ ИОНХ РАН имени Н.С. Курнакова

²Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН

glushkova44@bk.ru

Люминофорные белые светодиоды являются наиболее перспективными источниками света нового поколения благодаря высокой эффективности, низкому энергопотреблению, длительному сроку службы. Актуальной остается проблема разработки эффективных однофазных люминофоров, излучающих трехполосный (RGB) спектр люминесценции, дающий белый свет с высоким индексом цветопередачи. Такие люминофоры могут быть получены при солегировании комбинацией нескольких РЗИ. Необходимым условием получения эффективного люминофора с требуемым мультиспектрным излучением является наличие эффективного механизма передачи энергии между ионами-активаторами при возбуждении на фиксированной длине волны в синей или УФ области спектра.

Установлено, что в солегированных Er^{3+} и Eu^{3+} фторцирконатных стеклах (ZBLAN) наблюдаются совместные спектры излучения ионов: Er^{3+} на переходах $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ и $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (дублет в зеленой области спектра с максимумами полос при 526/550 нм) и ионов Eu^{3+} на переходах $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ и $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (две полосы в красно-оранжевой области спектра с максимумами при 615 и 590 нм, соответственно) (рис. 1). Изменение концентрации легирующих ионов приводит к изменению соотношений интенсивностей зеленой и красной составляющих в спектре люминесценции стекла.

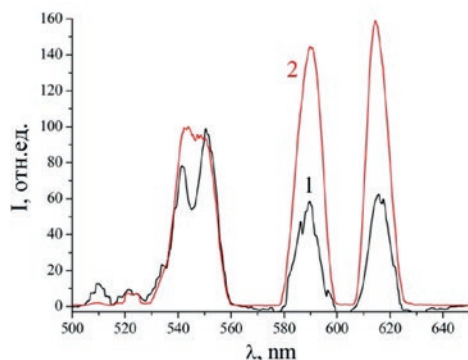


Рис. 1. Спектры люминесценции при $\lambda_{\text{ex}} = 365$ нм стекол состава $58\text{ZrF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$, легированных: 1 - $1\text{ErF}_3 + 2\text{EuF}_3$; 2 - $0.3\text{ErF}_3 + 2\text{EuF}_3$

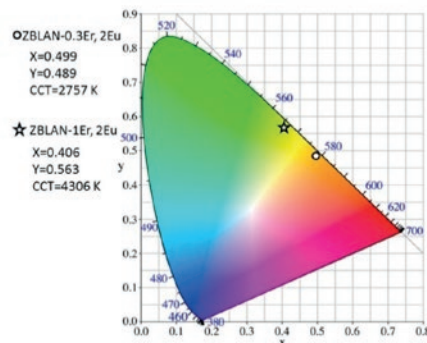


Рис. 2. CIE хроматическая диаграмма люминофора на основе стекол ZBLAN, легированных 2EuF_3 и ErF_3 в концентрации 0,3 (отмечен точкой) и 1 мол.% (отмечен звездочкой).

Расчетные координаты цветности CIE1931 (x, y) для спектров излучения варьируются от (x=0,406; y=0,563) для стекла $58\text{ZrF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF} + 1\text{ErF}_3 + 2\text{EuF}_3$ до (x=0,499; y=0,489) для стекла $58\text{ZrF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF} + 0.3\text{ErF}_3 + 2\text{EuF}_3$ (рис. 2). Использование люминофоров, имеющих разные соотношения интенсивностей красной и зеленой полос люминесценции, в сочетании с синим светодиодом, потенциально дает возможность варьировать в широком диапазоне цветовые характеристики результирующего источника белого света.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ ЦИРКОНАТОВ РЗЭ

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

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

В настоящее время острой проблемой является разработка новых коррозионностойких и термобарьерных материалов для отечественных газотурбинных установок и двигателей для энергетики и авиации [1]. Основным защитным материалом на протяжении последних десятилетий является стабилизированный иттрием диоксид циркония (YSZ), который однако имеет верхний температурный предел эксплуатации 1200°C [2-4]. Перспективными материалами, способных повысить рабочие температуры, являются многокомпонентные оксиды на основе цирконатов РЗЭ.

Целью настоящей работы явились синтез образцов, измерение высокотемпературной теплоемкости, температуропроводности и теплоемкости цирконатов состава $\text{LaGdZr}_2\text{O}_7$, $(\text{LaSmGd})_{2/3}\text{Zr}_2\text{O}_7$, $(\text{LaSmGdY})_{1/2}\text{Zr}_2\text{O}_7$, $(\text{LaNdSmGdY})_{2/5}\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Синтезированные однофазные образцы многокомпонентных цирконатов РЗЭ идентифицировали РФА (рис. 1) и РЭМ.

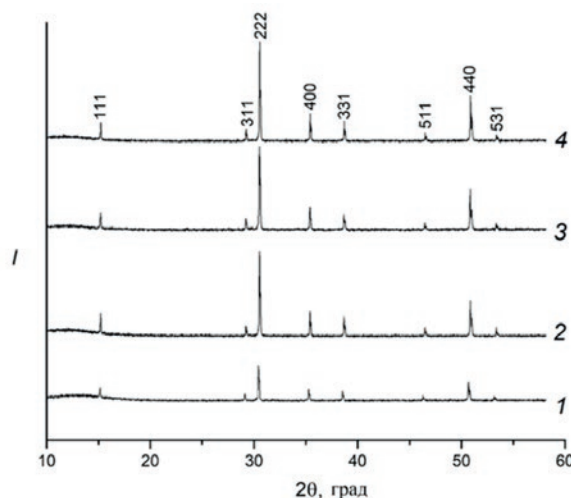


Рис. 1. Дифрактограммы отожженных образцов: 1- $\text{LaGdZr}_2\text{O}_7$, 2- $(\text{LaSmGd})_{2/3}\text{Zr}_2\text{O}_7$, 3- $(\text{LaSmGdY})_{1/2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ и 4- $(\text{LaNdSmGdY})_{2/5}\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Получены данные высокотемпературных теплоемкостей в области 300-1800 К и температуропроводностей в интервале 300-1300 К. Выполнены расчеты теплопроводностей образцов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-73-10011

- [1] Clarke D. R., Phillpot S. R. // Mater. Today. 2005. V. 8. P. 22.
- [2] Padture N. P. // Science. 2002. V. 296. P. 280.
- [3] R. Vassen, et al. // J. Am. Ceram. Soc., 2000. V. 83 P. 2023.
- [4] D. Poerschke, et al. // Ann. Rev. Mater. Res. 2017. V. 47 P. 297.

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ТИПА «TOP-DOWN» ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФОСФАТОВ

Гладких Е.О., Пермьякова И.А., Кузнецова Ю.В.

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия
shirinkinaevgeniya@gmail.com

При получении неорганических наноструктурированных материалов в противоположность подходу «bottom-up» может быть применен подход «top-down», включающий преобразование исходного материала, не обладающего наноструктурой, с одновременным удалением продуктов преобразования в газовую фазу.

В работе получены наноструктурированные материалы путем термической деволатилизации из кристаллогидратов фосфатов магния разных методик приготовления.

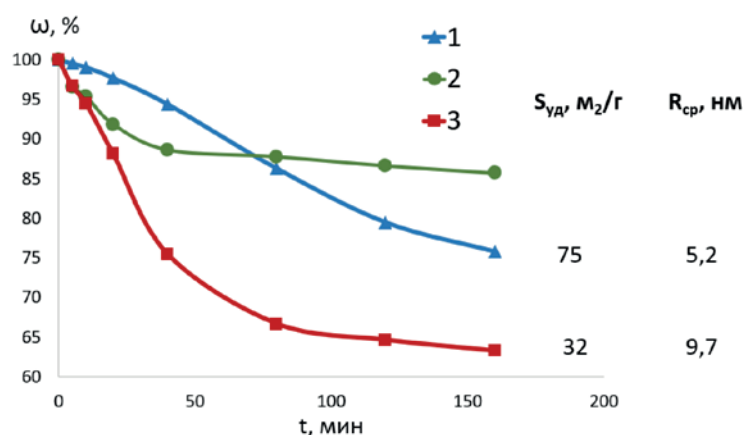


Рис. 1. Потеря массы соединений ($\omega, \%$) при термической деволатилизации и свойства продуктов; фосфаты магния: 1 – по прямому осаждению, 2 – по [1], 3 – по [2], t – время обработки, мин; $S_{уд}$ – удельная площадь поверхности, $м^2/г$; $R_{ср}$ – средний радиус пор, нм.

Продукты, получаемые с применением метода термической деволатилизации, обладают наноструктурой (радиус пор 5-10 нм). Характеристики структуры можно варьировать за счет состава исходного материала, полученного с использованием различных методик приготовления. Предметом дальнейших исследований является возможность применения других исходных соединений для получения неорганических наноструктурированных материалов.

[1] Долганов А. В. и др. Синтез и сорбционные свойства наноразмерного фосфата магния по отношению к ионам меди (II) [Электронный ресурс] // Огарев-online. – 2016. – №19. – Режим доступа: <https://journal.mrsu.ru/arts/sintez-i-sorbcionnye-svoystva-nanorazmernogo-fosfata-magniya-po-otnosheniyu-k-ionam-medi-ii>

[2] Кузнецова Ю.В., Вольхин В.В., Пермьякова И.А. Регенерация азота и фосфора при переработке водных отходов производства путем осаждения струвита с использованием в качестве реагента активного промежуточного продукта // Журнал прикладной химии. – 2022. – Т.95. - № 4. – С. 531-544.

СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ БИОРЕЗОРБИРУЕМЫХ КОМПОЗИТОВ С ДИСПЕРСНОЙ ФАЗОЙ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ КОСТНОЙ ТКАНИ

Голубчиков Д.О.^{1,2}, Евдокимов П.В.^{1,2}, Путляев В.И.^{1,2}

¹ Факультет наук о материалах, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
golubchikovdo@my.msu.ru

Разработка материалов нового поколения для восстановления поврежденной костной ткани основана на использовании регенеративного подхода – включения материала (скаффолда) в естественный процесс костного ремоделирования вплоть до полного восстановления. При этом, ключевым фактором оценки функциональной активности биodeградируемых композитных материалов будет являться не только скорость резорбции и замещения на нативные ткани, но и остеокондуктивность, способствующая прорастанию новообразованной костной ткани и васкуляризации.

В рамках доклада будет представлен новый трехстадийный метод формирования трехмерных скаффолдов на основе термопластичных полимеров (поликапролактон) с узким температурным рабочим окном (температурный диапазон между температурой размягчения и деструкции). В качестве фосфатной дисперсной фазы был предложен стабилизированный аморфный фосфат кальция (АФК), более растворимый в сравнении с традиционно используемыми гидроксиапатитом и трикальцийфосфатом. Проблема стабилизации аморфного фосфата легла в основу еще одной стадии работы, посвященной исследованию зависимости индукционного периода кристаллизации АФК от устойчивости комплекса с Ca^{2+} для выбранного анионного ингибитора кристаллизации в гидроксиапатит.

Помимо оптимизации состава разработанного композита было исследовано влияние модификации композита в кислотной и щелочной средах, а также сделан вывод о потенциальных механизмах модификации поверхности. Было исследовано изменение жесткости, которая является ключевым фактором, определяющим эффективность остеогенной дифференцировки мезенхимальных стволовых клеток (МСК), а также шероховатости поверхности, регулирующей количество адгезионных сайтов для клеток.

Для данного состава композитных материалов (поликапролактон-аморфный фосфат кальция) впервые была произведена оценка биосовместимости на основе экстракционного и контактного теста на цитотоксичность. Было определено отсутствие негативного влияния модифицированной дисперсной фазы АФК на метаболическую активность МСК и повышенная адгезия клеток на поверхности композита.

Таким образом, в данной работе представлены новые подходы к созданию персонализированных скаффолдов на основе нового поколения пористых композитных материалов, содержащих фосфаты кальция в качестве дисперсной фазы, для стимуляции остеогенеза за счет модификации поверхности и повышенной растворимости фосфатного компонента.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 23-79-10103.

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДОПИРОВАННОГО НИКЕЛЕМ V_2O_5

Горобцов Ф.Ю.¹, Рахимова З.И.^{1,2}, Фисенко Н.А.¹, Симоненко Т.Л.¹,
Симоненко Н.П.¹, Симоненко Е.П.¹

¹Лаборатория физикохимии керамических материалов, ИОНХ РАН, Москва, Россия

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

phigoros@gmail.com

Электрохромные материалы являются крайне перспективными для использования в различных «умных» устройствах, благодаря способности менять прозрачность в видимом, УФ- и ИК-диапазонах электромагнитного излучения. Примером устройств, в которых они находят применение, являются «умные» окна, которые позволяют регулировать обмен теплом между зданием и окружающей средой. Наиболее востребованными материалами для таких устройств являются оксиды переходных металлов, среди которых выделяется V_2O_5 , способный окрашиваться как на катоде, так и на аноде. NiO также является перспективным анодным электрохромным материалом, обладающим высокой эффективностью окрашивания. Допирование V_2O_5 никелем способно улучшить функциональные свойства материала, а использование золь-гель технологии способствовать формированию анизотропных наноструктур, особенно при использовании гидротермальной обработки [1,2]. Таким образом, целью данной работы являлось изучение процесса золь-гель синтеза оксида V_2O_5 , допированного Ni, и электрохромных свойств пленок на его основе.

В первую очередь были изучены процессы получения алкоксоацетилацетонатных комплексов ванадия и никеля, затем – их гидролиза и поликонденсации. Сформированные дисперсные системы далее подвергались гидротермальной обработке. Выделенные порошки оксида ванадия с различным содержанием никеля затем были изучены с помощью комплекса физико-химических методов анализа (РФА, РЭМ, ИК), после чего выполнялось формирование пленок соответствующего состава с использованием аддитивных технологий; также пленки наносились для сравнения из истинных растворов прекурсоров методом окунания подложки. После термообработки изучались электрохромные свойства полученных покрытий.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-01249,
<https://rscf.ru/project/23-73-01249/>.

[1] Simonenko T.L., Bocharova V.A., Gorobtsov Ph.Yu., Simonenko N.P., Muradova A.G., Simonenko E.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. “Formation of Hierarchical NiO Coatings on the Surface of Al_2O_3 Substrates under Hydrothermal Conditions”, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2020, V. 65, № 9, pp.1661-1667, DOI: 10.1134/S0036023620090193,

[2] Gorobtsov P.Y., Mokrushin A.S., Simonenko T.L., Simonenko N.P., Simonenko E.P., Kuznetsov N.T. “Microextrusion Printing of Hierarchically Structured Thick V_2O_5 Film with Independent from Humidity Sensing Response to Benzene”, *Materials*, 2021, V. 66, № 9, pp. 1416-1424, DOI: 10.1134/S0036023621090138.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КРЕМНИЙОКСИУГЛЕРОДНОГО КОМПОЗИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКСИДОМ ТИТАНА

[Гришин И.С.](#)¹, Смирнов Н.Н.¹, Яшкова Д.Н.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
grish.in.03.97@gmail.com

В последнее время интерес исследователей вызывают материалы на основе оксикарбидов кремния (SiOC), которые обладают особой сетевой архитектурой. Она обеспечивает высокую механическую прочность, термическую и химическую устойчивость. Кроме того, оксикарбиды кремния, а также композиты на их основе, могут обладать достаточно развитой пористой структурой [1].

Пористые кремнийоксиуглеродные композиты обладают широким спектром возможных применений. В литературе отмечаются их собственные каталитические свойства, однако роль носителя каталитически активных компонентов считается более перспективной. Примером может служить использование SiOC в качестве носителя TiO_2 – одного из наиболее исследованных фотокатализаторов, применяемых для очистки от органических соединений. Установлено, что интеркалирование частиц TiO_2 в матрицу SiOC приводит к существенной интенсификации фотокаталитической очистки от метиленового голубого. Тем не менее, для обеспечения высокой эффективности очистки материал должен с одной стороны обладать высокоразвитой пористой структурой, с другой – равномерным распределением частиц TiO_2 [2].

Цель данной работы заключалась в исследовании процесса синтеза кремнийоксиуглеродного композита, модифицированного оксидом титана, с применением механохимического подхода. В качестве сырья использовали гранулированный активированный уголь (АУ) марки БАУ-А, белую сажу (БС) марки БС-120, а также оксид титана х.ч. На первом этапе синтеза проводили растворение TiO_2 в концентрированной серной кислоте. Затем осаждали оксид титана на поверхности АУ при pH 3, добавляя раствор NaOH. После этого полученный TiO_2 /АУ смешивали с БС и проводили механическую обработку в течение 15 мин в ролико-кольцевой вибромельнице. Образцы на всех стадиях синтеза исследовали с применением методов рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, а также низкотемпературной адсорбции азота.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004).

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ.

[1] Lu K. Porous and high surface area silicon oxycarbide-based materials – a review / Materials Science and Engineering: Reports. – 2015. – Vol. 97. – P. 23-49.

[2] Wasan Awin E., Lale A., Kumar K., et al. Novel precursor-derived meso-/macroporous TiO_2 /SiOC nanocomposites with highly stable anatase nanophase providing visible light photocatalytic activity and superior adsorption of organic dyes / Materials. – 2018. – Vol. 11. – №. 3. – P. 362.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕКСААЛЮМИНАТА МАГНИЙ-САМАРИЙ

Гуськов А.В., Гагарин П.Г.

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

Создание материалов, используемых в условиях воздействия высокой температуры и химически активных веществ требует получения новых материалов с улучшенными свойствами. Гексаалюминаты РЗЭ со структурой магнетоплюмбита характеризуются уникальным сочетанием термических и механических свойств перспективны при создании термобарьерных материалов [1].

Исследованный самарий-магний гексаалюминат синтезирован золь-гель методом с последующим поэтапным прокаливанием при 1800 К в течение 4 часов [2]. Образец охарактеризован с помощью рентгенофазового анализа (D8 Advance, Bruker) и сканирующей электронной микроскопии (Tescan Amber) с использованием EDX-анализа. Термическое поведение гексаалюмината Sm-Mg изучали с помощью DSC 404F1 Pegasus (Netzsch) до температуры 1800 К. Теплоемкость измеряли методами релаксационной (PPMS-9, Quantum Design), адиабатической (БКТ-3 с Аксамит-9, ИП Малышев) и ДСК (DSC 404 F1 Pegasus, Netzsch). Математическая обработка данных по теплоемкости выполнена с использованием программного комплекса CpFit [3].

Измерение теплоемкости образца гексаалюмината выполнено в интервале температур 2-1800 К. В области самых низких температур (<10 К) происходит магнитное превращение, которое увеличивает энтропию на величину $\sim R \ln 2$. Структурных аномалий теплоемкости во всем температурном диапазоне не найдено. Полученные данные сглажены и использованы для вычисления термодинамических функций (энтропии, изменения энтальпии и приведенной энергии Гиббса) в изученном диапазоне. Аномалий теплоемкости, связанных со структурными фазовыми переходами, не обнаружено.

Теплоемкость изученного гексаалюмината состава $\text{SmMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ в области высоких температур описана уравнением Майера-Келли, $C_p(298-1800 \text{ К, Дж моль}^{-1}\text{К}^{-1}) = 733.403 + 0.0919993T - 21181460/T^2$, $R^2=0.9998$.

**Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда
РНФ №23-13-00051-21-00-00001 с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.**

1. A. Pakseresht, K.K.A. Mosas (Eds.), Ceramic Coatings for High-Temperature Environments. From Thermal Barrier to Environmental Barrier Applications. // Springer Nature Switzerland AG, 2024.
2. П.Г. Гагарин, А.В. Гуськов, В.Н. Гуськов и др. Синтез и высокотемпературная теплоемкость гексаалюминатов состава $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ и $\text{SmMgAl}_{11}\text{O}_{19}$. // Журн. неорган. химии, 2023, т. 68, № 11, с. 1607–1613.
3. Voskov A.L., Kutsenok I.B., Voronin G.F. CpFit program for approximation of heat capacities and enthalpies by Einstein-Planck functions sum // Calphad, 2018, V. 16, P. 50-61.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИОНОВ КОБАЛЬТА НА МАГНИТНЫЕ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ШПИНЕЛИ $\text{Ga}_{0.67}\text{Cr}_2\text{S}_4$

Денищенко А.Д.^{1,2}, Бушева Е.В.³, Шабунина Г.Г.³, Васильев П.Н.¹, Ефимов Н.Н.¹

¹Лаборатория Координационных соединений ИОНХ РАН

²Университет науки и технологий МИСИС, 119049, Москва

³Центр твердофазных магнитных материалов ИОНХ РАН
artem.denishenko@yandex.ru

Интерес к исследованию хромхалькогенидных шпинелей (ACr_2S_4 , $\text{A} = \text{Me}^{2+}$) связан с широким спектром нетривиальных физических свойств данного класса соединений, а также наличием кандидатов для материалов квантовой электроники. Среди данного класса соединений встречаются мультиферроики [1], соединения со спиральным магнетизмом [2], орбитальным упорядочением [3], с переходом в спин-стекольные состояния [4] и др. Среди хромхалькогенидных шпинелей $\text{Ga}_{0.67}\text{Cr}_2\text{S}_4$ выделяется среди других представителей класса тем, что в одной из катионных подрешеток возможно происходит упорядочение между Ga и пустотами, что порождает сверхструктуру в подрешетке и приводит к изменению симметрии с $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ к $\text{F}\bar{4}3\text{m}$ [5].

Твердые растворы $\text{Ga}_{(0.67-0.67x)}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0-0.3$) были получены методом твердофазных реакций в несколько стадий отжига. Проведен рентгенофазовый анализ, установлены параметры решетки в исследуемом интервале концентраций. Определено, что симметрия исследуемых соединений $\text{F}\bar{4}3\text{m}$. Выявлено, что в $\text{Ga}_{(0.67-0.67x)}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ при $x = 0-0.3$ наблюдается область непрерывных твердых растворов.

Были проведены прецизионные исследования магнитного поведения с целью выявления магнитных фазовых переходов в постоянных и переменных магнитных полях. По результатам прецизионных измерений магнитных свойств установлено, что замещение Ga на Co приводит к увеличению коэрцитивной силы (H_c) и остаточной намагниченности (M_R). Установлено, что все исследованные составы переходят из парамагнитной фазы в антиферромагнитную фазу с ферро- и ферримагнитными кластерами.

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ИОНХ РАН.

- [1] J. Bertinshaw, C. Ulrich, A. Günther, F. et al., FeCr_2S_4 in magnetic fields: possible evidence for a multiferroic ground state, *Sci Rep* 4 (2014) 6079.
- [2] A.S. Cameron, Y.V. Tymoshenko, P.Y. Portnichenko et al., Magnetic phase diagram of the helimagnetic spinel compound ZnCr_2Se_4 revisited by small-angle neutron scattering, *J. Phys.: Condens. Matter* 28 (2016) 146001.
- [3] R. Fichtl, V. Tsurkan, P. Lunkenheimer, J. et al., Orbital Freezing and Orbital Glass State in FeCr_2S_4 , *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005) 027601.
- [4] T.G. Aminov, E.V. Busheva, G.G. Shabunina, N.N. Efimov, Paramagnetism of $\text{Fe}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ Solid Solutions, *Inorg Mater* 56 (2020) 993–999.
- [5] I. Nakatani, Crystallographic and magnetic studies of cation-deficient spinels $\text{M}_{2/3+x}\text{Cr}_{2-x}\text{S}_4$ ($\text{M} = \text{Al}; \text{Ga}; \text{In}$), *Journal of Solid State Chemistry* 35 (1980) 50–58.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ AACVD СИНТЕЗА НА МИКРОСТРУКТУРУ И ХЕМОСЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЁНОК ZnO

Дмитриева С.А.^{1,2}, Мокрушин А.С.², Симоненко Н.П.², Симоненко Е.П.²

¹Институт материалов современной энергетики и нанотехнологии РХТУ

²Лаборатория физикохимии керамических материалов ИОНХ РАН

dmitrievasa-3@yandex.ru

Оксид цинка (ZnO) – полупроводник n-типа с шириной запрещённой зоны 3.37 эВ. Высокая подвижность носителей заряда, химическая и термическая стабильность делают возможным применение ZnO в газовой сенсорике. Одним из методов получения тонких плёнок ZnO является аэрозольное осаждение из газовой фазы (AACVD), основанное на использовании аэрозоля.

В данной работе методом AACVD получены тонкие наноструктурированные пленки ZnO с использованием в качестве прекурсора раствора ацетилацетоната цинка в метаноле при различных температурах (350–500°C с шагом 25°C).

При увеличении температуры синтеза наблюдаются существенные изменения в микроструктуре и дисперсности покрытий. В результате анализа морфологии высокодисперсных частиц ZnO для дальнейшего изучения хемосенсорных свойств в качестве оптимальной температуры реактора выбрано значение 400°C (Z400). Образец Z400 имеют гексагональную кристаллическую структуру типа вюрцита и хорошую сплошность покрытия. Наночастицы имеют эллипсоидную форму с латеральным размером 69 ± 22 нм на Al_2O_3 и 117 ± 30 нм на Si/SiO_2 (рис. 1).

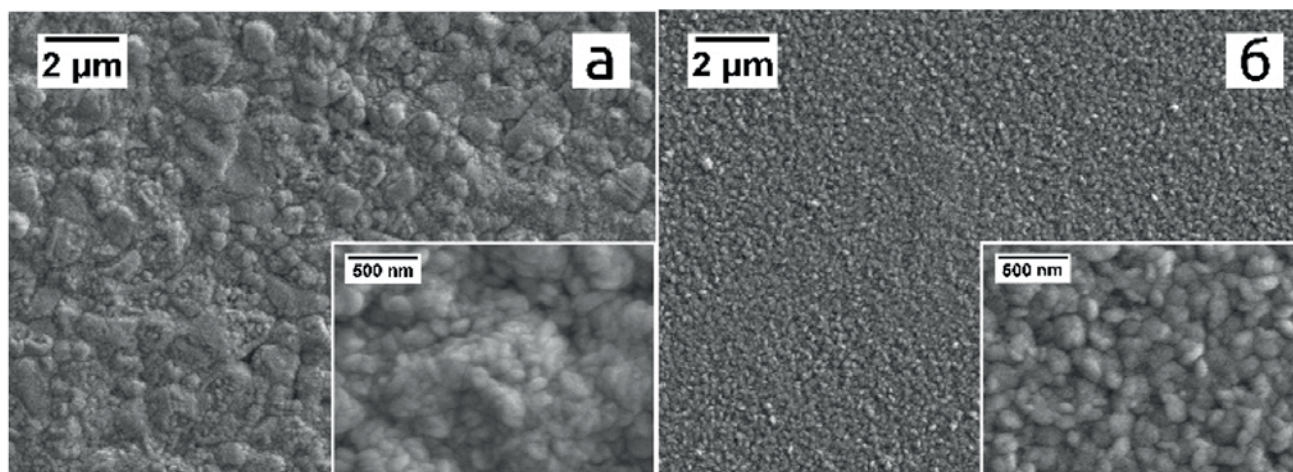


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии пленок ZnO, полученных при температуре 400 °C, на различных подложках: (а) – на Al_2O_3 , (б) – на Si/SiO_2

Образец Z400 протестирован в качестве газочувствительного материала в составе хеморезистивного датчика. Пленка ZnO показала высокий отклик на 4-100 ppm ацетона при 350°C (отклик $R_{\text{air}}/R_{\text{Ac}}$ равен 7–57.9).

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН)

СИНТЕЗ АНИЗОТРОПНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ОКСИДА И ГИДРОКСИДА НИКЕЛЯ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Дудорова Д.А.^{1,2}, Симоненко Т.Л.¹, Горобцов Ф.Ю.¹,
Симоненко Н.П.¹, Симоненко Е.П.¹

¹Лаборатория физикохимии керамических материалов ИОНХ РАН, Москва, Россия

²Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
Долгопрудный, Россия
dudorowa.darya@yandex.ru

В связи с возрастающим спросом на компактные, экологичные и высокоэффективные устройства накопления энергии суперконденсаторы стали одним из важнейших направлений исследований в области альтернативной энергетики. Их востребованность обусловлена высокой удельной мощностью, скоростью заряда-разряда и рабочим ресурсом. Выделяют двойнослойные суперконденсаторы, где энергия накапливается за счёт адсорбции ионов на поверхности электрода, и псевдоконденсаторы, функционирующие благодаря обратимым фарадеевским реакциям на границе электрод-электролит, что даёт возможность достигать повышенных значений ёмкости. Среди материалов электродов псевдоконденсаторов особый интерес вызывают гидроксиды и оксид никеля, сочетающие коммерческую доступность с выдающимися электрохимическими характеристиками. Так, их теоретическая ёмкость составляет 2082 Ф/г [1] и 3750 Ф/г [2], соответственно. Кроме того, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и NiO демонстрируют эффективный перенос электронов, сохраняя стабильность даже при многократных циклах заряда-разряда в широком температурном диапазоне. Среди широкого разнообразия методов синтеза указанных материалов химическое осаждение и гидротермальный метод являются одними из наиболее востребованных, так как позволяют контролировать особенности кристаллической структуры, степень самоорганизации и, как следствие, функциональные характеристики целевых наноматериалов на этапе синтеза [3]. В ходе исследования был изучен процесс синтеза нанопорошков гидроксида и оксида никеля методами программируемого химического осаждения в сочетании с гидротермальной обработкой. С применением синхронного термического анализа, ИК- и КР-спектроскопии, а также рентгенофазового анализа были определены наборы функциональных групп в составе материалов, особенности кристаллической структуры гидроксидов никеля, синтезированных с использованием сульфата и нитрата никеля, соответственно. Микроструктурные характеристики порошков исследованы с помощью растровой и просвечивающей электронной микроскопии. После чего на основе полученных нанопорошков, были сформированы устойчивые дисперсные системы с добавлением углеродного и полимерного компонентов, которые далее наносили на подложку из пеноникеля. С целью оценки потенциала применения полученных композитных наноматериалов в качестве электродов суперконденсаторов использовали методы циклической вольтамперометрии, гальваностатического заряда-разряда и импедансной спектроскопии.

[1] Moonoswamy K.R., Es-Souni M. Towards High Capacitive Performance of Chemically Deposited $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ Nanolamellae Electrode Films //Micromachines. – 2023. – V. 14. – P. 1644.

[2] Simonenko T. L. et al. Hydrothermal Synthesis of a Cellular NiO Film on Carbon Paper as a Promising Way to Obtain a Hierarchically Organized Electrode for a Flexible Supercapacitor //Materials. – 2023. – V. 16. – P. 5208.

[3] Simonenko T. L. et al. Synthesis of Two-Dimensional NiO Nanostructures by a Combination of Programmable Chemical Deposition and Hydrothermal Treatment //Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2023. – V. 68. – P. 1865-1874.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ГИДРАКСИЛАМИНА НА НЕБЛАГОРОДНЫЕ И ДРАГОЦЕННЫЕ МЕТАЛЛЫ

Зайцев Д.Д.¹, Борягина И.В.²

¹Российский Технологический Университет - МИРЭА, Москва

²Россия, АО НПК «Суперметалл» имени Е.И.Рытвина
dimazajcev864@gmail.com

В настоящее время в испытательной лаборатории НПК «Суперметалл» разрабатывается методика спектрофотометрического определения массовой доли родия в диапазоне от 10,00 до 40,00 масс. % в материалах, содержащих Pt, Pd и Rh. За основу методики взят существующий ГОСТ 12556.1-82 [1]. Основа метода заключается в сравнении оптических плотностей окрашенного комплексного хлорида родия в солянокислом растворе в присутствии солянокислого гидроксилamina. Раствор сравнения готовится из растворов родия, платины и палладия с учетом предварительно установленного другим методом содержания палладия в образце. Методика позволит быстро и с необходимой точностью определить содержание родия в таких объектах.

Сотрудниками испытательной лаборатории было принято решение изучить влияние солянокислого гидраксиламина в анализируемых растворах. Были проведены исследования ЭСП растворов, содержащих металлы платиновой группы (рис.1). Также были изучены ЭСП растворов, содержащие неблагородные металлы, такие как Cr, Cu, Fe, Ni.

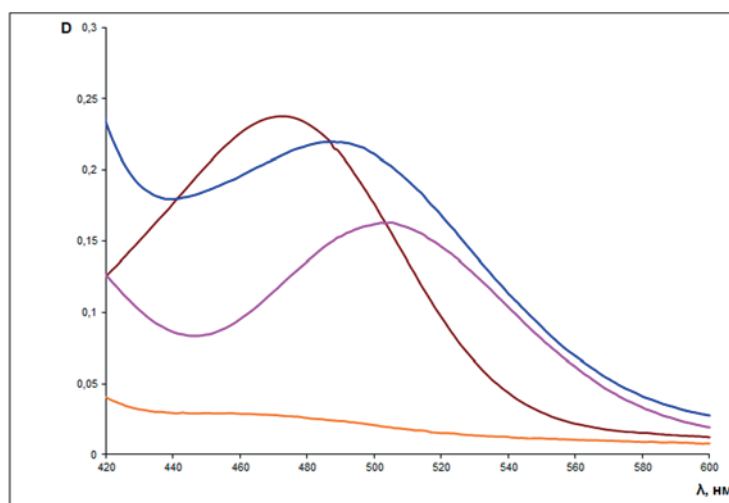


Рис. 1. Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов МПГ в HCl с гидраксиламином солянокислым, $V_k=25\text{мл}$, $\tau_{\text{нагрев}}=60\text{ мин}$, $t_{\text{нагрев}}=70\text{C}$, $\tau_{\text{выдержки после охлаждения}}=120\text{ мин.}$: 1- раствор, содержащий 4000 мкг Pt, 2000 мкг Rh и 667 мкг Pd; 2- раствор, содержащий 2000мкг Rh; 3- раствор, содержащий 667 мкг Pd; 4- содержащий 4000 мкг Pt.

[1] ГОСТ 12556.1-82, Сплавы платино-родиевые. Метод определения родия/Издательство стандартов, 1982, 6 с.

МЕТОДИКА СИНТЕЗА ЛЮМИНОФОРА $\text{KGd}_2\text{F}_7:\text{Eu}(5\%)$

[Захарова А.С.](#)^{1,2}

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва

²Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва

Anyazakharova2606@mail.ru

В последние десятилетия опубликовано большое количество работ, посвящённых исследованию материалов на основе систем KF-RF_3 ($\text{R}=\text{La-Lu}$) [1]. Однако, получение порошков твердых растворов в системе KF-GdF_3 , в особенности в ходе низкотемпературного синтеза, малоизучено. В статье [2] описано получение антистоксового люминофора $\text{KGd}_2\text{F}_7:\text{Yb,Er}$ методом соосаждения из водных растворов. KGd_2F_7 ($\text{K}_{0,33}\text{Gd}_{0,67}\text{F}_{2,33}$) обладает кубической кристаллической решеткой после синтеза и до температур 500 °С. После термообработки (600°С, 4 ч) наблюдается смена кристаллической решетки на тетрагональную вследствие упорядочения структуры по правилу ступеней Оствальда.

Целью данной работы являлся синтез твёрдого раствора $\text{KGd}_2\text{F}_7:\text{Eu}(5 \text{ мол.}\%)$ для изучения процессов упорядочения кристаллической структуры посредством добавления в матрицу люминесцентной метки европия.

Синтез люминофора проводили методом соосаждения из водных растворов. В один полипропиленовый реактор добавляли $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5,51\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4,83\text{H}_2\text{O}$ и 210 мл бидистиллированной воды до моляльной концентрации 0,08М до полного растворения компонентов. Во втором полипропиленовом реакторе растворяли $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 70 мл бидистиллированной воды до концентрации (16,4М). Реактив использовали с 25% избытком в сравнении со стехиометрией. Водный раствор фторида калия покапельно добавляли в водный раствор нитратов РЗЭ с последующим интенсивным перемешиванием суспензии на магнитной мешалке в течение 2 часов. Затем маточный раствор декантировали, осадок промывали смесью (вода/изопропиловый спирт в соотношении 10% к 90%), далее сушили при температуре 45°С и подвергали термообработке при 500°С (4 ч) или при 620°С (2 ч).

Полученные образцы были охарактеризованы набором физико-химических и спектрально-люминесцентных методов. В результате были выявлены изменения кристаллической структуры вещества как по рентгенофазовому, так и спектральному анализу, что свидетельствует об изменении локальной симметрии иона европия в люминофоре $\text{KGd}_2\text{F}_7:\text{Eu}(5\%)$.

[1] Fedorov P.P. Systems of alkali and rare-earth metal fluorides – *Russian J. Inorg. Chem.*, 1999, V. 44, №11, P.1703-1727.

[2] Zakharova A.S., Kuznetsov S.V., Alexandrov A.A., Pominova D.V., Voronov V.V., Fedorov P.P., Ivanov V.K. Highly dispersed anti-Stokes phosphors based on $\text{KGd}_2\text{F}_7:\text{Yb,Er}$ single-phase solid solutions – *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2024, V.15, P. 702-709.

СИНТЕЗ КВАЗИДВУМЕРНЫХ НАНОСТРУКТУР MoS₂ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ И ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЁНОК НА ИХ ОСНОВЕ

**Землянухин А.А.^{1,2}, Симоненко Т.Л.¹, Горобцов Ф.Ю.¹,
Симоненко Н.П.¹, Симоненко Е.П.¹**

¹Лаборатория физикохимии керамических материалов ИОНХ РАН

²РХТУ им. Д. И. Менделеева
zemlini2805@yandex.ru

На сегодняшний день слоистые квазидвумерные наноматериалы находят широкое применение в области создания современных накопителей энергии. Дисульфид молибдена является ярким представителем подобных материалов, перспективным в качестве компонента электродов современных суперконденсаторов. С целью достижения оптимальных значений функциональных свойств (удельной ёмкости, циклической стабильности, плотности мощности и энергии) для указанных устройств необходимо тонко контролировать фазовый состав и микроструктурные особенности получаемых наноструктур. Среди значительного разнообразия методов синтеза MoS₂ гидротермальный синтез привлекает особое внимание, так как позволяет формировать различные типы наноматериалов, а также задавать требуемую кристаллическую структуру и степень микроструктурной самоорганизации целевого продукта за счёт варьирования параметров синтеза [1]. Создание планарных электродных материалов на основе MoS₂ также требует эффективного подхода к деламминации исходных слоистых материалов при формировании одно- или малослойных наноструктур для получения устойчивых дисперсных систем на их основе, подходящих в качестве компонентов функциональных чернил для нанесения покрытий дисульфида молибдена с помощью метода вращения подложки [2]. Таким образом, целью данной работы являлось изучение условий гидротермального синтеза на кристаллическую структуру, морфологию и характер самоорганизации нанопорошков дисульфида. Длительность гидротермальной обработки реакционных систем с различной концентрацией катионов молибдена (0,05-0,4 моль/л) варьировалась от 2 до 6 часов. Далее образец, сочетающий оптимальное соотношение микроструктурных особенностей и производительности методики синтеза, был выбран для отработки методики жидкофазной деламминации (с использованием диметилсульфоксида) при получении устойчивой дисперсной системы в среде н-пропанола. Микроструктура плёнки MoS₂, полученной на основе указанной системы с помощью метода вращения подложки на поверхности стекла изучена с помощью растровой электронной и атомно-силовой микроскопии. Анализ поверхности плёнки методом Кельвин-зондовой силовой микроскопии позволит установить, что материал обладает высокой электропроводностью, а также было рассчитано значение работы выхода электрона с поверхности плёнки.

[1] Simonenko T. L., Simonenko N. P., Zemlyanukhin A. A., et al. Hierarchially Organized MoS₂ Films as Promising Electrodes for Flexible Supercapacitors. Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2023. **68**, 1875-1886.

[2] Simonenko T. L., Simonenko N. P., Zemlyanukhin A. A., et al. Hydrothermal Synthesis of Hierarchically Organized MoS₂ and Formation of Films Based on It Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2024. **69**, 2087-2098.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МАГНИТНОЙ ФАЗЫ НА СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ

Ибрагимова В.Р.^{1,2}, Иони Ю.В.^{1,3}, Кудряшов М.Ю.³, Ефремова Е.И.³

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

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, ФНМ, Москва, Россия

³МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

vika.ibragimova.2002@bk.ru

За последние годы исследования, посвященные изучению структуры и свойств различных углеродных материалов, приобрели все большую актуальность и значимость в области материаловедения [1]. Благодаря высокой удельной площади поверхности данные материалы могут быть использованы в качестве основы для создания высокоэффективных сорбентов. Наличие разнообразных активных центров, таких как кислородсодержащие функциональные группы, делает модификацию поверхности углеродных структур перспективным направлением для улучшения их адсорбционных свойств.

Одним из наиболее значимых вопросов для сорбционных материалов является их способность к рециклу. Допирование углеродных материалов магнитными частицами способно решить обозначенную проблему. Полученные сорбенты будут легко извлекаться из раствора, с использованием приложенного магнитного поля, и использоваться повторно [2].

В данной работе проведен процесс модификации поверхности оксида графена наночастицами магнетита (Fe_3O_4) с использованием метода соосаждения. Полученные образцы с различным содержанием магнитной фазы (25-50%) были исследованы комплексом методов физико-химического анализа и апробированы в модельных сорбционных экспериментах по извлечению красителя метиленового голубого (МГ).

Согласно результатам сорбционных опытов, отмечен вклад содержания фазы магнетита на поглощение красителя. С ростом содержания магнитных частиц, наблюдается увеличение максимальной емкости сорбента. Таким образом, полученные данные подтверждают возможность проведения поверхностной модификации оксида графена, а также о проявлении у сорбционных материалов зависимости «максимальная сорбционная емкость-содержания магнетита».

[1] Li J., Yin D., Qin Y. Carbon materials: structures, properties, synthesis and applications //Manufacturing Review. – 2023. – V. 10. – P. 13.

[2] Feng Y., Su X., Chen Y., Liu Y., Zhao X., Lu C., Ma Y., Lu G., Ma M. Research progress of graphene oxide-based magnetic composites in adsorption and photocatalytic degradation of pollutants: A review //Materials Research Bulletin. – 2023. – V. 162. –112207.

СЛОИСТЫЕ ДВОЙНЫЕ ГИДРОКСИДЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ U(VI)

Иванов Н.П.¹, Тригуб А.Л.², Папынов Е.К.¹

¹Дальневосточный федеральный университет

²НИЦ «Курчатовский институт»

ivanov.np@dvfu.ru

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ), в особенности Zn-Al-СДГ, Co-Al-СДГ и Ni-Al-СДГ предложены мировым научным сообществом в качестве высокоэффективных сорбентов для селективного извлечения радионуклидов урана, в том числе и из жидких сред с высоким содержанием мешающих ионов. В рамках данной работы проведено фундаментальное сравнительное исследование механизмов адсорбции на данных материалах с применением спектроскопии поглощения рентгеновского излучения на источнике синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов», а также сравнительное изучение сорбционных характеристик емкости и селективности СДГ различных переходных металлов (Ni, Co и Zn).

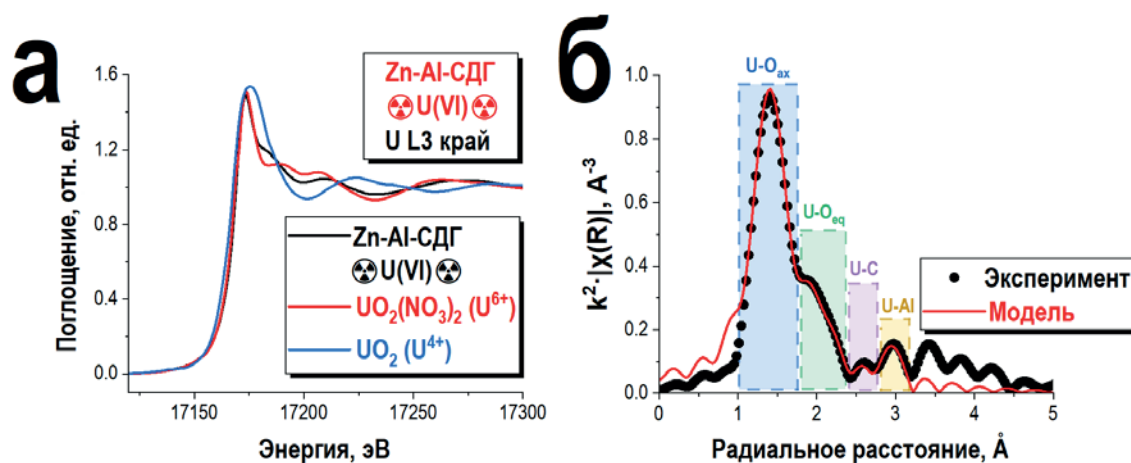


Рис. 1. XANES (а) и Фурье-преобразованный EXAFS спектр (б) вблизи L3 края поглощения сорбционно-насыщенного ураном образца Zn-Al-СДГ

Данные спектроскопии поглощения рентгеновского излучения (Рис. 1) указывают на протекание адсорбции урана по механизму поверхностного внутрисферного комплексообразования с участием карбонатных $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$ и гидроксильных $\text{UO}_2(\text{OH})_n^{(2-n)-}$ комплексов на исследованных материалах. Кроме этого, представленные выходные кривые динамической и статической сорбции урана позволяют выбрать оптимальный катионный состав и соотношение $\text{Me}^{2+}/\text{Me}^{3+}$ для достижения наибольших значений функциональных сорбционных характеристик.

Исследование выполнено в рамках Государственного задания № FZNS-2024-0013, тема:
«Спектроскопия рентгеновского поглощения на источниках синхротронного излучения для
направленного химического синтеза функциональных материалов востребованных
в атомной промышленности»

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩИХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ДЛЯ ОХЛАЖДЕНИЯ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

Ильина Н.О., Кулида Д.А., Тестов Д.С., Моржухина С.В., Моржухин А.М.

Государственный университет «Дубна»
i1ina.nad@yandex.ru

Обеспечение оптимальных тепловых режимов микроэлектронной техники (МЭТ) является важнейшей задачей. Для этой цели широко применяются фазопереходные материалы (ФПМ). В настоящее время набирают популярность системы охлаждения на основе ФПМ, работающие в температурном диапазоне 50-80°C. В качестве ФПМ чаще всего используют жирные кислоты и сахарные спирты, но их фазовые переходы не попадают в необходимый температурный диапазон, имеют низкие удельные теплоемкости и энтальпии фазовых переходов, в отличие от кристаллогидратов солей [1].

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ является одним из перспективных кристаллогидратов для создания ФПМ на его основе для диапазона температур от 50°C до 80°C [2], однако имеет недостатки: инкогруэнтное плавление, фазовая сегрегация и переохлаждение. Для устранения данных недостатков используют добавки: расширенный графит (EG), карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ), поливиниловый спирт (ПВС) и др. Также для предотвращения фазовой сегрегации используют $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaNO_3 [2]. В Таблице 1 указаны полученные и исследованные составы на основе $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ без указания соотношений.

Таблица. 1. Теплофизические характеристики для составов на основе $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Состав материала	$T_{\text{кр.}}, ^\circ\text{C}$	$H_{\text{пл}}, \text{кДж/кг}$	$\Delta T_{\text{пер}}, ^\circ\text{C}$	Срж.ф. Дж/кг*°C
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{MgO}/\text{EG}/\text{ПВС}$	51,0	264,8	0,5	2,9
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{EG}/\text{КМЦ}$	55,9	225,7	1,0	3,1
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}/\text{EG}$	59,8	206,7	0	1,3
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}/\text{MgO}$	60,2	229,8	0	1,5
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}/\text{MgO}/\text{EG}$	62,0	244,3	0	2,1
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{NaNO}_3/\text{EG}/\text{КМЦ}$	66,8	262,3	0	2,0
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}/\text{EG}/\text{КМЦ}$	75,6	263,2	0	0,3

Различные компоненты МЭТ (процессоры 55-65°C, видеокарты 65-75°C, материнская плата 60-65°C и др.) имеют разные пиковые температуры работы. Таким образом, полученные ФПМ подходят для охлаждения средств микроэлектроники. Для конкретных компонентов МЭТ индивидуально может быть подобран ФПМ (по данным таблицы 1).

Работа выполнена в рамках государственного задания РАН по проектам научных тем по научным исследованиям (№ FEEM-2024-0008), рег. № 102312200005-0-1.4.3.

[1] *Maxa J., Novikov A., Nowotnick M.* Thermal Peak Management Using Organic Phase Electronic Applications – Int J Heat Mass Transf, 2018.

[2] *Моржухин А.М., Тестов Д.С., Моржухина С.В.* Критерии выбора и теплофизические свойства низкотемпературных теплоаккумулирующих материалов для систем хранения тепловой энергии (обзор) – Альтернативная энергетика и экология, 2019.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$

Каймонов М.Р.^{1,2}

¹ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт лекарственных и ароматических растений», Москва, Россия

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

M.R.Kaimonov@yandex.ru

В медицинском неорганическом материаловедении система $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ известна прежде всего благодаря биоактивному материалу – Bioglass 45S5, который способен связываться как с мягкими тканями, так и с костной тканью, что было подтверждено различными результатами *in vitro* и *in vivo* [1, 2]. Последующие исследования системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ и, в частности, биостекла Bioglass 45S5 показали перспективность как стекло-керамических материалов, полученных путем расстекловывания Bioglass 45S5 [3], так и композитов, включающих Bioglass 45S5 и фосфаты кальция (ФК), такие как гидроксиапатит (ГАП, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) и трикальцийфосфат (ТКФ, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) [4]. Композиционные материалы на основе биостекла и фосфатов кальция обладают синергетическим эффектом и демонстрируют высокую биоактивность и улучшенные механические свойства [4], что важно для их применения в конструкциях тканевой инженерии. Однако, система $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ не ограничивается биостеклом Bioglass 45S5 и производными материалами на его основе, что позволяет рассматривать новые пути получения функциональных материалов медицинского назначения в рамках упомянутой системы. Исследование квазибинарных систем, входящих в систему $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$, является многообещающим вектором по получению композиционных керамических материалов, направленных на устранение дефектов костной ткани.

В рамках работы были исследованы свойства композиционных биокерамических материалов, полученных в системе $\text{Na}_2\text{O}-n\text{SiO}_2$ – ФК, комплексом взаимодополняющих современных методов физико-химического анализа и изучена эволюция фазового состава от температуры. Установлена зависимость свойств биокерамических материалов от фазового состава и морфологической архитектуры. Керамические материалы включали биосовместимые фазы, широко изученные в литературе.

[1] Hench L. L., Paschall H. A. Direct chemical bond of bioactive glass-ceramic materials to bone and muscle // Journal of Biomedical Materials Research. 1973. Т. 7, № 3. С. 25–42.

[2] Hench L. L. Bioceramics: From Concept to Clinic // Journal of the American Ceramic Society. 1991. Т. 74, № 7. С. 1487–1510.

[3] Fernandes H. R., Gaddam A., *и др.* Bioactive Glasses and Glass–Ceramics for Healthcare Applications in Bone Regeneration and Tissue Engineering // Materials. 2018. Т. 11, № 12. С. 2530.

[4] Filip D. G., Surdu V.-A., *и др.* Current Development in Biomaterials—Hydroxyapatite and Bioglass for Applications in Biomedical Field: A Review // Journal of Functional Biomaterials. 2022. Т. 13, № 4. С. 248.

ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ И РАЗМЕРНОГО ЭФФЕКТА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЕВЫХ АНОДОВ В ЛИТИЙ-ИОННОМ АККУМУЛЯТОРЕ

Кислов Д.А.

Лаборатория ионики функциональных материалов, ИОНХ РАН, Москва, Россия
kislovda@igic.ras.ru

Кремний обладает наивысшей удельной ёмкостью среди всех активных материалов отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора. Теоретическая удельная ёмкость кремния почти в 10 раз выше ёмкости традиционного графита (3579 мА·ч/г против 372 мА·ч/г соответственно). Однако кремний имеет низкие кинетические характеристики, такие как электронная и ионная проводимости. Решение данной проблемы возможно за счет уменьшения размера частиц и сокращения свободного пути диффузии ионов.

В данной работе была проведена субмикронная модификация кремниевых микрочастиц с образованием пористой иерархии методом магний-термического восстановления. Согласно данным РЭМ полученные частицы имеют развитую субмикронную морфологию при общем размере в десятки микрон (рис. 1). Ключевые электрохимические и физико-химические свойства полученного материала в сравнении с обычными микро- и наночастицами были изучены методами РФА, КР, ЦВА и гальваностатического циклирования.

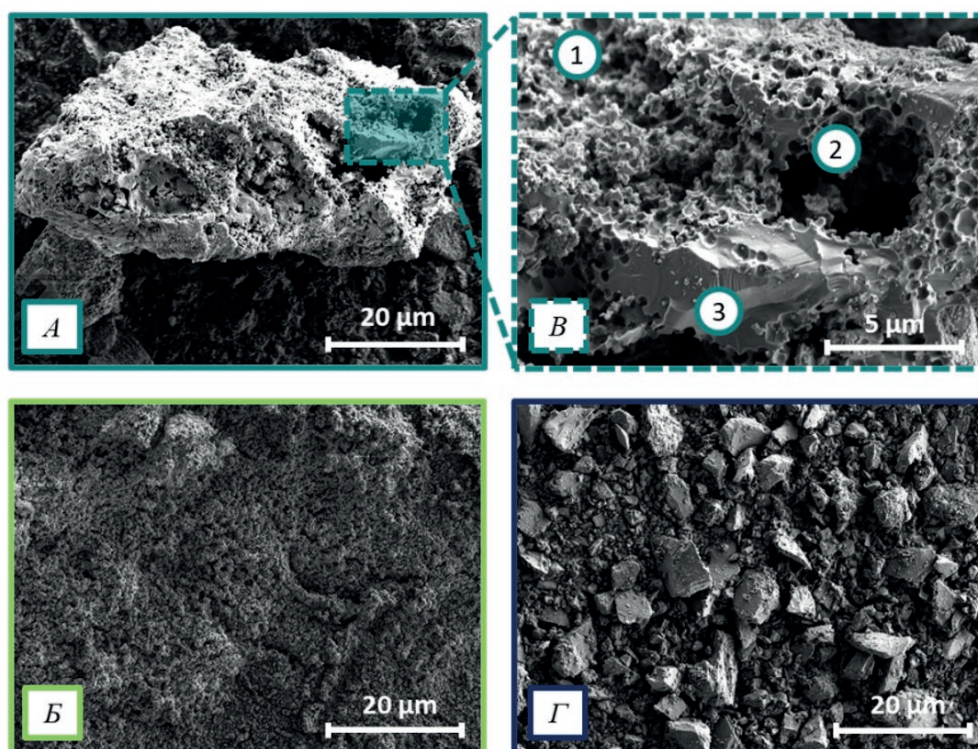


Рис. 1. РЭМ-изображения различных кремниевых образцов
(А - иерархически пористые микрочастицы, Б – наночастицы,
В – увеличенный фрагмент структуры пористых микрочастиц, Г – монолитные микрочастицы)

ПИРОУПРОЧНЕНИЕ СФЕРОНИЗОВАННОГО ПРИРОДНОГО ГРАФИТА МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Грачева А.В., [Константинов М.С.](#), Клюкова К.Е.

МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
konstantinov.maxim2040@yandex.ru

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) имеют большое значение для современных электрических устройств. Важным компонентом ЛИА является анодный материал. При этом в России нет действующих производств данного компонента ЛИА. В мировой промышленности используют сферонизованный природный графит [1]. Главный недостаток сферических частиц – они имеют трещины и внешние поры, которые ускоряют деградацию анода. Эту проблему можно решить путем нанесения дополнительного слоя на частицы.

В данной работе методом химического осаждения из газовой фазы наносили слой пиролитического углерода на частицы сферонизованного графита. Для этого была спроектирована установка пироупрочнения. В зоне реакции создавался псевдооживленный слой из частиц графита, после пропускалась смесь паров бензола с азотом при высокой температуре и происходило разложение органического прекурсора и осаждения углеродного слоя на графит.

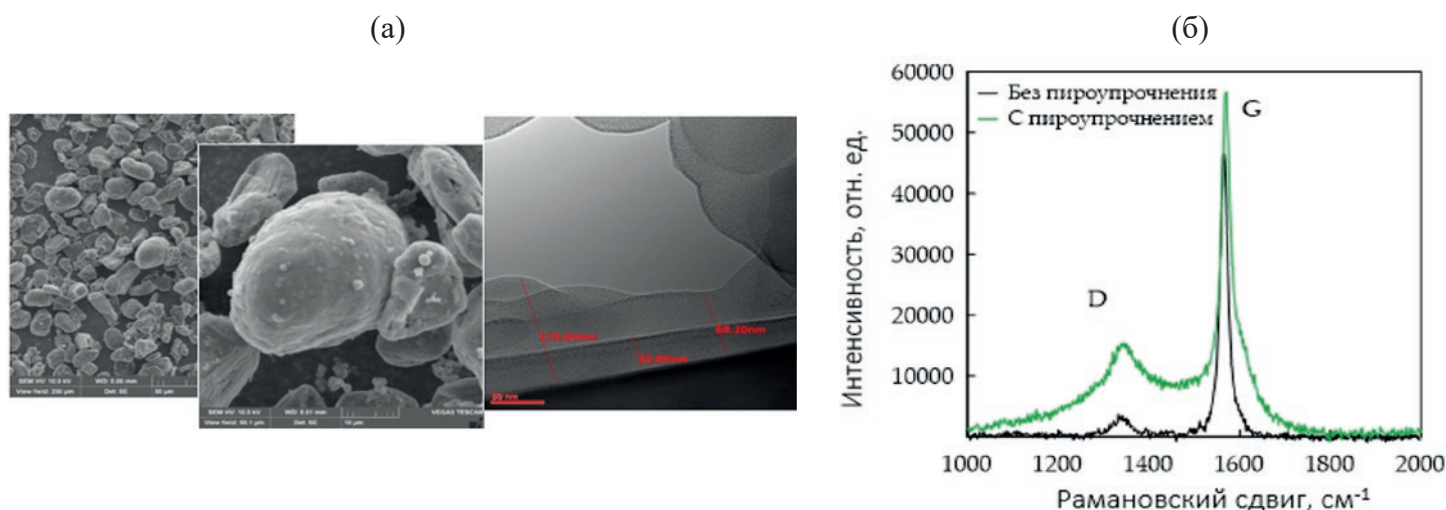


Рис. 1. Микрофотографии пироупрочненного графита и фракционный состав частиц

Было исследовано влияние параметров пироупрочнения и выявлено, что удельная площадь поверхности уменьшается с 5,5 м²/г в сферонизованном образце до 3,9 м²/г в пироупрочненном, а отношение пика I_D к I_G в спектрах комбинационного рассеяния света увеличивается с 0,09 до 0,58, что свидетельствует о наличии аморфного слоя на частицах.

Также были собраны электрохимические ячейки типа Coin Cell с полученным анодным материалом и измерены удельная разрядная ёмкость и кулоновская эффективность, достигающие 361 мАч/г и 90 %, соответственно.

[1] Fischer, S.; Doose, S.; Müller, J.; Höfels, C.; Kwade, A. Impact of Spheroidization of Natural Graphite on Fast-Charging Capability of Anodes for LIB. Batteries 2023, 9, 305. <https://doi.org/10.3390/batteries9060305>

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ПОЛОЖЕНИЯ МАКСИМУМА СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ ККТ HgTe ОТ СПОСОБА ВВЕДЕНИЯ ПРЕКУРСОРА ТЕЛЛУРА

[Королева Т.В.](#)¹, Хахимов К.Т.¹, Миленкович Т.¹, Сапцова О.А.¹, Яковлев В.О.¹,
Шуклов И.А.¹, Попов В.С.^{1,2}

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
Долгопрудный, Россия

²ГНЦ РФ АО «НПО «Орион», Москва, Россия
TasyaKoroleva@gmail.com

Коллоидные квантовые точки (ККТ) теллурида ртути обладают перестраиваемой шириной запрещенной зоны в зависимости от размера наночастиц [1]. Поглощение ККТ HgTe можно настраивать от ультрафиолетового до инфракрасного диапазона длин волн, благодаря сочетанию бесщелевого характера энергетической диаграммы в массивном полупроводнике HgTe и большому радиусу экситона Бора [2]. В данной работе ККТ HgTe были получены с помощью метода горячей инъекции, обеспечивающего узкое распределение по размерам. Представлены три методики синтеза ККТ HgTe с поглощением в инфракрасном диапазоне, различающиеся способом введения прекурсора теллура. Первый этап синтеза для всех методик был одинаков: при высокой температуре в органический раствор прекурсора Hg вводили половину объема (1/2V) прекурсора Te, реакцию выдерживали в течение 1 часа. В методике 1 на втором этапе к реакционной среде добавляли холодную смесь прекурсоров Te и Hg и выдерживали час, после чего останавливали. В методике 2 прекурсор Te добавляли поэтапно. В методике 3 на 2 этапе прекурсор Te вводили плавно в течение часа с помощью шприцевого насоса.

Спектры полученных ККТ HgTe, снятые с помощью ИК-Фурье спектрометра (Spectrum 100, Perkin Elmer), представлены на рисунке 1.

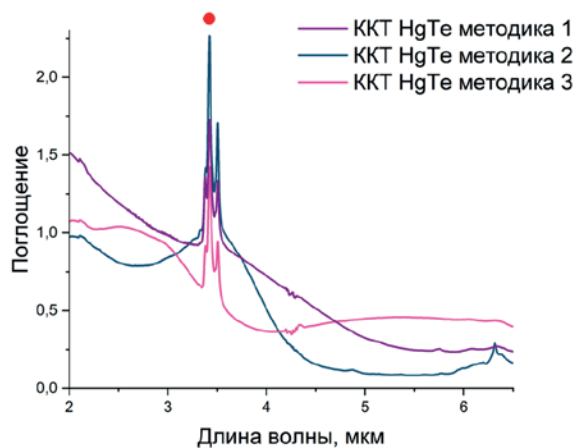


Рис. 1 Спектры поглощения ККТ HgTe (● - обозначены пики поглощения соответствующие валентным колебаниям С-Н групп лигандной оболочки ККТ)

ККТ HgTe, полученные по методике 2 демонстрировали наиболее узкий пик поглощения на длине волны 3,5 мкм.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения № 075-03-2023-106 от 13.01.2023 г. (проект № FSMG-2022-0034)

[1] Xue X., Hao Q., Chen M. Very long wave infrared quantum dot photodetector up to 18 μm - Light: Science & Applications, 2024.

[2] В.П. Пономаренко, В.С. Попов, И.А. Шуклов, В.В. Иванов, В.Ф. Разумов. Фотосенсоры на основе коллоидных квантовых точек – Успехи химии, 2024.

СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ИОНОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Котцов С.Ю., Баранчиков А.Е., Иванов В.К.

*Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья,
ИОНХ РАН, Москва, Россия
skottsov@igic.ras.ru*

Ионогели – это класс материалов, в которых ионная жидкость (ИЖ) заключена внутри твердой пористой матрицы. Ионогели находят широкое применение в электрохимических устройствах, датчиках, адгезивах, биоматериалах и т.д. Широко исследована зависимость структуры, состава и функциональных свойств ионогелей от состава и мольного соотношения ИЖ и твердой матрицы, а также постобработки материала, но влияние способа получения ионогеля на его функциональные свойства практически не рассмотрено в литературе.

В работе проведено сравнение различных подходов к синтезу ионогелей на основе бис(трифторометилсульфонил)имид 3-метил-1-октилимидазолия (OMIM TFSI) с матрицей на основе тетраметоксисилана и метилтриметоксисилана (1:1 по молям), а именно: гелирования алкоксидов кремния в присутствии ИЖ (1), пропитки ИЖ заранее полученных лиогеля SiO_2 (2) и аэрогеля (3).

Подход (1) позволял получать ионогель за 2 стадии (подходы (2) и (3) за три) с существенно лучшей воспроизводимостью физических параметров образца ($\rho_{\text{геом}} = 1.18 \pm 0.01 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\text{ск}} = 1.29 \pm 0.03 \text{ г/см}^3$, $\theta = 67 \pm 2$), всегда приводя к получению монолита. Использование подхода (2) часто, а подхода (3) – всегда приводило к разрушению монолита под действием капиллярных сил в ходе пропитки образца и выпаривания растворителя.

Установлено, что использование различных подходов к синтезу ионогелей приводит к получению твердых матриц различной структуры: в подходе (1) ИЖ участвует в процессах гелеобразования, изменяя структуру, в подходах (2) и (3) выражена разрушение пор под действием капиллярных сил.

Полученные ионогели были идентичны по составу, однако ионогель, полученный подходом (1), обладал несколько больше долей воды в составе (0.4% против 0.1% для подходов (2) и (3)), которая по-иному координировалась матрицей. Обнаружено, что степень искажения структуры ИЖ в твердой матрице (эффект конфайнмента) различалась для полученных образцов и была минимальной для подхода (1).

Полученный подходом (1) образец демонстрировал лучшую стабильность в водной среде (потеря 38% ИЖ за сутки в воде против 40% для подхода (2) и 43% для подхода (3) и сравнимые с образцом, полученным подходом (2), механические свойства: модуль сжатия $\sigma_{\text{сж}} \sim 1 \text{ МПа}$, предельное сжатие $\sim 10\%$).

Полученные результаты показывают важность выбора способа получения ионогелей для конкретных применений и расширяют возможность контроля их функциональных свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (грантовое соглашение 75-15-2024-534).

ДВОЙНЫЕ КАРБОНАТЫ Pu(V) и Np(V) С КАТИОНАМИ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ: ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ПОВЕДЕНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Кузенкова А.С., Плахова Т.В., Романчук А.Ю.

*Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия
kyznastya@mail.ru*

В связи с повсеместным использованием атомных технологий, проблемы, связанные с захоронением радиоактивных отходов (РАО), на сегодняшний день касаются практически всех стран. Одним из перспективных методов долгосрочного обращения с высокоактивными и среднеактивными долгоживущими РАО является глубинное размещение в устойчивых геологических формациях. Для обеспечения безопасности пунктов захоронения необходимо понимание миграционного поведения радионуклидов на молекулярном уровне.

В представленной работе были исследованы структуры двойных карбонатов Pu(V) и Np(V) с катионами щелочных и щелочноземельных металлов. Установлено, что соединения состава KAnO_2CO_3 ($\text{An} = \text{Pu}, \text{Np}$) имеют гексагональную структуру, которая представляет собой анионные слои $[\text{AnO}_2\text{CO}_3]^-$ с катионами K^+ между ними. В свою очередь, структура соединения $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ уже значительно отличается и представляет собой чередующиеся орторомбические слои $[\text{NpO}_2\text{CO}_3]_n^{n-}$ и межслоевые катионные частицы $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3]_n^{n+}$.

В работе предложены методы синтеза двойных карбонатов Np(V) с щелочноземельными металлами методами ионного обмена фазы $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 0,1 М растворах хлоридов, а также путём осаждения из раствора Np(V). При этом, метод синтеза оказывает влияние на результирующую структуру двойного карбоната. Соединения $\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ с орторомбической *I* решеткой и $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ с моноклинной *P* решеткой могут быть получены методом ионного обмена. Твёрдые фазы $\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ с орторомбической *P* решеткой, а также $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mn}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ с моноклинной *P* решеткой могут быть получены прямым осаждением из растворов при pH 8.

Были проведены эксперименты по исследованию растворимости твёрдой фазы $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в режиме недонасыщения в растворах NaClO_4 . По результатам эксперимента рассчитана константа растворимости, $\lg K^{\circ}_{\text{sp}} = -15,9 \pm 0,7$

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 22-73-10056

СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО $Y_2Hf_2O_7$ МЕТОДОМ СООСАЖДЕНИЯ ГИДРОКСИДОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

[Кузьменков О.А.](#), Калинин А.М.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева ФИЦ
«Кольский научный центр РАН», Апатиты, Россия
o.kuzmenkov@ksc.ru

За последние десятилетия соединения пироклорного типа $Re_2Me_2O_7$ (где Re – это редкоземельный элемент, Me – металл подгруппы титана) широко исследованы на предмет их уникальной структуры и потенциального применения. Такие соединения перспективны для применения в качестве термобарьерных покрытий, твердооксидных топливных элементов, диэлектрических материалов и матриц для иммобилизации радиоактивных отходов. Разрабатываются различные методы синтеза нанокристаллических керамик на основе пироклорных соединений, так как такая керамика обладает повышенной устойчивостью к радиации, пониженной теплопроводностью и более высокой кислород-ионной проводимостью по сравнению с микрокристаллической керамикой [1–4].

В данном исследовании $Y_2Hf_2O_7$ был синтезирован на основе прекурсора, полученного методом соосаждения гидроксидов с применением предварительной механоактивации (МА). Прекурсор готовили обратным осаждением, добавляя объединенный раствор нитрата иттрия и оксихлорида гафния к раствору аммиака. МА прекурсора проводили в лабораторной планетарно-шаровой мельнице АГО-2 при центробежном факторе 20 g в течение 30 мин в воздушной атмосфере с использованием стальных барабанов со вкладышами из диоксида циркония и шарами, диаметром 7 мм, также изготовленных из ZrO_2 . Для получения конечного продукта прекурсоры прокаливали в течение 3 часов при различных температурах в интервале 600–1300 °С. Выяснено, что порошки, полученные на основе прекурсоров как после МА, так и без МА характеризуются нанометровыми размерами кристаллитов. По данным СЭМ показано, что средний размер частиц прекурсора после МА не превышает 1 мкм, в то время как аналогичный показатель для прекурсора без МА составляет величину более 4 мкм. Так же выяснено, что прекурсоры после МА характеризуются в 3–15 раз большей удельной поверхностью по сравнению с $S_{уд}$ прекурсоров без МА. Керамика на основе данных прекурсоров была получена прессованием при 200 МПа, с дальнейшим отжигом при 1400 °С. С помощью СЭМ изображений было выявлено, что на отдельных участках керамики, полученной из прекурсора без МА, сохраняется зеренная структура, в то время как из МА порошков образуется более плотная и однородная керамика.

[1] Kong L., Karatchevtseva I., Gregg D.J. et al. // J. Eur. Ceram. Soc., 2013, 33, 3273-3285.

[2] Kaliyaperumal C., Sankarakumar A., Paramasivam T. // J. Alloys Compd., 2020, 813, 152221.

[3] Li W., Zhang K., Xie D. et al. // J. Eur. Ceram. Soc., 2020, 40, 1665-1670.

[4] Yang Y., Huang Z., Shi C. et al. // Ceram. Int., 2020, 46, 1216-1219.

ОСТЕОИНДУКТИВНАЯ БИОКЕРАМИКА НА ОСНОВЕ СМЕШАННОКАТИОННЫХ СИЛИКОГЕРМАНАТОФОСФАТОВ С ГЛАЗЕРИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ

Леонтьев Н.В.¹, Евдокимов П.В.^{1,2}, Путляев В.И.^{1,2}

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

²Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва
nleontev@inorg.chem.msu.ru

Современные подходы к восстановлению костных дефектов ориентированы на концепцию регенеративной медицины, в рамках которой акцент делается не на физическое заполнение дефекта, а на замещение биоматериала нативной растущей костью, при этом материалу отводят роль пористой активной среды матрикса (скаффолда), необходимой для построения костной ткани и осуществляющей, главным образом, направляющую функцию. Включение дополнительных макро- и микроэлементов помимо основных (кальция, фосфора, кислорода) в состав биокерамического матрикса позволяет стабилизировать полиморфные модификации с оптимальным уровнем резорбции, то есть необходимой скоростью поступления биохимически активных элементов в организм, и, тем самым, специфически активировать именно те процессы, которые связаны с регенерацией костной ткани.

Представлены результаты стереолитографического формирования биокерамики со структурой высокотемпературного глазерита на основе смешанокатионных силикогерманатофосфатов состава $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cu}, \text{Zn})_a(\text{PO}_4, \text{SiO}_4, \text{GeO}_4)_b$, содержащих остеоиндуктивные химические элементы в позициях глазеритной структуры. Сложный химический состав твердых растворов необходим для создания из них материалов с улучшенными характеристиками для стимулирования и терапии недоступных современной биокерамике остеоиндуктивных и других явлений, сопутствующих образованию, росту и ремоделированию кости. Повышенная конфигурационная энтропия использованных твердых растворов позволяет стабилизировать высокотемпературную модификацию глазерита ($a = 2, b = 1$), обладающую значительной резорбируемостью. Быстрое охлаждение от 1500 °С приводит к стабилизации высокотемпературных полиморфов глазеритоподобных структур нагельшмидтита ($a = 7, b = 4$) и карнотита ($a = 5, b = 3$). В системах $\text{CaMPO}_4 - \text{Ca}_2\text{TO}_4$ ($M = \text{Na}, \text{K}; T = \text{Si}, \text{Ge}$) наблюдаются расширяющиеся поля твердых растворов со структурой глазерита. Усложнение химического состава позволяет регулировать растворимость материалов, кроме того, приближая значение кислотности среды в процессе гидролиза к физиологическому $\text{pH} \sim 7.4$ буферного раствора крови, тем самым увеличивая биосовместимость. Оценка острой цитотоксичности керамик на основе простых силикогерманатофосфатов, а также на основе составов, включающих более 8 элементов, показала биосовместимость полученных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда РНФ-22-19-00219

ВЫРАЩИВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ



**Летягин Т.С.^{1,2}, Субботин К.А.^{1,2}, Конюшкин В.А.¹, Накладов А.Н.¹, Исакова Л.Д.¹,
Пыntenков АА.³, Ницев К.Н.³, Воронов В.В.¹, Кузнецов С.В.¹**

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Россия, Москва

²ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Кафедра химии и технологии кристаллов, Россия, Москва

³Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарева, Россия, Саранск
taletyagin18@list.ru

Потребность в эффективных источниках накачек для лазеров, работающих в средней и дальней ИК-области, является актуальной проблемой в современной фотонике. Использование разупорядоченных твердых растворов с низкой энергией фононов и широкими полосами поглощения, одними из которых являются системы $\text{MF}_2 - \text{SrF}_2 - \text{RF}_3$ ($\text{M} - \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{R} - \text{La-Lu}$), приводит к существенному увеличению КПД генерации в сравнении с бинарными аналогами ($\text{MF}_2 - \text{RF}_3$, $\text{M} - \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{R} - \text{La-Lu}$). Выбор эрбия в качестве активатора обусловлен его эффективной генерацией на переходе $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, что соответствует средней ИК-области. Основной проблемой при выращивании кристаллов таких систем являются медленные скорости роста и неоднородное распределение активной примеси по длине кристалла. Использование особых, стационарных (седловидных) точек^[1] на фазовой диаграмме $T - X$ позволяет, во-первых, добиться повышения скорости роста без потери оптического качества кристалла, и, во-вторых, добиться равномерного распределения активатора в матрице.

Методом вертикальной направленной кристаллизации были выращены кристаллы с общей формулой $\text{Ba}_x\text{Sr}_{(0,95-x)}\text{Er}_{0,05}\text{F}_{2,05}$, где x – мольная доля Ba ($x = 0,6 - 0,7$). Для выращенных кристаллов были измерены показатели преломления на длинах волн (633,5 нм, 969 нм, 1539,5 нм) и величины микротвердости, а также рассчитаны параметры элементарной ячейки и рентгеновские плотности, которые были сравнены с данными по гидростатическим плотностям. Методом рентгеноспектрального микроанализа были определены реальные концентрации и коэффициенты распределения основных компонентов (Ba, Sr и Er).

Результаты исследований продемонстрировали высокое оптическое качество кристаллов, а также закономерное изменение изученных характеристик от состава, что свидетельствует об успешности процессов выращивания кристаллов. Совокупность характеристик кристаллов позволяет рассматривать их в качестве активных тел лазеров ИК-диапазона.

[1] Федоров П.П., Бучинская И.И. / Проблемы пространственной однородности кристаллических материалов и точки конгруэнтного плавления седловидного типа в тройных системах // Успехи химии, 81, 1-18 (2012)

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА РАЗЛОЖЕНИЕМ МЕТАНА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ БИОУГЛЕЙ

Любавина В.В., Сотникова А.Е., Иванцов М.И.

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН
lubavina_v_v@ips.ac.ru

Растущая потребность в водороде, а также большие запасы метана послужили толчком к такому методу получения водорода как термокаталитическое разложение метана. Данный метод позволяет получить водород без примесей CO и CO₂. Помимо водорода данный метод дает возможность получать ценные углеродные материалы, потребность в которых в мире с каждым годом растет. Использование в данном процессе металло-углеродных катализаторов позволяет значительно уменьшить температуру процесса [1].

Биоугли были получены методом гидротермальной карбонизации целлюлозы (ГТК) при температурах 190-250°C. Катализаторы на основе целлюлозы были получены методом пропитки по влагоемкости. Высушенные твердые остатки ГТК пропитывали нитратом железа Fe(NO₃)₃·9H₂O. Fe/C-содержащий катализатор, полученный методом ГТК из целлюлозы, проявляет высокую активность при 700 °C с конверсией метана 12,2 %. Выход водорода на данном катализаторе составляет 0,38 моль/г_{кат}, что больше по сравнению с литературными данными [2]. На рис. 1 представлен снимок просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) углеродного продукта.

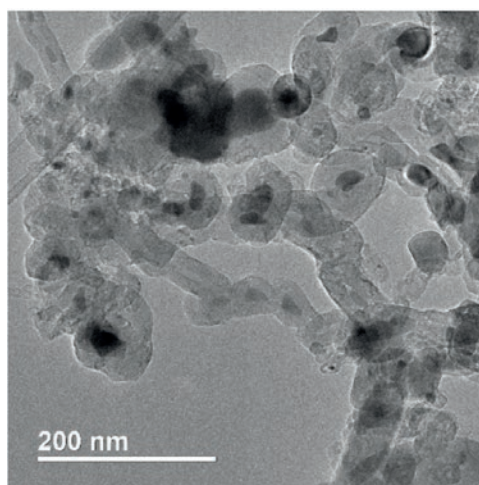


Рис. 1. ПЭМ углеродного продукта

На рис. 1 можно увидеть образование углеродных нанотрубок, которые характеризуются высоким отношением длины к диаметру трубок.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

[1] Губанов М.А., Иванцов М.И., Куликова М.В., Крючков В.А. и др. Никельсодержащие катализаторы разложения метана на основе структурированных носителей: обзор, Нефтехимия, 2020, Т. 60, №5, С. 654-662.

[2] Harun K., Adhikari S., Jahromi H. Hydrogen production via thermocatalytic decomposition of methane using carbon-based catalysts // RSC Adv. 2020. Vol. 10, № 67. P. 40882–40893.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ОСОБЕННОСТИ РОСТА И СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИЦ БЁМИТА

Маркарян А.А.^{1,2}, Подурец А.А.², Бобрышева Н.П.², Осмоловский М.Г.², Вознесенский М.А.², Осмоловская О.М.², Соколов И.А.¹

¹СПбПУ Петра Великого, Санкт-Петербург

²СПбГУ, Санкт-Петербург
art.markarian@mail.ru

Наночастицы бёмита (γ -AlOOH) всё чаще становятся объектом исследования, демонстрируя свой потенциал в качестве адсорбентов, матриц для катализаторов, а также находят применение в области медицины. Их привлекательность обусловлена уникальными характеристиками, которые можно изменять, регулируя размер и форму наночастиц. Данная работа фокусируется на исследовании процессов, определяющих формирование наночастиц бёмита в ходе синтеза, что является ключевым фактором для управления их свойствами.

Ранее при pH 9 нами был осуществлен синтез двух серий нанопластин бёмита. Для синтеза серии S применялся гидроксид натрия, в то время как для серии А использовался аммиачный раствор. Частицы получали в гидротермальных условиях, варьируя температуру от 140 до 240°C с интервалом в 20°C. Для выявления морфологических и структурных особенностей всех полученных образцов была проведена комплексная оценка с использованием разнообразных методик: РФА, ИК- и КР-спектроскопии, ПЭМ, БЭТ и РФЭС. Анализ порошковой рентгеновской дифракции с применением метода WPPM позволил определить средние размеры кристаллитов, а также их размеры в разных кристаллографических направлениях (200, 020 и 002). Сравнение полученных результатов со средними размерами, вычисленными на основе аппроксимации данных, полученных с помощью ПЭМ-микроскопии, показало, что большинство образцов обладают поликристаллической структурой по длине и ширине, а по толщине – монокристаллической.

В литературе, при изучении процесса роста частиц оксидных материалов, определяют энергии активации, связанные с процессом формирования кристаллитов. В нашей работе впервые были построены соответствующие зависимости двух различных серий наночастиц бёмита. Установлено, что энергии активации для обеих серий зависят от механизма роста кристаллитов и достигают минимальных значений при сохранении установленного взаимного расположения кристаллитов внутри частицы.

Для обеих серий образцов были исследованы сорбционные характеристики. S-серия тестировалась на тетрациклинах (хлортетрациклин, тетрациклин и окситетрациклин, более 90% экстракции за менее чем 30 минут), тогда как А-серия использовалась для удаления красителей (конго красный, эозин К и хромовый темно-синий, более 90% экстракции за 15 минут).

Автор благодарит ресурсные центры «РДМИ», «МАСВ», «Нанотехнологии», «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники», «ВМПИ», «ОЛМИВ», «ИТКН» Научного парка СПбГУ.

ИСКРОВОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ МАХ-ФАЗЫ Ti_2AlC ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

Мармаза П.А.^{1,2}, Корнакова З.Э.^{1,2}, Сероштан А.И.^{1,2}, Шичалин О.О.^{1,2}

¹Сахалинский государственный университет, Южно-Сахалинск, Россия

²Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия
marmaza.pa@dvfu.ru

Фазы $M_{n+1}AX_n$ (где $n = 1, 2$ или 3) представляют собой класс тройных карбидов и нитридов с ламинарной гексагональной кристаллической структурой. Эти материалы вызвали большой научный интерес благодаря их особому сочетанию металлоподобных и керамических свойств.

До настоящего времени фазы МАХ обычно получают различными методами, такими как горячее изостатическое прессование, горячее прессование, искровое плазменное спекание и самораспространяющийся высокотемпературный синтез с помощью микроволновой печи, среди прочих. Каждый из этих методов имеет свои особенности, преимущества и недостатки, влияющие на микроструктуру, свойства и, как следствие, коррозионное поведение получаемых материалов.

В данной работе продемонстрирован новый метод получения МАХ-фазы Ti_2AlC из прекурсоров TiC , Al_4C_3 и Ti , включающий активацию смеси в высокоэнергетической шаровой мельнице с последующим искровым плазменным спеканием. Фазовый состав, механические характеристики, микроструктура поверхности и электрохимическое поведение в нейтральной среде ($0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$) гетерогенных композиционных керамических материалов TiC/Ti_2AlC были изучены в зависимости от температуры спекания ($1200\text{--}1400^\circ\text{C}$). Спекание при 1200°C позволяет получить материалы с относительной плотностью $94,42\%$ и массовым содержанием Ti_2AlC до 57% . По данным циклической вольтамперометрии и электрохимической импедансной спектроскопии эти композитные материалы демонстрируют ёмкостное поведение с ёмкостью 73 мФ/г , что указывает на возможность их применения в качестве бессвинцовых керамических конденсаторов. Дальнейшее повышение температуры спекания ($1300\text{--}1400^\circ\text{C}$) приводит к увеличению электрического сопротивления и повышению однородности образца.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Сахалинского государственного университета (тема № FEFF-2024-0001)

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ НАНО-ZnO НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ФОТОРАЗЛОЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОДЫ

**Мешина К.И.¹, Ткаченко Д.С.¹, Кочнев Н.Д.¹, Луньков С.С.¹, Панчук В.В.¹,
Кирсанов Д.О.¹, Бобрышева Н.П.¹, Осмоловский М.Г.¹,
Вознесенский М.А.¹, Осмоловская О.М.¹**

*¹Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет
kmeshina040301@gmail.com*

Загрязненность сточных вод такими циклическими органическими соединениями, как красители и медицинские препараты, требует разработки технологии, которая была бы способна быстро и эффективно решить данную проблему. Одним из активно разрабатываемых в настоящее время подходов является генерация на поверхности полупроводниковых наночастиц разделенных зарядов, которые взаимодействуют с компонентами реакционной среды и формируют радикалы, разрушающие загрязнители. В качестве перспективного материала для этой технологии рассматривается полупроводниковый оксид цинка. Для разработки эффективного фотокатализатора необходимо установить основные факторы, влияющие на разложение промышленно-значимых органических красителей.

Синтез 9 образцов наночастиц ZnO осуществлялся при варьировании концентрации исходного реагента и количества осаждающего реагента с использованием метода химического осаждения и гидротермального метода. Для изменения параметров нанообъектов в реакционную смесь были внесены противоионы. Синтезированные образцы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов, включая РФА, ИК-спектроскопию, СЭМ, РФЭС и КР-спектроскопию.

Согласно данным РФА и микрофотографиям СЭМ, толщина полученных наноллистов отвечает ширине кристаллита и выражена гранью (0 0 0 1), при этом протяженная сторона листов представляет собой грань (1 0 $\bar{1}$ 0). Эксперимент по фоторазложению (видимый свет LED-ламп) и сорбции был проведен сначала для всех образцов на модельном красителе метиленовом голубом, после чего аналогичные исследования были проведены для наиболее эффективного образца с использованием 4 красителей: метиленового голубого, эозина К, Конго красного и бриллиантового зеленого. Фиксирование эффективности указанных процессов каждые 15 мин в течение часа позволили определить их скорости. Квантово-химические расчеты взаимодействия перечисленных красителей с наиболее выраженными гранями поверхности ZnO проводились с учетом кристаллографических и структурных параметров эффективного образца. Результаты продемонстрировали, что лимитирующей стадией фотокатализа является формирование активированного комплекса «поверхность материала–краситель», а фотодеградация для конкретной органической молекулы зависит от соотношения площади поверхности разных граней наноллистов.

Исследование выполнено на базе оборудования Научного парка СПбГУ, включая «РДМИ», «МАСВ», «ОЛМИВ», «МРЦНТ», «ФМИП», «ИТКН», «ДФММФН».

ХЕМОСЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ZnO И SnO₂ В СОСТАВЕ МЭМС

Мокрушин А.С., Нагорнов И.А., Фисенко Н.А.,
Симоненко Н.П., Симоненко Е.П.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
artyom.nano@gmail.com*

Разработка методов синтеза новых газочувствительных наноматериалов на основе полупроводниковых оксидов металлов (MOS) по-прежнему остаётся актуальной и практически значимой задачей для различных областей применения. Общий рост промышленности, а также увеличивающиеся выбросы различных токсичных газов диктует новые требования к современным газоаналитическим устройствам. Кроме улучшенных газочувствительных свойств (в первую очередь время отклика, величина отклика и селективность) газоанализаторы должны обладать компактностью и эргономичностью, что позволит их использовать в различных условиях эксплуатации.

Полупроводниковые газовые сенсоры с совмещением микроэлектромеханических систем (МЭМС) обладают наибольшим потенциалом в миниатюризации, а также высокой энергоэффективностью, обеспечиваемой низкой потребляемой мощностью, необходимой для нагрева чувствительного слоя до нужной рабочей температуры.

В настоящей работе представлены различные методы синтеза полупроводниковых наноматериалов на основе ZnO и SnO₂, в частности, нанокомпозиты с благородными металлами и углеродными нанотрубками (УНТ), а также их газочувствительные свойства в составе различных сенсорных элементов на основе МЭМС. Показано, что полученные материалы обладают повышенной чувствительностью к различным токсичным (NO₂) и легколетучих органических соединениям (ЛОС).

В рамках работы показано, что наноматериалы на основе ZnO и SnO₂ демонстрируют хорошую стабильность, совмещённую с улучшенными хемосенсорными свойствами, в составе сенсорных элементов с МЭМС-подложками.

**Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-13-00254,
<https://rscf.ru/project/24-13-00254/>**

1. Mokrushin A.S. Effect of platinum nanoparticles on the chemoresistive gas sensitive properties of the ZnO/Pt composite / Mokrushin A.S. и др. // Ceramics International. 2023. 49. С. 17600–17610, DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.02.126.
2. Mokrushin A.S. Gas-sensitive nanostructured ZnO films praseodymium and europium doped: electrical conductivity, selectivity, influence of UV irradiation and humidity / Mokrushin A.S. и др. // Applied Surface Science. 2022. №589 С. 152974, DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.152974.

ПЛАНАРНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА И НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В СПЕКТРОСКОПИИ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Моторин Е.А.¹, Козлов Д.А.², Гаршев А.В.¹

¹МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Лаборатория нанобиоматериалов и биоэффекторов для тераностики
социально-значимых заболеваний ИОНХ РАН
motorinea@my.msu.ru

Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) является перспективным методом детектирования органических соединений в малых концентрациях. Усиление КР-сигнала достигается за счет возбуждения поверхностного плазмонного резонанса на наночастицах металлов (преимущественно золота и серебра). Для обеспечения воспроизводимости сигнала необходимо равномерное распределение наночастиц по поверхности подложек, что все еще является одной из актуальных задач при создании подобных материалов. Перспективным решением для создания подложек с равномерным распределением металлических наночастиц может стать использование полупроводниковых наночастиц, таких как нанолисты оксида титана. Они характеризуются большими латеральными размерами, которые способствуют формированию однородного покрытия, а также высокой адгезией к металлическим частицам, обеспечивающей стабильный контакт. Таким образом, целью работы является получение композитных структур на основе нанолистов диоксида титана и металлических наночастиц, демонстрирующих высокий и равномерный по поверхности сигнал ГКР.

Подложки на основе нанолистов диоксида титана и металлических наночастиц получали в несколько этапов. Суспензию нанолистов TiO_2 получали расслоением титаната цезия в растворе гидроксида тетрабутиламмония, после чего формировали слой нанолистов на поверхности стеклянной подложки. Дальнейшее осаждение наночастиц серебра и золота проводили из растворов AgNO_3 и HAuCl_4 , соответственно, с использованием в качестве восстановителя NaBH_4 и ряда стабилизаторов, таких как поливинилпирролидон (ПВП), цетилтриметиламмония бромид (ЦТАБ) и цитрат натрия (Na_3Cit). Морфологию полученных композитных подложек исследовали методами РЭМ и АСМ, ГКР-активность изучали методом КР-спектроскопии с использованием аналита Р6Ж.

Показано, что при использовании ЦТАБ в качестве стабилизатора в диапазоне концентраций 50-1000 мМ наблюдается монотонный рост ГКР-активности подложек, достигая максимального значения $(6,4 \pm 5,0) \cdot 10^4$. При осаждении стабилизированных цитратом натрия наночастиц серебра, увеличение концентрации стабилизатора приводит к росту среднего размера наночастиц, а при концентрациях выше 1000 мМ происходит их агрегация, что ухудшает ГКР-активность получаемых подложек. В то же время, при концентрации Ag^+ 100 мМ равномерное распределение наночастиц металла по поверхности удалось достичь при эквимольном соотношении серебра и цитрата натрия.

ИЗМЕРЕНИЕ РАЗМЕРОВ И ПЛОТНОСТИ НАНОЧАСТИЦ МЕТОДОМ УЛЬТРАМИКРОСКОПИИ

Мрачковская Д.А.^{1,2}, Курьяков В.Н.¹

¹Институт проблем нефти и газа РАН, Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
danamrachkovskaya@yandex.ru

Метод ультрамикроскопии позволяет измерять численную концентрацию наночастиц в жидких средах. Метод разработан Рихардом Зигмонди, нобелевским лауреатом 1925 года по химии. В основе данного метода лежит специальный способ освещения образца жидкости лазером под углом 90 градусов к оптической оси наблюдения. Наблюдение производится при помощи оптического микроскопа. Такой метод позволяет измерять концентрацию частиц размером до 10 нм (для металлических частиц). При этом сами наночастицы в оптический микроскоп не видны, наблюдается рассеяние лазерного излучения на отдельных частицах.

Если для образца раствора наночастиц предварительно известна массовая концентрация (или ее можно измерить по сухому остатку) и материал наночастиц, то из измерений численной концентрации в таком образце, можно получить оценку среднего размера частиц.

$$M_1 = \frac{C_m}{C_N}; \quad M_1 = \rho \frac{4}{3} \pi R^3; \quad R = \sqrt[3]{\frac{3C_m}{4C_N \pi \rho}}$$

Где M_1 – масса одной частицы, C_m и C_N – массовая и численная концентрация частиц в образце соответственно, ρ – плотность материала наночастиц, R – средний радиус частиц.

В работе проведены исследования водных растворов наночастиц (НЧ) золота (32 нм), водных дисперсий наноразмерных *n*-алканов (200 нм) и раствора наночастиц SiO₂ в воде (200 нм). Для всех образцов измерены размеры наночастиц методами ультрамикроскопии [1], динамического рассеяния света (ДРС) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Показано хорошее совпадение результатов измерений тремя различными методами для образцов коллоидного золота и наночастиц *n*-алкана. Для наночастиц SiO₂ измерения размера частиц методом ультрамикроскопии при табличных значениях плотности не дает результата схожего с ДРС и СЭМ. Только при плотности существенно ниже табличной для такого образца можно получить результат методом ультрамикроскопии, сравнимый с результатами, полученными другими методами. Вероятно, что НЧ SiO₂ имеют пористую структуру, и плотность таких частиц отличается от табличного значения плотности SiO₂. Можно предположить, что метод ультрамикроскопии позволяет в таких случаях получить оценку плотности наночастиц.

[1] Описание метода ультрамикроскопии: [сайт]. URL: <http://npcounter.ru/> (дата обращения: 01.02.2025).

МАКРОПОРИСТАЯ РЕЗОРБИРУЕМАЯ БИФАЗНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - $\text{Ca}_{2.5}\text{Na}(\text{PO}_4)_2$

[Мурашко А.М.](#)¹, Филиппов Я.Ю.², Евдокимов П.В.³, Путляев В.И.³

¹Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова

²НИИ Механики МГУ имени М.В. Ломоносова

³Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

murashkoam@my.msu.ru

Бифазная керамика на основе высокотемпературных фаз трикальциевого фосфата (ТКФ) и смешанного фосфата кальция-натрия перспективна в качестве материала для регенерации костной ткани за счет возможности контролировать скорость ее растворения в среде организма путем варьирования содержания компонентов в составе. Помимо биорезорбируемости имплантат должен обладать связанной системой макропор, для создания которых применяют аддитивные технологии. Таким образом, целью данной работы стала разработка керамических материалов в системе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - $\text{Ca}_{2.5}\text{Na}(\text{PO}_4)_2$ с заданной архитектурой порового пространства с использованием стереолитографической 3D печати.

По совокупности данных термического анализа и РФА было проведено уточнение высокотемпературных областей фазовых равновесий в данной системе. Определены диапазоны составов и условия для стабилизации и получения высокотемпературной фазы $\text{Ca}_{2.5}\text{Na}(\text{PO}_4)_2$ («А»). На основе уточненной фазовой диаграммы были выбраны режимы для получения бифазной керамики заданного состава с различным соотношением α -/ β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и фазы «А». Для проведения дальнейшего исследования использовали составы, попадающие в крайние точки существования области β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ /фаза «А», спекание которых проводили с использованием многостадийного режима термообработки с последующей закалкой, чтобы попасть в заданную фазовую область.

Были исследованы фоточувствительные характеристики суспензий, содержащих различные порошковые смеси ТКФ и фазы «А» для определения режима проведения 3D печати. Для оптимизации полученного режима печати были изучены реологические характеристики светоотверждаемых суспензий на основе фосфатов кальция с варьированием содержания ПАВ в составе, концентрации и типа порошкового наполнителя. Разработаны температурные программы для равномерного удаления органической матрицы композитов, полученных в ходе стереолитографической печати. Прочность при сжатии макропористой керамики с заданной пористостью 70 % на основе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ составила до 2 МПа при открытой пористости порядка 10 %, что приемлемо для дальнейших клинических испытаний.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-79-10103.

ПОЛУЧЕНИЕ И ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ НАНОКОМПОЗИТОВ ZnO, ДЕКОРИРОВАННЫХ ПАЛЛАДИЕМ И УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Нагорнов И.А., Мокрушин А.С., Симоненко Н.П.,
Симоненко Т.Л., Симоненко Е.П.

*Лаборатория физикохимии керамических материалов ИОНХ РАН
il.nagornov.chem@gmail.com*

В XXI веке обеспечение устойчивого экономического роста без ущерба для окружающей среды является приоритетной задачей, что подчёркивается международными организациями, акцентирующими внимание на здравоохранении и экологии [1]. В связи с этим, возрастает значимость устройств мониторинга, ужесточаются требования к ним, в частности, к портативным газовым сенсорам на основе полупроводниковых оксидов металлов, обладающим высокой чувствительностью, потенциалом к миниатюризации, низкой стоимостью и простотой эксплуатации. Оксид цинка является широко используемым газочувствительным материалом, однако, недостатки (низкая селективность, высокая рабочая температура, негативное влияние влажности) требуют его химической модификации для улучшения хемосенсорных свойств[2].

Целью работы является получение нанокomпозитов на основе ZnO, модифицированного наночастицами палладия и одностенными углеродными нанотрубками (УНТ), а также изучение газочувствительных свойств покрытий на их основе.

Для реализации цели сольвотермальным методом в среде *n*-бутанола (145°C, 6 ч) получены нанокomпозиты ZnOPd (содержание Pd варьировалось от 0.5 до 3 мол.%) и ZnO-УНТ (содержание УНТ варьировалось от 0.1 до 10 масс.%). После выделения и многократной промывки от маточного раствора порошки подвергались термической обработке (370-400°C, 2 ч) для удаления примесных органических фрагментов в соответствии с данными термического анализа. С использованием полученных нанокomпозитов изготавливались пасты для формирования газочувствительных покрытий с помощью микроэкструзионной печати. С помощью специальной прецизионной установки измерены сенсорные характеристики по отношению к практически важным газам-аналитам, установлены селективность материалов, зависимости величин отклика от рабочей температуры и концентрации аналита. Сформулированы возможные области применения полученных составов ZnOPd и ZnO-УНТ.

**Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №. 24-13-00254,
<https://rscf.ru/project/24-13-00254/>**

[1] S. Dhall, B.R. Mehta, A.K. Tyagi, K. Sood, A review on environmental gas sensors: Materials and technologies – Sensors Int., 2021 <https://doi.org/10.1016/j.sintl.2021.100116>.

[2] R. Ahmad, S.M. Majhi, X. Zhang, T.M. Swager, K.N. Salama, Recent progress and perspectives of gas sensors based on vertically oriented ZnO nanomaterials – Adv. Colloid Interface Sci., 2019 <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.05.006>.

СИНТЕЗ КАРБИДОВ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ В ИМПУЛЬСНОЙ ПЛАЗМЕ ДУГОВОГО РАЗРЯДА

Никитин Д.С., Насырбаев А., Шаненков И.И., Сивков А.А.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
nikitindmsr@yandex.ru

Карбиды SiC, B₄C, WC, TiC и др. обладают высокой твёрдостью, износостойкостью и жаропрочностью, что делает их востребованными в различных областях промышленности [1]. Одним из путей улучшения свойств карбидов является использование их наноструктур. Получение наноразмерных карбидов является сложной задачей, поскольку требует приложения повышенных температур и давлений, высоких скоростей кристаллизации, что трудно достижимо посредством традиционных химических технологий. Одним из перспективных путей применения наноразмерных карбидов является их использование в качестве армирующего компонента металломатричных композитов [2].

Плазмодинамический синтез является универсальным методом получения как нанопорошков карбидов, так и металломатричных композитов на их основе. Преимущества такого процесса (высокие pT -параметры в головном скачке уплотнения плазменной структуры, скорости кристаллизации $>10^7$ К/с, время процесса до 1 мс) позволили реализовать синтез наноразмерных карбидов, а также многокомпонентные и высокоэнтропийные карбидные соединения. Кроме того, для получения металломатричных композитов реализован поход *in situ*, предполагающий внедрение армирующих карбидных частиц в металлическую матрицу непосредственно в ходе получения этих компонентов. Основной принцип разработанного метода армирования металлической матрицы карбидами представлен на рис. 1 (на примере системы Al-B₄C). Особенности получаемых порошков обеспечивают более высокий уровень физико-механических и теплофизических свойств объемных композиционных изделий.

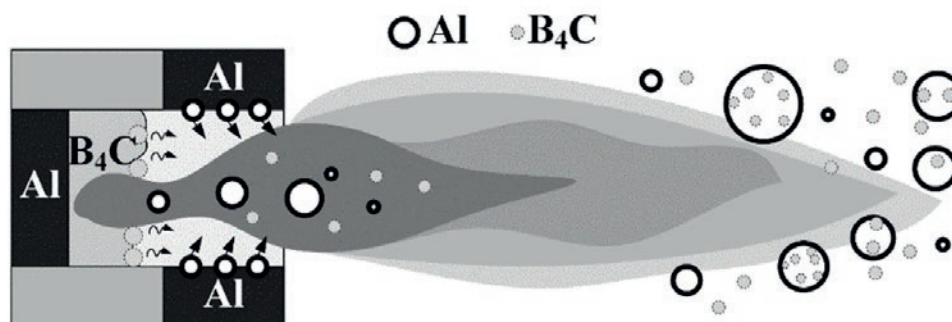


Рис. 1. Принципиальная схема получения дисперсного композита Al-B₄C

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда
№ 23-73-01203, <https://rscf.ru/project/23-73-01203/>

[1] Rasaki S.A., et al. Synthesis and application of nano-structured metal nitrides and carbides: A review // Progress in Solid State Chemistry. – 2018. – V. 50. – P. 1–15.

[2] Kotteda T.K., et al. Metal matrix nanocomposites: future scope in the fabrication and machining techniques // International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – 2022. – P. 1–19.

Pd-Pt-Ni/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ МЕТАНА

Плешаков Г.А.¹, Калинин И.А.^{1,2}, Росляков И.В.^{1,3}, Напольский К.С.^{1,2}

¹Факультет Наук о Материалах МГУ, Москва, Россия

²Химический Факультет МГУ, Москва, Россия

³Институт Общей и Неорганической Химии РАН, Москва, Россия

georgij.pleshakov.03@mail.ru

Термокаталитические газовые сенсоры являются одним из наиболее эффективных типов устройств для определения метана. Наибольшая чувствительность сенсоров достигается за счёт использования в качестве катализатора окисления метана наночастиц Pd-Pt. Однако существенной проблемой таких наночастиц является их низкая долговременная стабильность при рабочей температуре 500 °С. Повысить стабильность можно путём добавления промоторов на основе переходных металлов, таких как Ni. В настоящее время для получения каталитических частиц наиболее часто используется метод пропитки пористого оксидного носителя растворами прекурсоров с последующим их термическим разложением. Целью данной работы стала усовершенствование палладиево-платиновых катализаторов путём добавления никеля. В качестве ключевой характеристики сенсоров, позволяющей оценить оптимизацию катализатора, в данной работе выбрана стабильность сенсорного отклика.

Наночастицы катализатора формировали на γ -Al₂O₃ методом пропитки водными растворами 0,6 М PdCl₂ + 0,2 М H₂PtCl₆ + 2,2 М HCl и 0,05 М Ni(NO₃)₂.

По данным растровой просвечивающей электронной микроскопии (РПЭМ) средний размер полученных наночастиц составил 26 ± 8 нм. Исследование долговременной стабильности полученных сенсоров в течение 7 дней непрерывной работы при температуре активной зоны 500 °С показало, что для всех сенсоров наблюдается увеличение значения температуры активной зоны при значении 50% сенсорного отклика (T₅₀). Наибольшую стабильность работы демонстрируют сенсоры с наночастицами состава 3Pd-Pt-1/4Ni. Для них увеличение T₅₀ за 7 дней работы составило 3,1% ± 0,4%, для сенсоров, не содержащих Ni, данное значение составило 3,7% ± 2,6%, что объясняется образованием шпинели NiAl₂O₄, обнаруженной в составе катализатора по данным РФА, которая увеличивает стабильность нанесённых наночастиц.

Было показано, что использование промоторов из переходных металлов может приводить к улучшению долговременной стабильности работы термокаталитических сенсоров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда РНФ-25-23-00306

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СФЕРОНИЗОВАННОГО ПРИРОДНОГО ГРАФИТА С РАЗЛИЧНОЙ УДЕЛЬНОЙ ПЛОЩАДЬЮ ПОВЕРХНОСТИ

Подкина Ю.Д., Махина В.С., Клюкова К.Е., Грачева А.В.

МГУ имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия
podkina.yulia9@gmail.com

В настоящее время наиболее распространенным материалом для анодов литий-ионных аккумуляторов является природный чешуйчатый графит. Однако морфология исходной графитовой чешуйки тормозит интеркаляцию ионов лития, в связи с чем такой анодный материал обладает низкой емкостью [1]. Целью данной работы является определение электрохимических характеристик природного графита, модифицированного путем механической обработки с помощью сферонизатора LNP-V18.

Исследуемые образцы включали природный чешуйчатый очищенный графит ГТ-1 исходный и полученный при различных нагрузках на мельницу и классификатор сферонизатора и коммерческий графит SG-17 в качестве эталона.

Показано, что при изменении нагрузки на мельницу с 30 до 50 Гц и нагрузки на классификатор с 50 до 70 Гц, размер частиц D_{50} уменьшается с 125 мкм до 28 мкм и удельная площадь поверхности увеличивается с 2,1 м²/г до 5,5 м²/г.

Для исследования электрохимических свойств были собраны ячейки типа coin cell. Построен график зависимости удельной разрядной емкости от количества циклов для каждого образца (рис.1). Для сферонизованных анодных материалов с размером частиц D_{50} 28 мкм удельная разрядная емкость в первом цикле составила 362 мА·ч/г, а кулоновская эффективность достигла 92%. Это свидетельствует о положительном влиянии сферонизации на электрохимические характеристики, при этом свойства полученного материала полностью соответствуют свойствам коммерческого анодного материала.

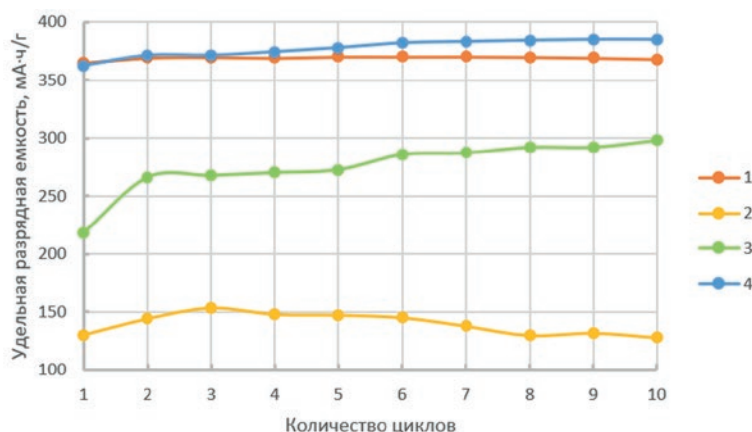


Рис.1. График зависимости удельной разрядной емкости от количества циклов.

1 – коммерческий анодный материал SG-17, 2 – природный чешуйчатый графит,
3,4 – сферонизованные природные графиты, с удельной площадью поверхности 2,1 и 5,5 м²/г

[1] Biber B., Sander S., Martin J., Wohlfahrt-Mehrens M., Mancini M. Improved production process with new spheroidization machine with high efficiency and low energy consumption for rounding natural graphite for Li-ion battery applications // Carbon. 2023. Vol. 201. 847-855.

СТАБИЛЬНОСТЬ ВТСП-ЛЕНТ ВТОРОГО ПОКОЛЕНИЯ ПОСЛЕ ПРИЛОЖЕНИЯ СЖИМАЮЩИХ МЕХАНИЧЕСКИХ НАГРУЗОК

[Преображенский И.И.](#)^{1,2}, Макаренко М.Н.¹, Шавкин С.В.¹

¹ НИЦ Курчатовский институт

² Химический факультет, МГУ имени М.В. Ломоносова
preo.ilya@yandex.ru

В рамках развития современного материаловедения интерес вызывает использование высокотемпературных сверхпроводящих материалов (ВТСП) в области электроэнергетики и технологии магнитов с гигантским полем [1, 2]. Технология получения ВТСП-лент второго поколения включает в себя нанесение буферных слоев, ВТСП и защитного покрытия, такого, как медь или медь с дополнительным слоем припоя [3]. При изготовлении токонесущих элементов из пакетов ВТСП лент в процессе компактирования кабеля внешние механические нагрузки могут вызвать деградацию токовых характеристик лент. Поэтому важно провести изучение влияния механических нагрузок на токонесущие свойства ВТСП проводов, в том числе имеющих различную архитектуру слоев. Таким образом, целью данной работы явилась оценка изменений значений и распределения критического тока в ВТСП-лентах второго поколения с различной архитектурой при приложении к ним сжимающих механических нагрузок при комнатной температуре.

В качестве образцов для исследования использовали два типа лент: нелуженые и луженые ВТСП ленты, изготовленные в компании SuperOx, а также нелуженые ленты, полученные в НИЦ Курчатовский институт [4]. Образцы ВТСП-лент были получены по технологии IBAD/PLD. Механические испытания проводили с использованием испытательной машины «Instron 1195» с нагрузкой до 400 МПа, шаг нагрузки составлял 50 МПа при комнатной температуре. Для оценки захваченного магнитного поля ВТСП-образцов использовали холловский магнитометр.

При выполнении данной работы была проведена сравнительная характеристика ВТСП-лент с различной архитектурой при оценке стабильности к сжимающим механическим нагрузкам. Показано, что процесс лужения ведет к уменьшению стабильности ВТСП-лент к механическим нагрузкам, и для луженых лент происходит более быстрая потеря тока, чем для не луженых, после приложения механических нагрузок. Полученные данные необходимо учитывать при проведении расчетов и изготовлении сверхпроводниковых устройств, таких как токонесущие элементы.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

[1] M. Manso Jimeno, J.T. Vaughan, S. Geethanath NMR in Biomedicine. 2023. № 36(9). e4921.

[2] Z. Wang. Procedia Computer Science. 2023. № 228, P. 163-170.

[3] J.W. Ekin Handbook of Superconductivity. CRC Press. 2022. P. 448-466.

[4] И.И. Преображенский, В.В. Гурьев, Д.Н. Диев, А.В. Наумов, А.В. Поляков, К.В. Мосеев, М.Н. Макаренко, С.В. Шавкин Сверхпроводимость: фундаментальные и прикладные исследования. 2024. № 2(2). С. 31-41.

ПЬЕЗОФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПВДФ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

Рабаданова А.А.¹, Собола Д.С.¹, Селимов Д.А.^{1,2},
Алиханов Н.М.-Р.², Оруджев Ф.Ф.^{1,2}

¹НИЛ «Smart Materials Laboratory»,

ФГБОУ ВО Дагестанский Государственный Университет, Махачкала

²Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского федерального исследовательского центра
РАН; Россия, 367015, г. Махачкала, Россия
rabadanova.alinka@mail.ru

В последние годы разработка многофункциональных материалов путем объединения как органических, так и неорганических компонентов привлекает все большее внимание. Одним из наиболее распространенным методом изготовления композитных материалов, является мембранная технология [1, 2]. В связи с увеличением загрязнения сточных вод и растущим спросом на возобновляемые источники энергии, одним из перспективным методом очистки сточных вод стали каталитические процессы (AOPs). Применение мембран для очистки сточных вод является одним из эффективного решения. Одним из интересных материалов для использования в качестве связующей подложки является полукристаллический фторполимер поливинилиденфторид (ПВДФ), известный своей высокой диэлектрической проницаемостью, за счет поляризованной сегнетоэлектрической фазы, демонстрирует высокий пьезоэлектрический отклик [3, 4]. Среди различных типов ферритов, гексаферриты, являются уникальными материалами, за счет полупроводниковой природы, обладающей высокой намагниченностью насыщения из-за магнито-плумбитовой структуре, высокие магнитострикционные коэффициенты [5].

В рамках исследования была синтезирована функциональная полимер-неорганическая мембрана с различной массовой загрузкой ПВДФ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (2,5, 10%) методом термоиндуцированной инверсии фаз из не растворителя (NIPS-TIPS) [6]. Полученные образцы были исследованы методами сканирующей электронной микроскопией (СЭМ), инфракрасной спектроскопией с преобразованием Фурье (ИК-Фурье), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС) и термический анализ методом ДСК. Исследования показали, что включение наночастиц $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ преимущественно способствует увеличению доли электроактивной фазы (F_{EA}). С помощью РФЭС были исследованы химические состояния поверхности. В результате добавление $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (10% по массе) в матрицу PVDF, полученный композит показал высокую эффективность (94%) в ходе разложения модельного красителя метиленового синего.

Таким образом, разработка новых гибридных функциональных материалов актуальной задачей для решения проблем, связанных не только с очисткой сточных вод. Эти материалы обладают улучшенными свойствами, снижают риск вторичного загрязнения и обладают потенциалом для производства возобновляемой энергии.

**Работа выполнена при финансовой поддержке гранта
Российского научного фонда проект № 22-73-10091**

[1] Orudzhev F. et al. Porous hybrid PVDF/BiFeO₃ smart composite with magnetic, piezophotocatalytic, and light-emission properties – Catalysts, 2023, T. 13., №. 5., C. 874.

[2] Orudzhev F. et al. Piezo-enhanced photocatalytic activity of the electrospun fibrous magnetic PVDF/BiFeO₃ membrane – Polymers, 2023, T. 15, №. 1, C. 246.

[3] Dallaev R. et al. Brief review of PVDF properties and applications potential – Polymers. – 2022. – T. 14. – №. 22. – C. 4793.

[4] Orudzhev F. et al. Ultrasound and water flow driven piezophototronic effect in self-polarized flexible α -Fe₂O₃ containing PVDF nanofibers film for enhanced catalytic oxidation – Nano Energy, 2021, T. 90, C. 106586.

[5] Dharani S. et al. Barium hexaferrite nanoparticles embedded on graphitic carbon nitride for visible light photocatalytic degradation – Carbon Letters, 2025, C. 1-12.

[6] Magomedova A. G. et al. Combination NIPS/TIPS Synthesis of α -Fe₂O₃ and α/γ -Fe₂O₃ Doped PVDF Composite for Efficient Piezocatalytic Degradation of Rhodamine B – Molecules (Basel), 2023, T. 28, №. 19.

ОСТЕОКОНДУКТИВНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\text{--Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ДЛЯ ОСТЕОПЛАСТИКИ

[Рассолова Ю.Р.](#)¹, Мурашко А.М.¹, Исаева В.Е.¹, Климашина Е.С.²,
Филиппов Я.Ю.¹, Путляев В.И.^{1,2}

¹Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

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

rassolovayr@my.msu.ru

Перспективным материалом с точки зрения создания биорезорбируемых имплантатов является керамика на основе фосфатов магния, благодаря улучшенным биологическим и механическим характеристикам. Для медицинского применения интересно изучение составов в области $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\text{--Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ за счет формирования нейтрального уровня pH, а также подходящей скоростью растворения. Эффективность протекания регенерационных процессов обусловлена наличием взаимосвязанной системы макропор, что возможно осуществить с помощью стереолитографической 3D-печати. Таким образом, целью данной работы стала разработка биорезорбируемых остеокондуктивных керамических материалов на основе системы $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\text{--Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ для медицинского применения.

Порошковые прекурсоры фосфатов магния были получены методом пиролиза аэрозоля, с формированием субмикронных сферических частиц, с помощью золь-гель синтеза, приводящего к образованию агломератов из частиц размером порядка 1 мкм, а также твердофазным методом, характеризующимся более грубой морфологией. Термообработка составов после пиролиза при 700°C приводит к разложению остаточных нитратов и удалению влаги в виде газообразных продуктов с сохранением размера частиц. По данным дилатометрического анализа была выбрана температура спекания прессовок – 1100°C с выдержкой в течение 3 часов. Метод пиролиза аэрозоля позволяет получать керамику с наибольшей плотностью во всем диапазоне составов. Наиболее эффективно процесс спекания протекает для эвтектического состава, плотность которого достигает 93%. Уменьшение времени выдержки при термообработке материалов на основе ортофосфата магния и эвтектического состава позволило уменьшить размер зерна. Увеличение температуры спекания пирофосфата магния, а также введение добавки ортофосфата магния приводит к значительному повышению плотности получаемой керамики от 75 до 88%.

Исследованы фоточувствительные характеристики суспензий, полученных на основе фосфатов магния, для определения параметров проведения стереолитографической печати. Выбран режим термообработки напечатанных структур, позволяющий избежать растрескивания индивидуальных слоев после печати и получить структуры с заданной архитектурой порового пространства.

По результатам МТТ-теста было показано отсутствие цитотоксичности керамических материалов, полученных с использованием метода пиролиза аэрозоля. При этом материалы, полученные твердофазным методом, демонстрируют меньшую выживаемость клеток.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ, проект № 24-29-00396

ПРОГНОСТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОЦЕНКИ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОМАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ

[Раудсеп В.А.](#), Бараблина Ю.Е.

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия
varaudsep@itmo.ru

В данном исследовании разработана модель для прогнозирования теплофизических свойств наножидкостей, содержащих неорганические наноматериалы, с использованием машинного обучения. Основное внимание уделено предсказанию удельной теплоёмкости, что критически важно для создания новых функциональных материалов.

Исследованы наножидкости на основе изопропилового спирта с добавлением оксида алюминия (Al_2O_3), известного высоким уровнем теплопроводности и стабильности. Эти свойства делают Al_2O_3 перспективным для применения в теплообменных системах, таких как охлаждение электроники и системы кондиционирования. Улучшение теплообмена с помощью наножидкостей может существенно повысить эффективность оборудования и снизить энергозатраты.

В исследовании использовали экспериментальные данные, согласно которым средний размер наночастиц составляет 53 нм при объемной доле 2%. Удельная теплоёмкость этих наночастиц была установлена на уровне 773 Дж/(кг·К), тогда как базовой жидкости — 2400 Дж/(кг·К) [1]. Для построения модели использован метод Random Forest, оптимизированный через GridSearchCV. Модель протестирована на данных, полученных с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC). Предсказанное значение удельной теплоёмкости составило 2428,32 Дж/(кг·К), что близко к экспериментальным данным ($\text{MSE} = 4,16$, $R^2 = 0,99999$).

Анализ влияния параметров, таких как размер частиц и температура, продемонстрировал возможность адаптации модели для различных базовых жидкостей и наноматериалов, что открывает новые горизонты для прогнозирования свойств наножидкостей с другими неорганическими компонентами.

Разработанная модель служит инструментом для изучения теплофизических свойств наножидкостей и может быть использована для оптимизации их состава. Применение таких жидкостей в теплообменных системах может значительно повысить их эффективность, что особенно актуально в условиях растущих требований к энергетической эффективности и экологической устойчивости. Исследование вносит вклад в развитие методов физико-химического анализа и проектирование новых материалов для теплообменных систем и химической технологии.

[1] Лозовский Т., Шимчук Н., Мотовой И., Железный В. Влияние примесей наночастиц Al_2O_3 на теплоемкость изопропилового спирта // Холодильная техника та технологія. 2016. № 52. С. 70–79.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЁНОК СОСТАВА $\text{TiO}_2\text{:xEu}$ ($x=0-5$ ат.%) ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ С ПОМОЩЬЮ АЛКОКСОАЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ МЕТАЛЛОВ

**Рахимова З.И.^{1,2}, Горобцов Ф.Ю.¹, Симоненко Т.Л.¹,
Симоненко Н.П.¹, Симоненко Е.П.¹**

¹Лаборатория физикохимии керамических материалов ИОНХ РАН, Москва, Россия

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

zar1406@mail.ru

Диоксид титана (TiO_2) – это широко используемый полупроводниковый материал с уникальными фотокаталитическими и электронными свойствами. Он находит применение в различных областях: от пигментов и красок до фотокатализа, газовой сенсорики и солнечной энергетики. Среди различных кристаллических модификаций диоксида титана особый интерес представляет анатаз, благодаря высокой фотоактивности и специфическим поверхностным свойствам. Диоксид титана особенно перспективен при допировании различными элементами (в первую очередь РЗЭ) в качестве фотолуминесцентного и электрохромного материала. Выбор прекурсора при получении TiO_2 определяет используемый метод синтеза, особенности его протекания и свойства конечного продукта. Перспективными прекурсорами нам представляются алкоксоацетилацетонаты металлов, которые могут применяться при гидротермальном выращивании плёнок [1,2]. Таким образом, целью данного исследования являлось исследование процесса получения плёнок состава $\text{TiO}_2\text{:xEu}$ (где $x=0-5$ ат.%) с использованием гидротермальной обработки и анализ влияния состава на морфологические и структурные особенности материалов.

В ходе исследования были выращены пленки состава $\text{TiO}_2\text{:xEu}$ ($x=0-5$ ат.%) при помощи гидротермальной обработки растворов прекурсоров. Полученные плёнки были охарактеризованы комплексом методов физико-химического анализа: ИК-спектроскопии, УФ-спектрофотометрии, РЭМ, АСМ, КР-спектроскопии и РФА с определением особенностей их микроструктуры и фазового состава, различных физических свойств, таких как оптическая ширина запрещенной зоны, работа выхода электрона с поверхности и т.д.

[1] Gorobtsov P.Y., Fisenko N.A., Solovey V.R., Simonenko N.P., Simonenko E.P., Volkov I.A., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. «Microstructure and local electrophysical properties of sol-gel derived $(\text{In}_2\text{O}_3\text{-10\%SnO}_2)/\text{V}_2\text{O}_5$ films», Colloids and Interface Science Communications, 2021, V. 43, p. 100452, DOI:10.1016/j.colcom.2021.100452;

[2] Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y., Pozharnitskaya V.M., Simonenko E.P., Glumov O.V., Melnikova N.A., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. «Pen Plotter Printing of MnO_x Thin Films Using Manganese Alkoxoacetylacetonate», Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2021, V. 66, No 9, pp. 1416-1424, DOI: 10.1134/S0036023621090138.

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СВС-ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ГИДРИРОВАНИЯ CO₂ И ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ И СО

**Ромазева К.А., Пугачева Е.В., Быстрова И.М., Икорников Д.М.,
Санин В.Н., Борщ В.Н.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук (ИСМАН),
ул. Академика Осипьяна, д.8, г. Черноголовка, Московская область
xenia_romazeva@ism.ac.ru*

Выбросы CO₂ в атмосферу являются одной из главных причин изменения климата, а выбросы СО и несгоревших углеводородов приводят к загрязнению воздуха. Поэтому разработка эффективных катализаторов на уменьшение выбросов парниковых газов и вредных веществ, является крайне актуальной задачей [1]. Для достижения высокой степени очистки часто используются катализаторы на основе благородных металлов, однако их высокая стоимость ограничивает широкое применение. Поэтому активно ведутся исследования по разработке более дешевых и эффективных катализаторов на основе переходных металлов.

В настоящем исследовании были синтезированы катализаторы на основе высокоэнтропийных сплавов (ВЭС), полученных методом центробежного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из порошков оксидов основных элементов (Fe₂O₃, Co₃O₄, NiO, CuO, Cr₂O₃), а также металлов La и Al. Алюминий использовался как в качестве восстановителя, так и как компонент ВЭС, причем с избытком. После синтеза сплавы дробились, подвергались выщелачиванию раствором NaOH для удаления избытка алюминия с целью формирования разветвленной поверхности, и стабилизации этой поверхности обработкой 10 %-ным раствором H₂O₂ [2]. Были получены катализаторы с составом по активным металлам FeCoCuLa, FeCoNiCrLa и FeCoNiCuCrLa. Физико-химические свойства прекурсоров и катализаторов были исследованы методами РФА, СЭМ/ЭДА и БЭТ. Катализаторы содержали остаточный алюминий и сохраняли, как и прекурсоры, ОЦК решетку ВЭС. Все образцы катализаторов были испытаны в процессах глубокого окисления пропана и СО, и гидрирования СО₂ при атмосферном давлении. Результаты показали, что наивысшей активностью обладает катализатор FeCoNiCuCrLa: в реакции гидрирования СО₂ при 400°C конверсия СО₂ достигает 35,8% с селективностью по метану 65%, СО полностью сгорает при температуре 300°C, в реакции окисления пропана при 400 °C конверсия пропана составляет 95,36%.

[1]. Bazhenov S., et al, Technical and economic prospects of CCUS projects in Russia. Sustainable. Mat. and Technologies, Vol. 33, 2022, e00452
Doi 10.1016/j.susmat.2022.e00452

[2]. Pugacheva E., et al. Multifunctional Catalysts Based on High-Entropy Transition Metal Alloys Int. J. of SHS, Vol. 33, 2024 DOI: 10.3103/S1061386224700158

ГОРЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СИСТЕМЫ W-ПТФЭ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ДОБАВКАМИ

Серопян С.А., Сайков И.В., Волченко Е.И.

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова,
Российской академии наук, Черноголовка, Россия
stepan.seropyan@yandex.ru*

Реакционные материалы (РМ) представляют собой порошковые смеси инертные при нормальных условиях, но при высокоскоростном или тепловом воздействии они способны реагировать с выделением большого количества тепла, конденсированных и газообразных продуктов. Ввиду их уникальных свойств такие материалы применимы для создания высокой температуры и давления в замкнутом объеме. В системе W-ПТФЭ (политетрафторэтилен) не реализуется самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Для реализации в ней СВС необходимо использовать активирующие добавки, такие как алюминий, оксиды металлов и др. [1]. Целью данной работы является реализация СВС в системе 80 мас.%W-20 мас.%ПТФЭ с помощью различных добавок и изменения дисперсности порошка вольфрама.

В результате исследования температуры и скорости горения системы W-ПТФЭ с различными добавками (таблица 1) было установлено, что использование наноразмерного вольфрама (nW) вместо микроразмерного (μ W) снижает температуру воспламенения с 1000 до 800 °С. Применение nW повышает скорость горения с 0,65 мм/с до 4 мм/с, что сопровождается сокращением времени индукции с 6 до 1,5-2 секунд. Наибольшую полноту синтеза имеет состав с добавкой 5 мас. % Ni-Al. Использование nW вместо μ W повышает полноту синтеза. Увеличение скорости горения и сокращение времени индукции делают процесс более энергоэффективным и управляемым.

Таблица 1. Количественный анализ продуктов синтеза

Добавки	μ W 5%Ti	nW 5%Ti	μ W 10%Ti	nW 10%Ti	μ W 5%(Ni-Al)	nW 5% (Ni-Al)	μ W 5%(Ti-2B)	nW 5%(Ti-2B)
Фазы	Массовая доля продуктов %							
W	55	59	59	66	35	52	45	67
W ₂ C	32	30	26	10	11	20	27	15
WC	13	5	6	3	41	17	7	2
Ni ₂ W ₄ C	—	—	—	—	—	11	—	—
Ni ₁₀ W ₃ C ₃	—	—	—	—	9	—	—	—
AlF ₃	—	—	—	—	4	—	—	—
W ₂ B	—	—	—	—	—	—	12	9
Ti ₂ C	—	—	9	21	—	—	9	7
TiWC ₂	—	6	—	—	—	—	—	—

Исследование было поддержано грантом Российского Научного Фонда № 24-29-00787
<https://rscf.ru/project/24-29-00787/>

[1] Saikov I.V., Seropyan S.A., Malakhov A.Yu., et al. Metals, 11, 1355, 2021.

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СПЛАВОВ, СОЗДАНЫХ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Fe-Al-Mn С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

Сивакова А.О., Сычев А.Е., Карпов А.В.

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук (ИСМАН), ул. Академика Осипьяна,
д.8, г. Черноголовка, Московская область, 142432, Россия
sivakovaalina@yandex.ru

Данная работа посвящена получению перспективных тройных сплавов на основе системы Fe-Mn-Al [1] методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и исследованию их магнитных и термоэлектрических свойств в широком диапазоне температур, в частности электросопротивление.

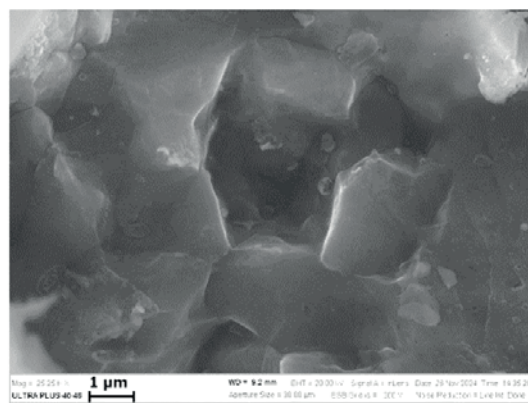
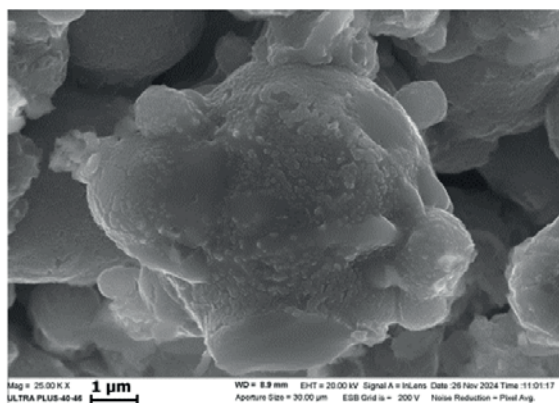


Рис. 1. СЭМ синтезированного сплава на основе FeMnAl

В исследуемой системе процесс синтеза происходит в режиме фронтального распространения волны горения со скоростью ~ 3 мм/с. СВС-реакция в системе Fe-Al-Mn экзотермическая, горение протекает при температурах выше температуры плавления Al ($T_{пл.} = 655$ °C) и ниже температуры плавления Mn (1243 °C) и Fe (1538 °C). Синтезированные сплавы имеют в своем составе тройную фазу $Al_{12,144}Fe_{4,59}Mn_{1,296}$ с триклинной кристаллической решеткой (PDF 66-0557) и фазу FeAl с кубической решеткой (PDF 78-3470).

Измерение величины удельного электросопротивления проводились в температурном диапазоне от 300 до 800 K. При комнатной температуре величина температурного коэффициента сопротивления (ТКС) равна 7.5 и 17.0 мкОм·м для составов 40 ат.% Fe-5 ат.%-MnAl и 32 ат.% Fe-2,5 ат.%-MnAl. На протяжении всего температурного интервала измерений величина ТКС для данных образцов растет и достигает своего максимума при максимальной температуре и равна 14.5 и 20.7 мкОм·м. Также следует отметить, что измерения воспроизводятся в цикле «нагрев-охлаждение», что означает отсутствие фазовых переходов и структурных изменений при нагреве образца и отсутствие дефектов. Значение величины удельного электросопротивления было получено с помощью лабораторной установки для измерения коэффициента Зеебека термоэлектрических материалов в диапазоне температур 300–800 K [2].

[1] Dash Sh., Lukoyanov A.V., Nancy, Mishra D., Mohammed Rasi U.P., Gangineni R.B., Vasundhara M., Patra A.K. Structural stability and magnetic properties of Mn_2FeAl alloy with a β -Mn structure // JMMM. 2020. V. 513. P. 167205. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167205>

[2] Karpov A.V., Sytschev A.E., Sivakova A.O. Device for measurement the seebeck coefficient of thermoelectric materials in the temperature range 300–800 K. Meas Tech, 2023, 66, Pages 628-635. <https://doi.org/10.1007/s11018-023-02275-w>

ТЕРМООБРАБОТКА КАК ПУТЬ ФОРМИРОВАНИЯ КИСЛОРОД-ДЕФИЦИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ SnO_2 РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИИ

**Скрипкин Е.В.¹, Подурец А.А.¹, Филосов Н.Г.², Серов А.Ю.², Агекян В.Ф.²,
Бобрышева Н.П.¹, Осмоловский М.Г.¹, Вознесенский М.А.¹, Осмоловская О.М.¹**

¹Институт Химии СПбГУ,

²Физический факультет СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия
skripkin.053@gmail.com

Из-за растущего объема городских и промышленных сточных современное прикладное материаловедение сталкивается с необходимостью разработки технологии для их эффективной очистки. Фотокатализ представляет собой быстрое разложение молекулы загрязнителя, которое протекает за счет активных форм кислорода (АФК), образующихся на поверхности полупроводникового материала при электромагнитном воздействии. При этом, полагают, что кислородные вакансии имеют первостепенное значение для генерации (АФК).

Получение эффективного кислород-дефицитного материала-фотокатализатора представляет собой нестандартную задачу, сопряженную с одновременным уменьшением количества дефектов, способных захватывать носители заряда и ухудшать фотокаталитические характеристики, а также с формированием большого числа вакансий при условии сохранения кристаллической структуры. В ходе наших предыдущих исследований было показано, что при синтезе наночастиц SnO_2 методом осаждения кислородные вакансии преимущественно формируются в объеме материала, а дефекты иной природы – на поверхности и в межкристаллитных границах. Таким образом, в настоящей работе, используя данные ТГА-ДСК для выбора температуры, была проведена термообработка при 250, 500 и 750°C. Образцы были охарактеризованы методами РФА, ПЭМ, SAED, БЭТ, ЭПР, РФЭС и КР-спектроскопии. Рассчитаны структурные параметры, включая количество вакансий и дефектов. Исследованы фотокаталитические характеристики.

Установлено, что термическая обработка приводит к изменению формы частиц со сферической с диаметром 4 нм на стержнеобразную длиной 29 нм. По мере увеличения температуры термообработки существенно уменьшается количество дефектов, сигналы КР-спектра наночастиц, полученных при 750°C, отвечают колебательным модам массивного образца; количество вакансий незначительно увеличивается; наблюдается сдвиг полосы люминесценции в синюю область. Эффективность фотодегradации увеличивается с увеличением размера наночастиц; для оптимального образца разложение модельного красителя составило более 90% за 7 минут под УФ-излучением.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект 23-23-00408.

**Автор благодарит ресурсные центры «РДМИ», «МАСВ», «ОЛИМВ», «Нанотехнологии»,
«ФМИП» Научного парка СПбГУ.**

ОЦЕНКА ТЕПЛОРАСПРЕДЕЛЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ГРАДИЕНТНОГО МАТЕРИАЛА «СТАЛЬ-NiAl» МЕТОДОМ СВС В ЗАКРЫТОМ РЕАКТОРЕ

Смирнов А.В., Малахов А.Ю., Серопян С.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук (ИСМАН),
ул. Академика Осипьяна, д.8, г. Черноголовка, Московская область
smirnov_av@ism.ac.ru

Одним из наиболее перспективных теплоносителей для концентрированных солнечных и атомных электростанций являются расплавы солей. Применение расплавов солей сопряжено с воздействием высокотемпературной коррозии и абразивного износа на стенки контуров циркуляции [1]. Такие условия эксплуатации ведут к разрушению защитного слоя, а затем и поверхности стенки. Вследствие этого, получение материалов, способных сопротивляться коррозии и абразивному износу, является актуальной задачей для энергетического машиностроения.

Благодаря энергоэффективности СВС является перспективным способом получения функционально-градиентных материалов. Однако, для поиска оптимальных комбинаций слоев и схемы реактора необходимо детальное понимание распределения тепловых полей в процессе получения материала.

Целью данного исследования было изучить особенности теплораспределения на границе контакта между сталью и таблеткой Ni-Al в процессе распространения волны горения, а также создать опытный образец с градиентной структурой.

В расчете рассматривался двумерный случай теплораспределения в реакторе, когда стальной диск толщиной 2 мм находился в непосредственном контакте с таблеткой Ti-C толщиной 10 мм. С противоположной стороны к стальному диску примыкала таблетка Ni-Al толщиной 4 мм. Первоначально был проведен расчет температурного профиля волны горения в таблетке Ti-C, позволивший определить градиент температур к моменту достижения волной горения поверхности стального диска. В зоне контакта стального диска и таблетки Ti-C задавался тепловой поток, эквивалентный тепловыделению при реакции титана с углеродом. Оценка температурных значений проводилась в двух точках: на границе сталь-Ni-Al и на границе Ni-Al-теплоизоляция.

Проведенные расчеты позволили определить оптимальную схему проведения эксперимента по получению образца с градиентной структурой. Правильность оценки была подтверждена экспериментально.

Установлено, что температурный градиент в таблетке перед началом реакции Ni+Al составляет 92,5 К/мм, что указывает на протекание СВС в режиме послойного горения.

[1]. Никитина Е. В. и др. Высокотемпературная коррозия в расплавленных солях: учебно-методическое пособие. – 2021, с. 5-6

СИНТЕЗ ДИОКСИДА ОЛОВА ПРИ КОМБИНАЦИИ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ И ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ РЕЦЕПТОРНОГО КОМПОНЕНТА ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

**Соломатов И.А.^{1,2}, Фисенко Н.А.¹, Симоненко Н.П.¹, Мокрушин А.С.¹,
Горобцов Ф.Ю.¹, Симоненко Т.Л.¹, Симоненко Е.П.¹**

¹Лаборатория физикохимии керамических материалов, ИОНХ РАН, Москва, Россия

²Национальный исследовательский университет «Высшая Школа Экономики», Москва, Россия
ivsolomатов@yandex.ru

Оксиды металлов благодаря своей высокой химической и термической устойчивости активно применяются в широком спектре областей науки и техники. Диоксид олова, являясь полупроводником *n*-типа с большой шириной запрещённой зоны и высокой подвижностью электронов, используется в качестве рецепторного компонента газовых сенсоров, а также в качестве компонентов катализаторов, суперконденсаторов, литий-ионных батарей и пр. [1, 2] Один из наиболее распространённых методов синтеза наноразмерного SnO₂ – химическое осаждение из растворов хлорида олова(II) или хлорида олова(IV) с помощью раствора гидрата аммиака или гидроксидов щелочных металлов. Может быть проведена гидротермальная обработка, от условий которой зависит размер частиц и степень их агломерации. Комбинация этих методов позволяет получать SnO₂ с заданным размером частиц и микроструктурой. Целью данной работы было изучение процесса синтеза наноразмерного диоксида олова при комбинации метода химического осаждения и гидротермальной обработки, а также апробация полученного материала в качестве рецепторного компонента газовых сенсоров. Для этого в качестве источника катионов олова использовали раствор хлорида олова(II) в разбавленной соляной кислоте, в роли основания – 5%-й водный раствор гидрата аммиака, а для дополнительного окисления ионов Sn²⁺ использовали 6%-й водный раствор пероксида водорода. Полупродукт был подвергнут гидротермальной обработке при различных температурах (120, 160 и 200°C) в течение 2 часов. Сформированные порошки диспергировали в смеси этилцеллюлозы и α-терпинеола для получения функциональных чернил, которые были использованы для микроэкструзионной печати плёнок SnO₂. Полученные материалы исследованы с применением комплекса физико-химических методов анализа для изучения химического состава, а также микроструктурных и функциональных характеристик.

**Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-13-00254,
<https://rscf.ru/project/24-13-00254/>**

[1] N.A. Fisenko, I.A. Solomатов, N.P. Simonenko, A.S. Mokrushin, P.Y. Gorobtsov, T.L. Simonenko, I.A. Volkov, E.P. Simonenko, N.T. Kuznetsov, *Sensors*, 2022, 22, 9800. <https://doi.org/10.3390/s22249800>

[2] N.P. Simonenko, T.L. Simonenko, E.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2019, 64, 1758–1761. <https://doi.org/10.1134/S0036023619140092>

ААСVD СИНТЕЗ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ZnO/CuO ДЛЯ ХЕМОРЕЗИСТИВНЫХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

Стройкова А.Р.^{1,2}, Мокрушин А.С.², Симоненко Н.П.², Симоненко Е.П.²

¹Институт материалов современной энергетики и нанотехнологии РХТУ

²Лаборатория физикохимии керамических материалов ИОНХ РАН

Liissaa737@yandex.ru

Оксид цинка (ZnO) является полупроводником *n*-типа с шириной запрещенной зоны порядка 3.37 эВ, а оксид меди – полупроводник *p*-типа с $E_g = 1.2$ эВ. Наноконпозиты ZnO/CuO широко применяются в различных областях науки и техники, в частности, в газовой сенсорике, благодаря наличию *n*-/*p*- гетероструктуры.

Одним из методов получения тонких наноструктурированных плёнок является аэрозольное осаждение из газовой фазы (ААСVD), которое основано на использовании аэрозоля для транспортировки газом носителем в нагретую зону реактора и формировании покрытий с заданным составом. ААСVD процесс является относительно дешёвым и легко масштабируемым для производства тонких плёнок при атмосферном давлении, обеспечивая высокие скорости осаждения.

В данной работе применялся метод ААСVD для формирования двухслойных тонких наноструктурированных плёнок ZnO/CuO. В качестве базового слоя использовалась сплошная плёнка ZnO на поверхности которой формировалась плёнка CuO с островковой структурой. В качестве прекурсоров использовались растворы ацетилацетоната цинка и меди в метаноле. Синтез плёнок осуществлялся на установке, включающей расходомер, ультразвуковой генератор аэрозоля, печь с поточной камерой и систему улавливания аэрозоля. В качестве газа-носителя использовался азот с расходом 200 мл/мин. Подобраны различные технологические режимы получения плёнок CuO различной дисперсности с островковой наноструктурой. Осаждение проводилось на различные типы подложек: поликристаллический оксид алюминия, стекло и кремний. После завершения синтеза производилась дополнительная термообработка подложек на воздухе для удаления органических соединений с поверхности плёнок.

Полученные плёнки охарактеризованы с применением комплекса различных методов физико-химического анализа. Микроструктура и морфология изучена методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и атомно силовой микроскопии (АСМ), фазовый состав – методами рентгенофазового анализа (РФА) и Раман-спектроскопии. В результате работы сделаны выводы о влиянии температуры термообработки на микроструктуру и дисперсность, а также фазовый и химический состав полученных тонких плёнок ZnO/CuO.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН)

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКЕ

Тестов Д.С., Моржухина С.В., Моржухин А.М.

Государственный университет «Дубна», Дубна, Россия
dims13-1994@yandex.ru

В работе изучены физико-химические свойства теплоаккумулирующих материалов (ТАМ) на основе $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и рассмотрен потенциал их внедрения в системы электрического теплого пола. В качестве ТАМ рассмотрены составы 1-3 без указания соотношений (таблица 1), созданные по методике, описанной в работе [1]. Несмотря на то, что нитраты переходных металлов неустойчивы при перегреве, соблюдение конструкционных, эксплуатационных ограничений позволяет предотвратить химическое разложение компонентов ТАМ. Это подтверждается экспериментальными дифрактограммами состава 2 в качестве примера на рисунке 1. Характеристические полосы сходятся с литературными пиками (PCPDFWIN, карты №251231 и №251219) до и после термоциклирования (условия термоциклирования и физико-химические свойства ТАМ представлены в таблице 1).

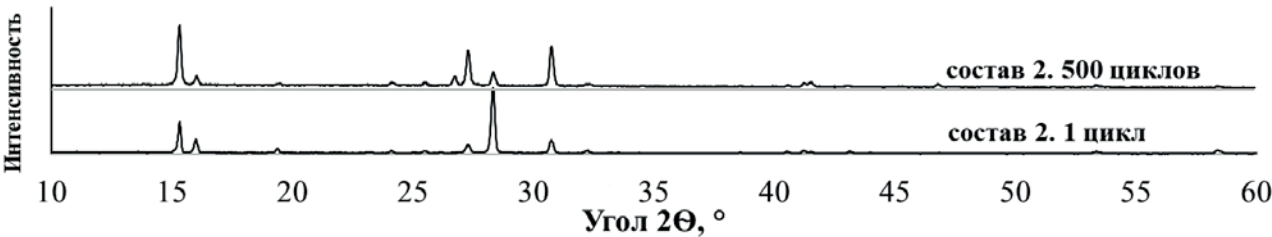


Рис. 1. Экспериментальные дифрактограммы состава 2 до и после термоциклирования

Таблица 1. Условия термоциклирования и физико-химические свойства составов 1-3

	Темп. диапазон, °С	Выдержка на макс./миним. температуре, мин	$t_{кр}$, °С (1/500 цикл)	$\Delta H_{пл}$, Дж/г (1/500 цикл)	$\Delta H_{кр}$, Дж/г, (1/500 цикл)
Состав 1: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + КМЦ + САЖА	5-35	2/2	31.2/-	117.9/127.5	122.2/-
Состав 2: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + КМЦ + EGгидр [1]	15-40	10/5	33.2/33.0	147.4/130.6	142.1/142.3
Состав 3: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + ZnO + EGгидр + КМЦ + EGгидр [1]	15-40	5/4	32.1/32.2	132.6/133.4	119.4/124.2

До и после термоциклирования физико-химические свойства остаются практически неизменными, что позволяет эффективно применять данные ТАМ для снижения потребляемой электроэнергии в системе теплого пола до 47 %.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУ РАН по проектам научных тем по научным исследованиям (№ FEEM-2024-0008), Рег. номер 102312200005-0-1.4.3.

[1] Тестов Д.С., Моржухина С.В., Гашимова В.Р. и др. Получение и исследование физико-химических свойств фазопереходных теплоаккумулирующих материалов на основе гексагидрата нитрата цинка. –Журнал физической химии, 2024, Т. 98, № 2, С. 11-27.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ Np(V) С СИЛИКАТ-СОДЕРЖАЩИМИ РАСТВОРАМИ

Тетерин А.Ю.^{1,2}, Кузенкова А.С.¹, Плахова Т.В.¹, Романчук А.Ю.¹

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

² НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

iurii.teterin@chemistry.msu.ru

В настоящее время атомная энергетика активно развивается как один из ключевых источников «зеленой» энергии. Однако одной из важнейших проблем, требующих серьезного внимания, остается безопасное захоронение радиоактивных отходов (РАО). На сегодняшний день одним из перспективных способов захоронения РАО является глубинное захоронение в различных геологических формациях. Среди радионуклидов, входящих в состав РАО, существенный вклад в общую активность вносит Np-237, который является долгоживущим радионуклидом. Для прогнозирования миграционного поведения Np из хранилищ РАО в случае чрезвычайных ситуаций, необходимо знание состава и свойств Np-содержащих фаз. Силикат-анионы и катионы щелочных металлов являются неотъемлемыми компонентами природных сред и защитных барьеров. В литературе описаны различные методы твердофазного синтеза силикатов нептуния с участием щелочных и щелочноземельных металлов [1]. Однако твердые фазы, формирующиеся из Np(V) в силикат-содержащих растворах, изучены недостаточно. Таким образом, целью данной работы является изучение поведения Np(V) в силикат-содержащих растворах и исследование структуры образующегося осадка.

В рамках работы методом УФ-спектрофотометрии были исследованы физико-химические формы Np(V) в силикат-содержащих растворах, методами рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопией (СЭМ), энергодисперсионным анализом (ЭДС) и ближней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (БТС РСП) состав и структура нептуний-содержащих осадков. В экспериментах по химическому осаждению варьировались значение pH (6 – 12) и концентрации Np(V) в растворе в пределах от 10^{-4} до 10^{-3} М. Концентрацию силикат-ионов не поднимали выше 0,011 г/л для избежания реакций поликонденсации. В качестве источника силикат-ионов был использован Na_2SiO_3 . Полученные в ходе химического осаждения нептуний-содержащие осадки были также подвергнуты гидротермальной обработке при 120°C в течение 24 часов.

Результаты спектрофотометрии подтверждают образование комплексов пятивалентного нептуния в силикат-содержащих растворах с Np(V) при pH больше 8. Основной результирующей фазой нептуния в синтезах при pH больше 8 был двойной карбонат Np(V) с кальцием, что можно объяснить высокой термодинамической стабильностью данного соединения, по сравнению с силикатами нептуния. При pH = 4 не наблюдалось образования твердой фазы нептуния.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №22-73-10056.

[1] G. B. Andreev, A. M. Fedoseev, V. P. Perminov & N. A. Budantseva. Synthesis and Characteristics of Double Np(VI) Potassium and Pu(VI) Potassium Silicates $\text{K}[(\text{NpO}_2)(\text{SiO}_3\text{OH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ and $\text{K}[(\text{PuO}_2)(\text{SiO}_3\text{OH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ – Radiochemistry, Volume 45, pages 488–490 (2003).

ПОЛУЧЕНИЕ МЕДНЫХ НАНОПРОВОЛОК В КАЧЕСТВЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПРОЗРАЧНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Топалова Я.Р.^{1,2}, Симоненко Н.П.¹, Горобцов Ф.Ю.¹, Симоненко Т.Л.¹,
Арсенов П.В.³, Симоненко Е.П.¹

¹Лаборатория физикохимии керамических материалов, ИОНХ РАН, Москва, Россия

²Национальный исследовательский университет «Высшая Школа Экономики», Москва, Россия

³Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
Долгопрудный, Россия
yartopalova@edu.hse.ru

В связи со стремительным развитием цифровых технологий спрос на новые материалы в настоящее время активно растет. Чтобы обеспечить гибкость устройств, токопроводящие части, входящие в их структуру, должны быть идеально пластичными и деформируемыми. Так, металлические нанопроволки, например, серебряные или медные, обладают низким поверхностным сопротивлением, высоким коэффициентом пропускания света и гибкостью, привлекли значительный интерес к применению в оптоэлектронных устройствах [1-3]. Хотя серебро обладает наиболее высокой электропроводностью, достаточно высокая стоимость ограничивают его применение в областях, требующих массового или крупносерийного производства. Таким образом, медные нанопроволки, характеризующиеся более низкой стоимостью, являются перспективным материалом для изготовления прозрачных электродов. В данной работе медные нанопроволки были получены гидротермальным методом. В качестве реагентов были использованы $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, декстроза, олеиламин и олеиновая кислота, которые гомогенизировали в смеси дистиллированной воды и этилового спирта. Выделение и очистка полученных нанопроволок происходила посредством последовательного промывания водой, гексаном и изопропиловым спиртом. Полученные таким образом медные нанопроволки наносили на поверхность стеклянных подложек методом вращения подложки, после чего материал обрабатывали раствором NaBH_4 для восстановления оксидной оболочки. Микроструктурные и функциональные свойства полученных в рамках исследования материалов были изучены с применением комплекса физико-химических методов анализа.

**Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда
№23-79-10081, <https://rscf.ru/project/23-79-10081/>**

[1] Arsenov P.V., Pilyushenko K.S., Mikhailova P.S. et al. Nano-Structures & Nano-Objects. – 2025. – V. 41. – P. 101429. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2024.101429>.

[2] Simonenko, N.P., Simonenko, T.L., Gorobtsov, P.Y. et al. Russ. J. Inorg. Chem. 69, 1301–1308 (2024). <https://doi.org/10.1134/S0036023624601697>.

[3] Simonenko, N.P., Simonenko, T.L., Gorobtsov, P.Y. et al. Russ. J. Inorg. Chem. 69, 1265–1275 (2024). <https://doi.org/10.1134/S0036023624601685>.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗЦОВ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ХРОМА (III), СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ L-ЛИЗИНОМ, МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Филиппов Д.Д., Нагдалян А.А., Татов А.В., Голик Д.Б., Серов А.М.

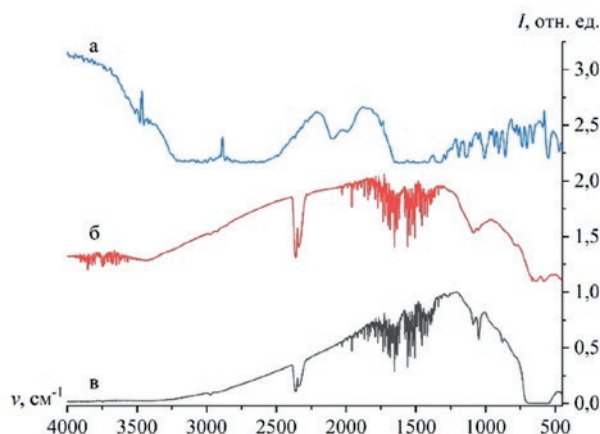
Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия
dio_5@mail.ru

Наноразмерный оксид хрома (III) является перспективным материалом для применения в различных областях промышленности. Например, данный материал используют при получении огнеупорных материалов и керамики с высокой температурой плавления и стойкостью к окислению [1]. Для улучшения свойств данных наночастиц их стабилизируют аминокислотами, например, *L*-лизином, предотвращающим их агрегацию и способствующим равномерному распределению частиц.

Именно поэтому целью данной работы является исследование образцов наночастиц оксида хрома (III), стабилизированных лизином, методом инфракрасной спектроскопии.

Наноразмерный Cr_2O_3 , стабилизированный *L*-лизином, получали методом химического осаждения. В качестве прекурсора хрома использовали хлорид хрома, в качестве растворителя – дистиллированную воду, в качестве осадителя – карбонат натрия, в качестве стабилизатора – *L*-лизин.

Полученные образцы наноразмерного Cr_2O_3 , стабилизированного *L*-лизином, были исследованы методом ИК-спектроскопии (рис. 1).



а – *L*-лизин; б – контрольный образец; в – НЧ Cr_2O_3 , стабилизированные лизином

Рис. 1. ИК-спектры *L*-лизина, контрольного образца НЧ Cr_2O_3 и наноразмерного Cr_2O_3 , стабилизированного *L*-лизином

Анализ полученных ИК-спектров показал, что взаимодействие наноразмерного Cr_2O_3 с *L*-лизином происходит на 1558 cm^{-1} через функциональную аминогруппу NH_2 .

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-76-10046),
<https://rscf.ru/project/23-76-10046/>.

[1] Колоницкий П. Д., Суходолов Н. Г. Микроволновый синтез оксида хрома // Вестник Санкт-Петербургского университета. Физика. Химия. – 2015. – Т. 2. – №. 1. – С. 93-97.

ЭНЗИМОПОДОБНАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ЦЕРИЯ: ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ

Филиппова А.Д., Созарукова М.М., Баранчиков А.Е., Иванов В.К.

Лаборатория синтеза функциональных материалов
и переработки минерального сырья ИОНХ РАН
arifilippova@yandex.ru

За последние два десятилетия неорганические наноматериалы, проявляющие энзимоподобную и антиоксидантную активность, привлекают значительное внимание исследователей за счет перспективного применения в терапии и диагностике социально-значимых заболеваний (контрастирующие агенты для МРТ диагностики, чувствительные биосенсоры, компоненты противоопухолевых препаратов, регенерирующие составы). Одним из наиболее интересных соединений, проявляющих энзимоподобные свойства, является диоксид церия, для которого надежно установлено наличие различных типов энзимоподобной активности (более десяти типов). Нанокристаллический диоксид церия способствует пролиферации нормальных клеточных культур *in vitro* и проявляет селективную цитотоксичность по отношению к опухолевым клеткам, однако достоверные механизмы биологической активности диоксида церия до сих пор не установлены. Детальный анализ энзимоподобной активности диоксида церия позволяет получить представление о действии оксидных наноматериалов в живых системах.

В рамках выполнения работы была установлена возможность управления энзимоподобной активностью диоксида церия путем изменения размера частиц CeO_2 , химического состава поверхности и среды. Энзимоподобная активность полученных материалов была изучена с помощью хемилюминесцентного метода в реакциях взаимодействия люминола с пероксидом водорода и люцигенина с супероксидным анион-радикалом. Впервые показана зависимость пероксидазоподобной и супероксиддисмутазоподобной активности CeO_2 от условий синтеза (температуры в диапазоне от 20 до 80°C) коллоидных растворов и от размера кристаллитов CeO_2 (в диапазоне от 2.5 до 5.1 нм). Увеличение температуры термической обработки зольей CeO_2 приводит к уменьшению пероксидазоподобной активности в 2.5 раза и к увеличению супероксиддисмутазоподобной активности примерно в 1.4 раза. Двукратное увеличение размера кристаллитов диоксида церия приводит к двукратному увеличению пероксидазоподобной активности зольей CeO_2 .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-13-00370.с

ОСОБЕННОСТИ СИЛИЦИРОВАНИЯ ГРАФИТОВ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК

Филиппова М.С., Грицкевич М.Д., Грачева А.В.

МГУ, кафедра ХТиНМ, Россия, 119991, Москва, тер. Ленинские горы д.1 стр.11.
filippovams@my.msu.ru

Изделия из силицированного графита востребованы в различных отраслях промышленности: химической, оборонной, машиностроении, атомной энергетике, металлургии и др. Наибольшее применение карбидокремниевая керамика получила в виде трущихся пар в ключевых узлах насосов, работающих в жестких условиях абразивных и химически-активных сред [1].

При производстве силицированного графита одним из ключевых факторов является выбор углеродных материалов для силицирования.

В ходе работы было выбрано два вида углеродного сырья сходного фракционного состава: графит на основе нефтяного кокса и угольного пека (№ 1); и графит, состоящий из производственных отходов — графитовой стружки, огарков и боя электродов, блоков, прочих изделий (№ 2). Каждый из видов графита смешивался со связующим, подвергался холодному одноосному прессованию, а затем проходил 2-х стадийный этап термообработки (для полимеризации и последующего удаления связующего). Силицирование образцов проводилось в вакууме [2].

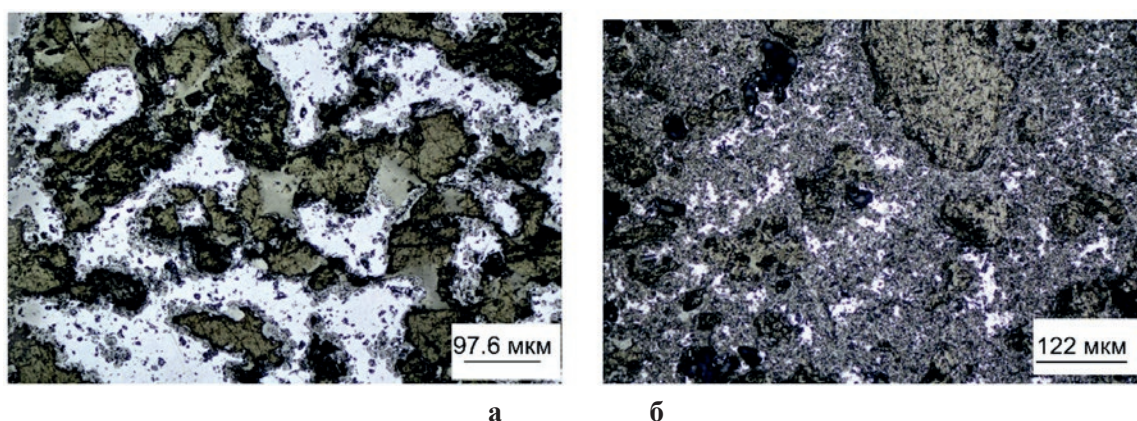


Рис.1 Изображения силицированных образцов с оптического микроскопа при увеличении 20х:
а – образец из графитового материала №1; б – образец из графитового материала №2

При сравнении оптических изображений образцов видно, что графит №1 содержит меньшее количество карбида кремния (серый цвет) и большее количество остаточного кремния (белый цвет), что, вероятно, связано с различием в исходных структурах графитов, и, как следствие, их реакционной способностью к кремнию при силицировании.

[1] Влияние режимов реакционного спекания на структуру и свойства карбидной керамики / Е. В. Звонарев [и др.] // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2018. – Т. 63, № 4. – С. 407–415.

[2] С. Н. Перевислов, М. А. Марков, А. В. Красилов, А. Д. Быкова Влияние дисперсного состава SiC на физико-механические свойства реакционно-спекенного карбида кремния // Научные исследования и разработки. - 2020. - №4. - С. 41-44.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РЕАГЕНТОВ НА СВОЙСТВА ДИОКСИДА ОЛОВА И ПОЛУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПЛЁНОК НА ЕГО ОСНОВЕ С ПОМОЩЬЮ ПЕЧАТНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

**Фисенко Н.А.¹, Соломатов И.А.^{1,2}, Дементьева П.Д.^{1,2}, Симоненко Н.П.¹,
Мокрушин А.С.¹, Горобцов Ф.Ю.¹, Симоненко Т.Л.¹, Симоненко Е.П.¹**

¹Лаборатория физикохимии керамических материалов, ИОНХ РАН, Москва, Россия

²Национальный исследовательский университет «Высшая Школа Экономики», Москва, Россия
fisenkonk@yandex.ru

Диоксид олова является широкозонным ($E_g = 3,5-4$ эВ) полупроводником n-типа, находит свое применение в качестве компонентов устройств альтернативной энергетики, в оптоэлектронных устройствах, катализе, хемосенсорике и не только [1-3]. Особенно часто диоксид олова применяется в качестве рецепторного компонента резистивных газовых сенсоров, к которому предъявляются такие требования как высокая дисперсность, высокая удельная площадь поверхности, а также термическая и химическая устойчивость. Обычно для получения SnO_2 методом химического осаждения используют хлориды олова(II) и олова(IV), что сопряжено с высокой вероятностью сохранения хлорид-ионов в составе образующегося оксида, что влияет на его электропроводность и другие свойства. В качестве альтернативного варианта используют ацетат олова(II), что позволяет расширить спектр подходов к синтезу диоксида олова (в том числе в виде плёнок). Целью данной работы было изучение влияния природы Sn-содержащих реагентов на свойства SnO_2 и получение функциональных плёнок на его основе с помощью печатных технологий. Для формирования частиц SnO_2 использовали метод химического осаждения с использованием ацетата олова(II) и хлорида олова(II) при добавлении к их растворам раствора гидрата аммиака с дальнейшим применением гидротермальной обработки при варьировании условий термообработки (120, 160 и 200°C, выдержка – 2 ч). Полученные нанопорошки использовали при получении функциональных чернил для формирования плёнок с помощью микроэкструзионной печати. Сформированные плёнки SnO_2 были изучены с применением комплекса физико-химических методов анализа.

**Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-13-00254,
<https://rscf.ru/project/24-13-00254/>**

[1] N.A. Fisenko, I.A. Solomatov, N.P. Simonenko, A.S. Mokrushin, P.Y. Gorobtsov, T.L. Simonenko, I.A. Volkov, E.P. Simonenko, N.T. Kuznetsov, *Sensors*, 2022, 22, 9800. <https://doi.org/10.3390/s22249800>

[2] N.P. Simonenko, N.A. Fisenko, F.S. Fedorov, T.L. Simonenko, A.S. Mokrushin, E.P. Simonenko, G. Korotcenkov, V. V Sysoev, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov, *Sensors*, 2022, 22, 3473. <https://doi.org/10.3390/s22093473>

[3] N.P. Simonenko, T.L. Simonenko, E.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2019, 64, 1758–1761. <https://doi.org/10.1134/S0036023619140092>

СТРУКТУРА ДВУМЕРНОГО СРАСТАНИЯ И КОНКУРЕНТНЫЕ МАГНИТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ИНТЕРМЕТАЛЛИДЕ $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{Si}_x$

**Халания Р.А.¹, Верченко В.Ю.¹, Миронов А.В.¹, Самарин А.Н.²,
Богащ А.В.^{1,2}, Шевельков А.В.¹**

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия
khalaniya@inorg.chem.msu.ru

Строение многих неорганических соединений можно представить как комбинацию или срастание блоков, принадлежащих двум и более структурным типам. Как правило, такие соединения принадлежат к классу одномерного или линейного срастания, где блоки разных типов представляют собой слои, чередующиеся вдоль одного направления. Тем не менее среди интерметаллических соединений были обнаружены и необычные примеры структур двумерного срастания, где блоки представляют собой бесконечные колонки, чередующиеся в одной плоскости, что открывает новые возможности для модификации строения неорганических материалов.

В настоящей работе с использованием химических транспортных реакций получили новую фазу двумерного срастания в системе Fe-Ge-Si – $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{Si}_x$. Анализ кристаллической структуры показал, что полученная фаза $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{Si}_x$ является изоструктурной ранее охарактеризованным нами фазам $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{E}_x$ (E = As, P) [1]. $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{Si}_x$ построена из блоков двух структурных типов – MgFe_6Ge_6 и Co_2Al_5 , при этом замещение Ge на Si ограничено только одной из кристаллографических позиций внутри блока типа MgFe_6Ge_6 , что и позволяет стабилизировать данную структуру.

Исследование магнитных свойств $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{Si}_x$ показало, что полученная фаза проявляет антиферромагнитное упорядочение при температуре около 160 К, при этом отклонение от закона Кюри-Вейса наблюдается при более высоких температурах порядка 200 К, а температура Вейса составляет порядка –500 К, что указывает на сильные антиферромагнитные взаимодействия и наличие магнитной фрустрации. Измерения магнитной восприимчивости вдоль различных направлений монокристалла также показало наличие спин-реориентационного перехода при 70-80 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 24-73-00024

[1] Khalaniya R. A., Sobolev A. V., Verchenko V. Y., Tsirlin A. A., Senyshyn A., Damay, F., Presniakov I. A., Shevelkov A. V. Magnetic structures of $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ and $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$ intermetallic compounds: a neutron diffraction and ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy study – Dalton Trans., 2021, V. 50. PP. 2210-2220.

ДОПИРОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НАНОЧАСТИЦАМИ ПАЛЛАДИЯ

[Ходкина А.С.](#)^{1,2}, Иони Ю.В.¹

¹Лаборатория химии обменных кластеров ИОНХ РАН, Москва, Россия

²РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия
khodkinaan@mail.ru

В последние годы наблюдается стремительный рост интереса к разработке и применению наноматериалов в катализе. Особое внимание привлекает использование наночастиц благородных металлов, в частности палладия (Pd), благодаря их уникальным физико-химическим свойствам и широкому спектру применения в органическом катализе [1]. Перспективным подходом для повышения каталитической активности наночастиц Pd является их нанесение на углеродные носители.

В настоящей работе разработан композиционный материал, в котором однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) служат матрицей для нанесения наночастиц Pd. ОУНТ обладают исключительными механическими и проводниковыми свойствами, а также большой площадью поверхности, что делает их идеальным материалом для использования в качестве матрицы для металлических наночастиц.

Наночастицы Pd наносили на поверхность ОУНТ путем пропитки в водно-этанольном растворе Pd²⁺ с последующей заменой растворителя на изопропанол. В сверхкритическом изопропанол (280°C, 70 МПа) происходило восстановление [PdX]²⁺ до Pd⁰, что приводило к формированию композита на основе наночастиц Pd и ОУНТ.

Методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии установлено, что обработка в сверхкритическом спирте позволяет получить покрытие ОУНТ с нанесенными наночастицами Pd без использования дополнительных стабилизаторов, при этом содержание металла в композите достигало 9%. Средний размер наночастиц Pd составляет 15 нм.

Таким образом, разработанный метод обработки ОУНТ, пропитанных солями Pd, в сверхкритическом изопропанол позволяет получить композиционный материал, перспективный для использования в качестве катализатора в реакциях кросс-сочетания. В дальнейшем планируется оптимизировать условия синтеза и исследовать каталитические свойства полученных материалов в различных реакционных средах.

[1] Joudeh N., Saragliadis A. Synthesis methods and applications of palladium nanoparticles // *Frontiers in Nanotechnology*. – V. 4 – 2673-3013. – 2022.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКАГЕЛЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПГМГ ДЛЯ ПЕРСПЕКТИВНОГО ПРИМЕНЕНИЯ В СИСТЕМАХ ВОДООЧИСТКИ

Холошенко И.В.¹, Чепурнова С.Ю.¹, Шкинев П.Д.^{1,2}, Дроздов Ф.В.^{1,2}

¹ *Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова РАН,
Москва, Россия*

² *Научно-образовательный центр «Мягкая материя и физика жидкостей»,
МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия
i.holoshenko@ispm.ru*

По данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), более 2 миллиардов человек живут в регионах с дефицитом воды, который может усугубиться в результате изменения климата и роста населения. Необходимость защиты от патогенных микроорганизмов и потребность в портативных системах водоочистки требуют разработки новых биоцидных материалов. В рамках данной работы предложен метод получения новых материалов на основе силикагеля, поверхностно модифицированного полигексаметиленгуанидином (ПГМГ).

Синтез включает в себя поверхностную модификацию силикагеля (частицы размером 5-40 мкм, 40-100 мкм и 100-160 мкм) эпоксидными группами, за которой следует химическое присоединение ПГМГ. Полученные материалы были охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и ИК-спектроскопии для подтверждения успешной модификации поверхности и определения элементного состава. Антибактериальные исследования, проведенные с использованием *E. coli*, показали значительное снижение жизнеспособности бактерий: 96.2% гибели через 4 часа при концентрации модифицированного силикагеля 5 мг/мл и 100% при 15 мг/мл.

Перспективность использования разработанных материалов подтверждена экспериментами по фильтрации, демонстрирующими полное удаление бактерий из водного раствора. Таким образом, представленные результаты открывают новые горизонты для создания эффективных и экономически доступных решений в области водоочистки.

[1] Всемирная организация здравоохранения. Питьевая вода [Электронный ресурс] // URL: [<https://www.who.int/ru/news-room/fact-sheets/detail/drinking-water>] (дата обращения: 16.02.2025).

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ Co-СОДЕРЖАЩИХ ГИДРОСИЛИКАТОВ И ГИДРОГЕРМАНАТОВ В Ar-H₂ СРЕДЕ

Храпова Е.К., Кириленко Д.А., Иванова А.А., Красилин А.А.

ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН
e.k.khrapova@mail.ioffe.ru

Нанотубулярные гидросиликаты и пластинчатые гидрогерманаты активно применяют в качестве катализаторов [1,2]. Однако лишь малое количество исследований посвящено кобальт-содержащим гидросиликатам и их аналогам. Одной из причин является сложность стабилизации ионов кобальта в степени окисления 2+, что в свою очередь может отразиться на фазовом составе и морфологии полученных образцов. Создание каталитических материалов типа металл-носитель на основе гидросиликатов подразумевает восстановление кобальта из матрицы. В присутствии других элементов, также способных к восстановлению, могут образовываться кобальт-содержащие сплавы или интерметаллиды, что существенно может расширить ряд каталитических процессов для таких систем.

В данной работе рассмотрены особенности термического поведения нанотубулярных гидросиликатов состава $(\text{Co,Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и $(\text{Co,Ni})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, а также пластинчатого $\text{Co}_3\text{Ge}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. В образце $(\text{Co,Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ кобальт восстанавливался во внутреннем канале наносвитков и на их поверхности, а также в виде частиц ядро-оболочка с металлическим кобальтом в качестве ядра и оксидной оболочкой Co@CoO_y . Схожие тенденции наблюдались и в образце $(\text{Co,Ni})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, однако происходило образование NiCo-сплава. $\text{Co}_3\text{Ge}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ восстанавливался до Co_3Ge_2 интерметаллида.

Другой особенностью являлась термохимическая устойчивость двустенных кобальт-содержащих наносвитков, которые вплоть до 800 °C сохраняют свою морфологию.

Варьирование параметров восстановления позволит получить материалы на основе гидросиликатов и гидрогерманатов с заданными свойствами для широкого круга их применения.

[1] *Bian Z. and Kawi S.* 2020. Preparation, characterization and catalytic application of phyllosilicate: A review. *Catalysis Today*, 339, pp.3-23.

[2] *Luo D. et. al.* 2022. Tuning the d-band states of Ni-based serpentine materials via Fe³⁺ doping for efficient oxygen evolution reaction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14(47), pp.52857-52867.

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДА MnCo_2O_4 И ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЁНОК НА ЕГО ОСНОВЕ

Цыганков Г.Д.^{1,2}, Симоненко Н.П.¹, Симоненко Т.Л.¹, Симоненко Е.П.¹

¹Лаборатория физикохимии керамических материалов, ИОНХ РАН, Москва, Россия

²Национальный исследовательский университет «Высшая Школа Экономики», Москва, Россия
gdsygyankov@edu.hse.ru

Кобальтит марганца MnCo_2O_4 и другие оксиды со структурой шпинели являются перспективными материалами во многих областях науки и химии за счет широкого спектра возможных степеней окисления входящих в их состав металлов [1-3]. В частности, MnCo_2O_4 за счёт уникального сочетания своих свойств востребован в качестве электродов суперконденсаторов. В условиях постоянного роста спроса на энергию и растущих экологических проблем возникает острая необходимость в разработке новых типов эффективных, чистых и устойчивых систем хранения энергии. При этом суперконденсаторы с высокой плотностью энергии, низкими эксплуатационными расходами и длительным сроком службы являются важным дополнением к основным источникам энергии. Функциональные свойства указанного бинарного оксида кобальта-марганца в значительной степени зависят от метода синтеза, а одним из наиболее удобных из них является химическое осаждение. Гидротермальная обработка при этом даёт дополнительную возможность трансформации кристаллической структуры и микроструктуры целевого материала. Таким образом, целью данной работы было изучение процесса синтеза наноразмерного оксида состава MnCo_2O_4 и получение плёнок на его основе. Синтез указанного оксида проводили при комбинации прямого химического осаждения и гидротермальной обработки полученных полупродуктов с последующей сушкой и дополнительной термообработкой порошков. С применением комплекса физико-химических методов анализа (синхронный термический анализ, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, растровая и просвечивающая электронная микроскопия) была определена зависимость кристаллической структуры и микроструктурных особенностей формируемых нанопорошков от условий синтеза. Порошки MnCo_2O_4 также были использованы для получения композитных плёнок на поверхности подложек из пеноникеля. Для соответствующих материалов проведены электрохимические измерения с целью оценки их эффективности для потенциального применения в качестве электродов суперконденсаторов.

[1] Simonenko T. L. [et al.]. Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2021. № 11 (66). P. 1633–1638. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036023621110176>,

[2] Simonenko T. L. [et al.]. Materials. 2023. № 12 (16). DOI: <https://doi.org/10.3390/ma16124202>,

[3] Simonenko T. L. [et al.]. Applied Sciences (Switzerland). 2023. № 10 (13). P. 1–15. DOI: <https://doi.org/10.3390/app13105844>.

ПОВЕРХНОСТНАЯ ДЕГРАДАЦИЯ УЛЬТРАВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ HfB_2 -30об. %SiC В ДОЗВУКОВОМ ПОТОКЕ ДИССОЦИИРОВАННОГО АЗОТА

Чаплыгин А.В.¹, Симоненко Е.П.², Симоненко Н.П.², Лукомский И.В.¹, Галкин С.С.¹,
Нагорнов И.А.², Мокрушин А.С.², Колесников А.Ф.¹, Кузнецов Н.Т.²

¹Лаборатория взаимодействия плазмы и излучения с материалами ИПМех РАН, Москва, Россия

²Лаборатория физикохимии керамических материалов ИОНХ РАН, Россия

chaplygin@ipmnet.ru; ep_simonenko@mail.ru

Ультравысокотемпературные керамические композиты на основе систем $\text{ZrB}_2(\text{HfB}_2)$ -SiC привлекают высокий научно-технический интерес благодаря совокупности практически важных свойств. Высокая стойкость к абляции и деградации в химически агрессивной среде материалов на основе $\text{ZrB}_2(\text{HfB}_2)$ -SiC приводит к идее о возможности их использования в составе летательных аппаратов для изучения небесных тел Солнечной системы, например, высокий интерес вызывает Титан, спутник Юпитера, атмосфера которого состоит более чем на 98% из азота. В рамках работы изучено поведение ультравысокотемпературной керамики состава (HfB_2 -30об. %SiC)-2об. %C(графен) под воздействием дозвукового потока диссоциированного азота.

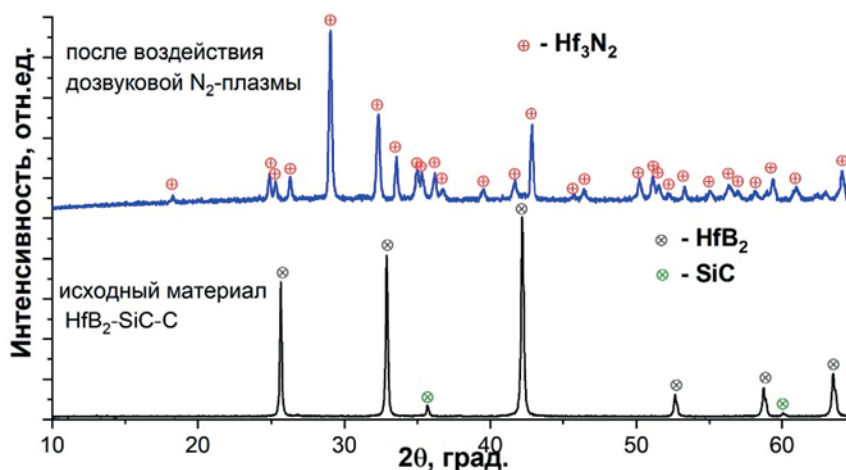


Рис. 1. Рентгенограммы поверхности исходной керамики HfB_2 -SiC-C и после воздействия дозвукового потока N_2 -плазмы

Показано, что при выбранных параметрах воздействия при установившейся температуре поверхности ~ 2170 - 2190°C наблюдается поверхностная деградация материала на глубину порядка 10-20 мкм. Это выражается в том, что в результате протекающих реакций происходит удаление из приповерхностной зоны карбида кремния и превращении HfB_2 в гексагональную фазу низшего нитрида гафния Hf_3N_2 . Отмечено, что фазовый состав поверхности в данном случае существенно отличается от такового, наблюдаемого после воздействия на керамику на основе HfB_2 -SiC сверхзвукового потока азотной плазмы. Полученные данные могут быть полезны для оценки перспективности использования керамических композитов для освоения космических тел, обладающих атмосферой на основе азота.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 22-79-10083,
<https://rscf.ru/en/project/22-79-10083/>.

ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СЛОИСТЫХ ГИДРОКСИДОВ РЗЭ С ПОЛИДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ И ИХ КОМПЛЕКСАМИ

Шейченко Е.Д.^{1,2}, Япрынцев А.Д.¹

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

²Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия
esheichenko@igic.ras.ru

Слоистые гидроксиды РЗЭ (СГ РЗЭ) – класс слоистых неорганических анионообменных материалов, состоящих из положительно заряженных металл-гидроксидных слоёв и анионов между ними. Такое строение СГ РЗЭ позволяет сочетать уникальные характеристики лантанидов и интеркалированных анионов для создания многофункциональных материалов. Особый интерес представляет возможность интеркаляции полидентатных лигандов в слоистые гидроксиды РЗЭ, поскольку они способны обеспечить дополнительные оптические взаимодействия сразу с несколькими катионами РЗЭ. Кроме того, полидентатные анионные лиганды способны захватывать катионы металлов и интеркалироваться в слоистые гидроксиды в форме хелатных соединений, что может быть использовано для создания новых средств доставки лекарств, сорбентов и хемосенсоров.

Целью данной работы стало установление особенностей взаимодействия широкого спектра полидентатных карбоксилатных лигандов (этилендиаминотетраацетатов, дипиколинатов, цитратов, малонатов, 2,2-бипиридин-4,4-дикарбоксилатов и фуранатов) со слоистыми гидроксидами иттрия, европия и тербия. Для реализации поставленной цели был выполнен ряд задач, включая синтез слоистых гидроксохлоридов РЗЭ; синтез координационных соединений металлов (Eu, Tb, Cu и др.) с полидентатными карбоксилатными лигандами; взаимодействие (анионный обмен при различных температурах 25 – 120 °С) слоистых гидроксидов, интеркалированных карбоксилат-анионами, с растворами солей металлов (Eu, Tb, Cu и др.); анализ состава, структуры и свойств полученных соединений методами РФА, РЭМ, РСМА, ИК-спектроскопии и люминесцентной спектроскопии.

В результате взаимодействия СГ иттрия, европия и тербия с цитратом, малонатом, диметилмалонатом, бензилмалонатом, фуранатом и 2,2-бипиридин-4,4-дикарбоксилатом натрия в гидротремальных условиях наблюдается интеркаляция указанных карбоксилат-анионов и изменение базального межплоскостного расстояния со 8.8 Å до 7.4 Å, 8.4 Å, 13.4 Å, 10.3 Å, 15 Å и 15.3 Å соответственно. В результате взаимодействия этилендиаминотетраацетат- и дипиколилат-анионов с СГ образуются новые соединения неизвестного состава и структуры.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №24-73-00216).

ПРИМЕНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ КОНСОЛИДАЦИИ ЦЕОЛИТА NaY FAUJASITE ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ^{137}Cs В КЕРАМИЧЕСКИХ МАТРИЦАХ

Шичалин О.О., Белов А.А., Иванов Н.П., Папынов Е.К.

Департамент ядерных технологий ИТМ ДВФУ
oleg_shich@mail.ru

..Для долговременной иммобилизации опасных радионуклидов ^{137}Cs и ^{134}Cs , содержащихся в жидких радиоактивных отходах (ЖРО) оптимальны технологии включения ионов цезия Cs^+ в структуру устойчивых минералоподобных керамических материалов. Алумосиликат структурного типа NaY faujasite является перспективным материалом, позволяющим производить селективное сорбционное извлечение Cs^+ из ЖРО и последующую иммобилизацию радионуклидов ^{137}Cs и ^{134}Cs . Мировым научным сообществом предложены различные методики термической консолидации керамических материалов: холодное прессование-спекание (ХПС), микроволновое спекание (МВС), горячее изостатическое прессование (ГИ), искровое плазменное спекание (ИПС). Целью данной работы является сравнение механической прочности, микротвердости, гидролитической устойчивости, морфологии поверхности, фазового состава и кристаллических параметров керамических матриц на основе насыщенного цезием цеолита NaY, полученных различными методами спекания для выбора оптимального метода иммобилизации опасных радионуклидов ^{137}Cs .

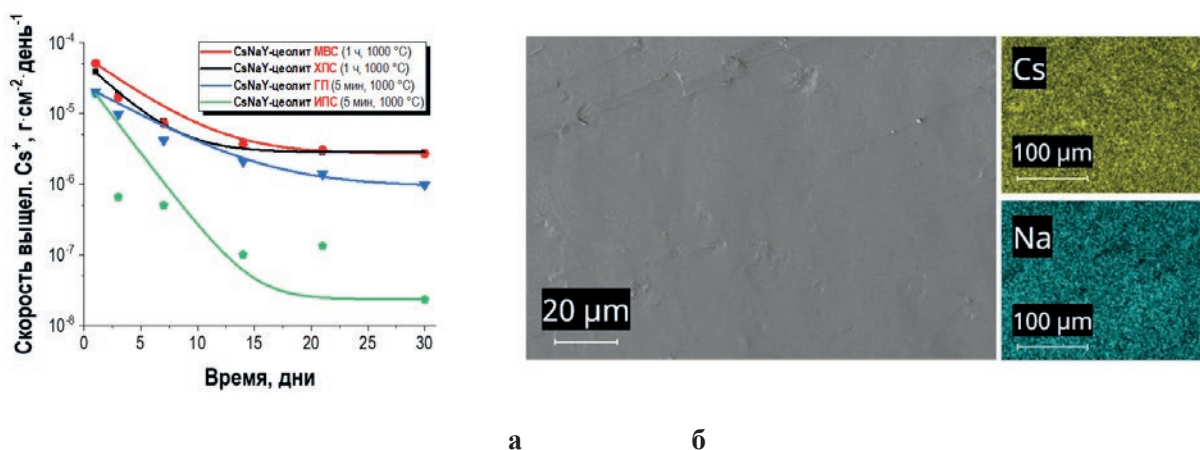


Рис. 1. Скорость выщелачивания Cs^+ из керамических матриц на основе цеолита NaY (а) и РЭМ-ЭДС изображения цеолита NaY, консолидированного методом ИПС (б)

Керамические матрицы для иммобилизации Cs^+ на основе цеолита NaY, полученные методом ИПС, отличаются наибольшей гидролитической устойчивостью (рис. 1а), а также обладают наиболее высокими значениями механических характеристик, гомогенной структурной поверхности без видимых дефектов и равномерным элементарным распределением Cs (рис. 1б).

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования № FZNS-2023–0003, тема «Фундаментальные основы химической инженерии новых функциональных материалов адаптивных для ядерных и радиационных технологий».

ИЗУЧЕНИЕ СИНТЕЗА, СТРУКТУРЫ И ПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ Pr_6O_{11} , ДОПИРОВАННОГО ОКСИДОМ МОЛИБДЕНА

Щеглов Н.Е., Березовская Д.Ю., Бережная Т.С., Чебышев К.А

Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия
chebyshev.konst@mail.ru

Оксид празеодима Pr_6O_{11} , является перспективным компонентом для композитных электродных материалов среднетемпературных твердооксидных топливных элементов. Он имеет хорошие проводящие свойства ($\sigma = 7,6 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$ при 60°C и $\sigma = 1,40 \text{ S/cm}$ при 850°C [1]) и обладает высокой электрокаталитической активностью в реакции восстановления кислорода. Характерной особенностью Pr_6O_{11} является наличие большого количества фазовых превращений при нагревании, результатом которых является образование каталитически неактивных фаз [2]. Возможным способом повышения стабильности активных модификаций Pr_6O_{11} может выступать допирование кислорододонорными заместителями.

Изучение фазообразования в системе $\text{Pr}_6\text{O}_{11} - \text{MoO}_3$ описано в работе [3]. Показано, что состав $\text{Pr}_6\text{MoO}_{12}$ имеет структуру неискаженного флюорита и может образовывать непрерывный ряд твёрдых растворов с немодифицированным оксидом празеодима. В настоящей работе исследована система $\text{Pr}_6\text{O}_{11} - \text{MoO}_3$ в области высокого содержания оксида молибдена. Образцы получены твердофазным и цитратным методами синтеза. Методом рентгенофазового анализа подтверждено вхождение молибдата $\text{Pr}_6\text{MoO}_{12}$ в область гомогенности оксида празеодима, несмотря на значительную разницу в размерах и зарядах ионов празеодима и молибдена.

Йодометрическим титрование впервые подтверждено, что при увеличении содержания молибдена количество празеодима в степени окисления +4 линейно уменьшается. Импедансной спектроскопией показано, что введение оксида молибдена также приводит к снижению электропроводности твёрдых растворов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 25-23-00399)

[1] *Ferro S.* Physicochemical and electrical properties of praseodymium oxides //International Journal of Electrochemistry. – 2011. – Т. 2011. – №. 1. – С. 561204.

[2] *Burnham D. A., Eyring L. R.* Phase transformations in the praseodymium oxide-oxygen system: high-temperature x-ray diffraction studies // The Journal of Physical Chemistry. – 1968. – Т. 72. – №. 13. – С. 4415-4424.

[3] *Chebyshev K. A.* et al. Solid state synthesis and investigation of double oxides in $x/6\text{Pr}_6\text{O}_{11} - \text{MoO}_3$ ($2 \leq x \leq 6$) series //Materials Today Communications. – 2023. – Т. 37. – С. 107573.

ЦИФРОВОЕ ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛЮКОЗЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ С ПОМОЩЬЮ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК СОСТАВА «СШИТЫЙ ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ – МАГНЕТИТ»

Щемелев И.С.¹, Иванов А.В.^{1,2}, Ферапонтов Н.Б.¹

¹МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва Россия

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

shchemelev_93@mail.ru

Композитные материалы состава «гидрофильный полимер – металл» и «гидрофильный полимер – оксид металла» находят широкое применение в различных сенсорных системах. Величина отклика и селективность таких систем определяется природой полярных групп и типом их взаимодействия с аналитом, а входящие в состав композитов наночастицы также могут взаимодействовать с аналитом или усиливать сигнал. Существует большой спектр параметров, определяемых с помощью сенсоров подобного типа, начиная от влажности воздуха и заканчивая определением токсичных и биологически активных веществ в различных объектах окружающей среды. Однако крайне мало исследований посвящено современным способам регистрации аналитического сигнала композитных сенсорных пленок, в частности, методу цифровой цветометрии.

Цифровая цветометрия основана на измерении цветовых характеристик чувствительных элементов оптических сенсоров, представляющих собой окрашенные жидкости или подложки с закрепленными реагентами, дающими окраску при реакции с определяемыми веществами. В настоящей работе отклик композитных пленок состава «сшитый поливиниловый спирт – магнетит» впервые измеряли методом цифровой цветометрии. Импрегнирование поливинилового спирта или магнетитсодержащих композитов на его основе раствором тетрабората натрия повышает его чувствительность и селективность к водорастворимым углеводам, содержащим *цис*-диольные фрагменты [1]. В случае композитных пленок механизм формирования отклика следующий: в слабощелочной среде поливиниловый спирт образует с 1,2-диолами эфирный хелат состава 1 : 1, который при попадании глюкозы в раствор частично разрушается с образованием комплекса состава 1 : 2. Таким образом, увеличивается количество сшивок в поливиниловом спирте, что приводит к заметному сжатию пленок даже при слабом уменьшении активности воды. За счет этого увеличивается концентрация магнетита в единице объема, и окраска пленки становится более интенсивной, что может быть зафиксировано с помощью цифровой фотокамеры смартфона и затем обработано в координатах RGB.

По стандартным растворам глюкозы в оптимальных условиях для пленки с содержанием магнетита около 2 % построили градуировочный график изменения цветности. Предел обнаружения глюкозы составляет 11 ммоль/л, что сопоставимо с данными, полученными в рамках метода оптической микрометрии и достаточно для анализа пищевой продукции. Предложенный подход апробировали при анализе образцов натурального меда.

[1] Shchemelev I.S., Ivanov A.V., Ferapontov N.B.// *Molecules*, 2024. V. 29(12). 2794.

СИНТЕЗ ЛИТИЙ-ПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКИ СО СТРУКТУРОЙ NASICON МЕТОДОМ УЛЬТРАБЫСТРОГО ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СПЕКАНИЯ

**Яковлев И.И.¹, Зимбовский Д.С.², Кирьянова А.В.¹,
Евдокимов П.В.², Капитанова О.О.², Аспирант Г.О.²**

¹ *Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

² *Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
ilyakovlev02@gmail.com*

Керамические материалы с ионной проводимостью по литию рассматриваются как перспективная альтернатива жидким и полимерным электролитам в литиевых аккумуляторах. Основными преимуществами твёрдых неорганических электролитов являются: высокая энергетическая плотность, стабильность работы в широком интервале температур, повышенная безопасность и экологичность. Одним из перспективных классов твёрдых электролитов являются сложные фосфаты со структурой NASICON, а именно $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) и $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP), демонстрирующие устойчивость к воздействию воздуха и влаги [1].

Основным методом получения керамики LATP и LAGP является изотермическое спекание в муфельной печи в течение продолжительного времени (6-12 ч), однако длительная обработка при высоких температурах приводит к потерям ионов лития и, в результате, к снижению ионной проводимости. В качестве альтернативного способа получения рассматривается ультрабыстрое высокотемпературное спекание (УВС) с резистивным нагревом. Использование резкого нагрева образца при синтезе позволяет существенно сократить время синтеза, уменьшить затраты на энергетический ресурс при масштабировании производства твёрдого электролита и снизить потери ионов лития. Также данный метод позволяет оказывать нелинейное термическое воздействие на образец, позволяя эффективнее уплотнить керамику и достичь высоких значений ключевых характеристик: относительной плотности и ионной проводимости по литию.

В текущей работе проводили синтез твёрдого литий-проводящего электролита на основе LATP ($x=0.3$) методом УВС с использованием нагревателя из графитового волокна в инертном кварцевом реакторе. В ходе работы реализовали разные программы спекания: линейную, ступенчатую и импульсную. Измерение проводимости по литию полученных материалов проводили с помощью спектроскопии импеданса. Плотность образцов определяли геометрическим методом. Показано, что использование импульсного режима нагрева позволяет получить наибольшие значения относительной плотности керамики (97,3 %), а линейный нагрев при температуре 1120 °C приводит к наиболее высоким значениям ионной проводимости ($4,1 \cdot 10^{-3}$ См/см).

Стабильность работы полученных образцов оценивали методом гальваностатического тестирования в симметричных ячейках Li-Li. Лучшие результаты демонстрирует керамика, спеченная по программам линейного и импульсного нагревания: 2063 ± 150 и 2093 ± 237 часов стабильной работы при перенапряжениях 75 ± 6 и 66 ± 4 мВ соответственно.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 24-79-10126)

[1]. DeWees R., Wang H. Synthesis and properties of NaSICON-type LATP and LAGP solid electrolytes – ChemSusChem. 2019. V. 12. №. 16. P. 3713-3725.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БЕНЗОАТА ЦИНКА В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРА В AACVD ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЁНОК ZnO

[Андреев И.В.](#) ^{1,2}, Мокрушин А.С. ², Симоненко Н.П. ², Симоненко Е.П. ²

¹Факультет химии НИУ ВШЭ

²Лаборатория физикохимии керамических материалов ИОНХ РАН
ivandreenko@edu.hse.ru

Оксид цинка (ZnO) представляет собой полупроводниковый материал n-типа с шириной запрещённой зоны 3.37 эВ. Высокий показатель преломления, способность к фото- и электролюминесценции, термическая стабильность обуславливают применение оксида цинка в хемосенсорных системах, фотокатализе и оптоэлектронике [1]. Среди методов синтеза тонких плёнок аэрозольное химическое осаждение из газовой фазы (AACVD) выделяется широким выбором прекурсоров, высокой степенью массопереноса, а также различными технологическими параметрами, изменяя которые можно влиять на конечный получаемый продукт.

В рамках исследования методом AACVD получены наноструктурированные плёнки ZnO в различных технологических режимах. В качестве прекурсора использовали раствор бензоата цинка $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2]$ в метаноле. Синтез плёнок осуществлялся на установке, включающей ультразвуковой генератор аэрозоля, печь с поточной камерой и систему улавливания аэрозоля. В качестве газа-носителя использовался азот с расходом 200 мл/мин. Осаждение проводили в течение 60 минут на подложки из поликристаллического Al_2O_3 , стекла и кремния при температурах 400 и 500°C. Для удаления органических примесей образцы дополнительно подвергались отжигу на воздухе при температуре синтеза в течение одного часа.

Морфологию поверхности анализировали методами сканирующей (СЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Кристаллическую структуру изучали с помощью рентгенофазового анализа (РФА) и Раман-спектроскопии. Оптические свойства исследовали в УФ-видимой области, также была рассчитана ширины запрещённой зоны по формуле Тауца.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН)

[1] Wang Z.L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. Vol. 16, № 25. P. R829.

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ АКТИВАЦИИ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ВЕРМИКУЛИТА

Анисимова В.А., Ким К.Б., Нифталиев С.И.

*ФГБОУ ВО Воронежский государственный университет
инженерных технологий, Воронеж, Россия
kmkseniya@yandex.ru*

В настоящее время актуальной проблемой является разработка биоразлагаемого и доступного сорбента для очистки сточных вод различного состава. Основным источником загрязнения природных водоемов ионами тяжелых металлов выступают промышленные сточные воды различных предприятий. Адсорбционные методы очистки являются наиболее эффективными. Наиболее часто в системах очистки используют алюмосиликаты различного состава и происхождения. Это связано с их распространённостью в природе, экономической доступностью, сорбционными и ионообменными свойствами. Высокие сорбционные характеристики природных алюмосиликатов достигаются вследствие модифицирования и активации их поверхности. Перспективным материалом из группы алюмосиликатов является вермикулит – слоистый алюмосиликат из группы гидрослюд. Целью работы было изучение влияния ультрафиолетовой (УФ) активации на адсорбционные свойства вермикулита по отношению к катионам меди. В качестве объекта исследования использовали вермикулит Потанинского месторождения (Челябинская обл.). Активацию проводили путем УФ-облучения исходного образца в течение 20 минут, мощность излучения составляла 36 Вт. Сорбцию по отношению к катионам Cu^{2+} ($C_0=1$ мг/мл) проводили в статических условиях (20 мин) при постоянном перемешивании при комнатной температуре. Затем раствор фильтровали и центрифугировали. Количественное определение катионов меди осуществляли спектрофотометрическим методом при длине волны 630 нм (Uniclo КФК-3КМ). Установлено, что наилучшими сорбционными свойствами по отношению к катионам меди обладает активированный вермикулит. При этом сорбционная емкость по отношению к ионам Cu^{2+} возрастает в 2,24 раза. Полученные результаты можно объяснить тем, что УФ-воздействие на вермикулит вызывает изменение структуры и свойств межслоевой дисперсионной среды алюмосиликатного каркаса. Повышение сорбционной емкости предположительно связано с увеличением удельной поверхности вермикулита, снижением количества связанной с капиллярами воды и свободных гидроксильных групп на поверхности, а также ослаблением связи кристаллической решетки минерала с обменными катионами [1]. Полученный сорбент может эффективно использоваться для очистки сточных вод от катионов тяжелых металлов.

[1] Сапронова, Ж. А. Влияние УФ-обработки глин месторождений Катока и Катети (Ангола) на состав и концентрацию катионов в фильтрате / Ж. А. Сапронова // Экология и промышленность России. – 2016. – Т. 20, № 6. – С. 14-19.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОДУКТА ПЕРЕРАБОТКИ ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА ДЛЯ СИНТЕЗА МАХ-ФАЗЫ НА ОСНОВЕ МАРГАНЦА

[Бархударов К.В.](#), Иванов Н.П., Шичалин О.О., Зайкова А.Р.

*Институт наукоемких технологий и передовых материалов ДВФУ
Barkhudarov.kv@dvfu.ru*

В современном мире всё большую популярность набирают литий-ионные аккумуляторы. Проблема в том, что в скором времени отработанные аккумуляторы в большом количестве придется утилизировать.

Цель настоящей работы: разработка технологии комплексной гидрометаллургической переработки литиевых батарей с полным извлечением ценных металлов, а также стратегий получения функциональных материалов из компонентов литиевых батарей. Суть метода заключается в селективном гидрохимическом осаждении марганца, никеля, кобальта и лития.

Исходными материалами для получения фазы Mn_3AlC являются диоксид марганца, выделенный из ЛИА, алюминий и углерод. Порошок оксида MnO_2 , алюминий Al и углерод C смешивали в оптимальном количественном соотношении (3:5:8), помещали в стаканы, изготовленные из карбида вольфрама, и мололи с использованием мелющих шаров в течение 5 часов в планетарной шаровой мельнице. Затем материал подвергали термической обработке в трубчатой печи в атмосфере аргона с выдержкой в 6 часов при температуре 1000 °С.

Далее МАХ-фазу подвергали процессу селективного травления для удаления алюминия. 1г МАХ-фазы помещали в 50 мл раствора HF и LiCl. Травление смеси производилось в течение 2 суток.

**Исследование выполнено в рамках Государственного задания № FZNS-2024-0013,
тема: «Спектроскопия рентгеновского поглощения на источниках синхротронного излучения для
направленного химического синтеза функциональных материалов востребованных
в атомной промышленности»**

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$

Борисова Е.С., Данилов В.П., Рунина К.И., Петрова О.Б.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Кафедра химии и технологии кристаллов, Россия, Москва
eks.borisova@yandex.ru

В настоящее время диоксид циркония, стабилизированный оксидом скандия, благодаря своим механическим характеристикам и высокой ионной проводимости, нашел свое применение в изготовлении электролитов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), одних из наиболее экологически чистых альтернативных источников энергии. Однако наличие метастабильных фаз в системе $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ требует уточнения фазового состава образцов, получаемых различными методами.

Образцы диоксида циркония, стабилизированного 1, 5, 10, 15, 20 и 25 мол.% Sc_2O_3 , были получены методом химического соосаждения. В качестве прекурсоров использовались следующие реагенты: $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – матрица, $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – стабилизирующая добавка и $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – спектроскопический зонд. Осадителем в данной системе выступал раствор NH_4OH (25 масс.%). Полученные после синтеза образцы диоксида циркония подвергались термообработке при 500, 750 и 1200 °С.

Исследование фазового состава образцов $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ проводилось методами рентгенофазового анализа (РФА) на средних углах. Было выявлено, что при малых концентрациях стабилизатора (1 мол.%) в образце диоксида циркония формируется смесь двух фаз: моноклинной (m) и тетрагональной (t), при этом повышение температуры отжига до 750 и 1200 °С приводит к увеличению доли m фазы в образцах. Повышение содержания стабилизатора до 5 мол.% и отжиге при 500 и 750 °С приводит к образованию тетрагональной структуры, а при 1200 °С смеси m и t фаз. Образцы диоксида циркония, стабилизированные 10-25 мол.% и термообработанные при 500-750 °С характеризуются предположительно кубической (c) фазой. Дальнейшее повышение температуры отжига до 1200 °С приводит к формированию в образце диоксида циркония, стабилизированного 10 мол.% Sc_2O_3 , смеси t и c фаз, а в образцах, содержащих 15, 20 и 25 мол.% Sc_2O_3 смеси кубической и ромбоэдрической (r) фаз, что согласуется с работой [1]. Для уточнения фазового состава были получены спектры люминесценции иона Eu^{3+} в образцах, по которым производился расчет коэффициента асимметрии и исследовалась centrosymmetrichность окружения люминесцирующего иона. Определенные данным методом фазовые равновесия в образцах системы $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ в значительной степени согласуются с результатами РФА, однако в образцах, содержащих 20 и 25 мол.% Sc_2O_3 , наблюдается появление r фазы при отжиге при 750 °С, а термообработка при 1200 °С приводит к увеличению ее доли в образце, что позволяет сделать вывод о более высокой чувствительности спектрально-люминесцентного метода к фазовому переходу между c → r фазами.

[1] *Spiridonov F. M., et al.* On the phase relations and the electrical conductivity in the system $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ // Journal of solid state chemistry. 1970. V.2, No.3. P.430–438.

ОКСИДНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ YCoO_3 ДЛЯ КАТАЛИЗА КИСЛОРОДНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА: ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КОМПОНЕНТОВ НА АКТИВНОСТЬ И СТАБИЛЬНОСТЬ

Бузоверов М.Е.¹, Гавриков А.В.¹, Локтев А.С.², Дедов А.Г.²

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

²Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия
agentneopentan@gmail.com

Кислородная конверсия метана (ККМ) в синтез-газ (смесь CO и H_2) в настоящее время рассматривается как удобная альтернатива более энергозатратному промышленному процессу паровой конверсии метана. К числу перспективных и интенсивно изучаемых катализаторов ККМ относятся металл-оксидные композиты $\text{Co/Ln}_2\text{O}_3$ (Ln_2O_3 – оксиды редкоземельных элементов) с равномерным распределением компонентов. Наиболее распространенным способом получения таких катализаторов является предварительное восстановление водородом или же *in situ* восстановления в процессе ККМ предшественников – перовскитоподобных сложных оксидов LnCoO_3 и оксидных систем на их основе. Эффективность катализаторов $\text{Co/Ln}_2\text{O}_3$ в значительной степени определяется способом получения их предшественников. В ряде случаев, варьируя способ получения прекатализаторов, удастся получить эффективные и стабильные катализаторы, уменьшающие вклад побочных реакций (например, зауглероживания). С другой стороны, использование композитов $\text{Co/Ln}_2\text{O}_3$ как катализаторов осложняется процессами ресинтеза устойчивых фаз LnCoO_3 , которые сами по себе не являются катализаторами ККМ. Для преодоления этого затруднения целесообразно использовать катализатор $\text{Co/Y}_2\text{O}_3$, поскольку его предшественник YCoO_3 , характеризуется существенно меньшей по сравнению с активно изучаемым LaCoO_3 и большинством других LnCoO_3 . Однако исследования каталитической активности композитов $\text{Co/Y}_2\text{O}_3$ в реакции ККМ в настоящее время практически отсутствуют.

В докладе представлены результаты изучения в катализе ККМ материалов, содержащих смесь YCoO_3 , Co_3O_4 и Y_2O_3 , полученных твердофазным термолизом гетерометаллического комплекса $[\text{Co}(\text{bpy})_3][\text{Y}(\text{NO}_3)_5]$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -бипиридин) с последующим одноступенчатым изотермическим отжигом при 900°C в течение 2, 4 и 6 часов. Установлено влияние продолжительности отжига на соотношение компонентов в материале. Полученные материалы были использованы в качестве предшественников катализаторов ККМ – композитов $\text{Co/Y}_2\text{O}_3$, образующихся *in situ*. Все катализаторы показали высокие значения конверсии метана и выходов синтез газа (порядка 90 %), сохраняющихся на протяжении 45-50 часов. Изучение отработанных катализаторов образцов показало, что образования неактивной в катализе ККМ фазы YCoO_3 не происходило. Интересно, что катализатор с меньшим содержанием YCoO_3 также оказался высокоэффективным, при этом в наименьшей степени подвергся зауглероживанию.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 23-13-00098 и Госзадания ИНХС РАН (эксперименты по ККМ)

РАЗРАБОТКА ДВУХСЛОЙНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИКАПРОЛАКТОНА И КОЛЛАГЕНА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ БАКТЕРИЦИДНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ ДЛЯ СТИМУЛЯЦИИ ПРОЦЕССА ЗАЖИВЛЕНИЯ РАН

Гаспарян К.Г., Котякова К.Ю.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
Gasparyan.kr@yandex.ru

Всемирная организация здравоохранения выделяет проблему раневых инфекций как одну из наиболее серьезных и актуальных. По статистике, они поражают 1–2% населения развитых стран, приводя к длительному лечению, осложнениям и увеличению медицинских расходов [1]. Правильный уход за раной играет ключевую роль в профилактике бактериальных инфекций и ускорении процесса заживления. Идеальная повязка должна обеспечивать оптимальные условия для регенерации тканей, защищая рану от внешних загрязнений и поддерживая необходимый уровень влажности, способствовать снижению риска инфицирования, уменьшению боли и дискомфорта, а также минимизации рубцевания. Таким образом, данное исследование направлено на разработку двухслойных нетканых материалов структуры «ядро-оболочка» на основе поликапролактона и коллагена, модифицированных бактерицидными компонентами для стимуляции процесса заживления ран.

При разработке двухслойных мембран в качестве материала ядра волокна был выбран поликапролактон (ПКЛ) - биополимер, который биосовместим с организмом человека, характерен медленной биоразлагаемостью, а также обеспечивает механическую прочность волокна. Коллаген (I и III типа) биосовместим, биоразлагаем, нетоксичен и способствует прикреплению клеток, способствуя быстрой регенерации тканей. Также он модифицирован алоэ вера — натуральным компонентом, способствующим увлажнению раны и ускорению её заживления.

В качестве основного метода получения нановолокон в работе использован метод электроформования. В процессе исследования подобраны оптимальные условия для растворения коллагена, что позволило получить бездефектные матрицы с диаметром волокон от 100 до 350 нм. Добавление алоэ вера в концентрации 5 и 10 мас.% не повлияло на морфологию материалов. Формирование двухслойных мембран с коллагеном и алоэ вера значительно улучшило их гидрофильные свойства, что подтверждается результатами измерения краевого угла смачивания. Анализ ИК-спектров полученных материалов подтвердил присутствие характерных колебаний как для ПКЛ, так и для коллагена и алоэ, включая метиленовые, гидроксильные и карбонильные группы. Планируется дальнейшее исследование эффективности повязок *in vitro* и *in vivo* для оценки их клинического потенциала.

**Работа выполнена при финансовой поддержке Российским научным фондом
(договор № 24-79-10121).**

[1] Laurano R. et al. Wound dressing products: A translational investigation from the bench to the market // Engineered Regeneration. 2022.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО SnO_2 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЦЕТАТА ОЛОВА И ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА МИКРОСТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Дементьева П.Д.^{1,2}, Фисенко Н.А.¹, Симоненко Н.П.¹, Горобцов Ф.Ю.¹,
Симоненко Т.Л.¹, Симоненко Е.П.¹

¹Лаборатория физикохимии керамических материалов, ИОНХ РАН, Москва, Россия

²Национально-исследовательский университет «Высшая школа экономики»,
факультет химии, Москва, Россия
polina.dementeva3044@gmail.com

Среди полупроводниковых материалов одним из наиболее перспективных и широко востребованных является диоксид олова [1, 2]. Оптимальное сочетание таких важных свойств как большая ширина запрещённой зоны ($E_g = 3,5\text{--}4$ эВ), высокая подвижность электронов ($229\text{--}260 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$), высокая термическая стабильность и прозрачность тонких пленок диоксида олова определяет применение этого полупроводника *n*-типа. Пленки на основе SnO_2 используются в качестве компонентов химических газовых сенсоров хеморезистивного типа, в оптоэлектронных устройствах в качестве прозрачных электродов, в устройствах альтернативной энергетики и пр. Традиционно, в качестве оловосодержащего реагента для получения SnO_2 методом химического осаждения используют хлориды олова(II) и олова(IV). Однако, при использовании хлоридов требуется применять высоко-температурную обработку для полного разложения полупродуктов и удаления примеси хлорид-ионов, что ведет к укрупнению частиц. Использование ацетата олова(II) позволяет избежать таких ограничений и значительно расширить спектр синтетических подходов к получению наноразмерного диоксида олова с заданными микроструктурными характеристиками. Целью данной работы является изучение влияния условий синтеза нанодисперсного диоксида олова из ацетата олова(II) на его микроструктурные характеристики. Для формирования наночастиц SnO_2 использовали метод химического осаждения из раствора ацетата олова(II) в смеси бутилового спирта и уксусной кислоты при добавлении раствора гидрата аммиака в этиловом спирте с дальнейшим применением гидротермальной обработки образовавшейся твердой фазы при варьировании условий термообработки (120, 160 и 200°C, выдержка – 2 ч). Полученные материалы были отделены и подвергнуты сушке, а также изучены с применением комплекса физико-химических методов анализа (рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, растровая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-13-00254,
<https://rscf.ru/project/24-13-00254/>

[1] N.A. Fisenko, I.A. Solomatov, N.P. Simonenko, A.S. Mokrushin, P.Y. Gorobtsov, T.L. Simonenko, I.A. Volkov, E.P. Simonenko, N.T. Kuznetsov, *Sensors*, 2022, 22, 9800. <https://doi.org/10.3390/s22249800>

[2] N.P. Simonenko, T.L. Simonenko, E.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2019, 64, 1758–1761. <https://doi.org/10.1134/S0036023619140092>

СИНТЕЗ ТИТАНОСИЛИКАТОВ С ДВУМЯ КАТИОНАМИ ПРИ ПОМОЩИ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО УДАЛЕНИЯ ^{137}Cs

Зайкова А.Р., Иванов Н.П., Ринчинова В.Б.,
Бархударов К.В., Цыганков Д.К.

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
zaikova.alena2006@yandex.ru

Загрязнение водных экосистем радионуклидом Cs^+ в процессе эксплуатации ядерного топлива остается острой экологической проблемой. Это связано с его высокой радиотоксичностью, длительным периодом полураспада и значительной удельной активностью. Одним из эффективных способов очистки жидких радиоактивных отходов является использование неорганических сорбентов, обладающих цеолитоподобной структурой, для селективного извлечения радионуклидов.

Титаносиликаты представляют особый интерес благодаря своей прочной кристаллической решетке, включающей атомы титана, кремния и кислорода. Такая структура формирует развитую систему каналов, способствующую селективной сорбции катионов Cs^+ за счет эффекта ионного сита. Эти свойства делают титаносиликаты перспективными материалами для очистки жидких радиоактивных отходов и последующей долговременной фиксации ^{137}Cs .

В ходе исследования был получен титаносиликат фармакосидеритового типа методом гидротермально-микроволнового синтеза. Процесс проводился при температурах 180°C , 200°C и 220°C , в течение 24 часов при давлении 1,3 МПа. Анализ структурных характеристик синтезированных образцов подтвердил их высокую стабильность, а сорбционные свойства были изучены путем определения фазового и элементного состава, удельной поверхности и размеров пор.

Данные, представленные в таблице 1, демонстрируют коэффициенты распределения ^{137}Cs в растворах NaNO_3 (0,1 моль/дм³) для различных типов сорбентов. Было установлено, что наилучшими свойствами в условиях высокосолевых растворов обладают образцы GTS-M-200 и GTS-M-220, что подтверждает их высокую эффективность в селективном извлечении радионуклидов.

Наименование образца	Значения K_d ^{137}Cs , см ³ /г при сорбции из раствора
	0,1 моль/дм ³ NaNO_3
GTS-M-180	47100±5350
GTS-M-200	92500±6440
GTS-M-220	72700±8690

Таблица 1. Значения коэффициента распределения (K_d) ^{137}Cs на различных сорбентах

Работа выполнена в рамках Государственного задания № FZNS-2024-0013,
тема: «Спектроскопия рентгеновского поглощения на источниках синхротронного излучения для направленного химического синтеза функциональных материалов востребованных в атомной промышленности»

СИНТЕЗ ЦИТРАТ-ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО СЛОИСТОГО ГИДРОКСИДА ИТТРИЯ

Ибраева М.А.¹, Шейченко Е.Д.^{1,2}, Япрынецев А.Д.²

¹ Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия
maibraeva@edu.hse.ru

Слоистые гидроксиды РЗЭ (СГ РЗЭ) — новый класс слоистых неорганических анионообменных соединений, существенный интерес к которым обусловлен возможностью сочетания люминесцентных, магнитных и каталитических свойств лантанидов с различными свойствами интеркалированных анионов для создания функциональных материалов. Особый интерес вызывает возможность интеркаляции полидентатных лигандов, которые содержат как минимум 2 отдельных участка связывания в слоистые гидроксиды РЗЭ. Такие полидентатные анионные лиганды способны захватывать катионы металлов и интеркалироваться в слоистые гидроксиды в форме хелатных соединений, что может быть использовано для создания новых средств доставки лекарств и сорбентов.

Одним из наиболее распространенных карбоксилатных анионов является цитрат-анион ($C_6H_7O_7$). Цитрат-анион обладает довольно широким применением в различных сферах, в том числе в пищевой промышленности, медицине и как сорбент переходных металлов из растворов. Ранее было показано, что интеркаляция цитрат-аниона в слоистые двойные гидроксиды (ближайшие структурные аналоги СГ РЗЭ) позволяет получать эффективные сорбенты тяжелых металлов, таких как Ni^{2+} и Pb^{2+} из водных сред. Прокаливание полученных материалов позволяет получать композитные материалы, которые могут выступать в качестве высокоэффективных катализаторов.

Целью данной работы стал синтез слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного цитрат-анионом. Для реализации поставленной цели был поставлен ряд задач, включая 1) синтез слоистого гидроксохлорида иттрия методом гомогенного гидролиза в присутствии ГМТА; 2) взаимодействие полученного слоистого гидроксохлорида иттрия с цитрат-анионом при различных температурах (25 °C, 50 °C, 120 °C) и различных соотношениях СГ : цитрат (1:1 и 1:3); 3) анализ полученных соединений методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа. В результате взаимодействия слоистого гидроксохлорида иттрия с цитрат-анионом в водной среде происходило изменение межслоевого пространства с 8.4 Å до 7.7 Å, что подтверждает интеркаляцию аниона в межслоевое пространство СГ иттрия.

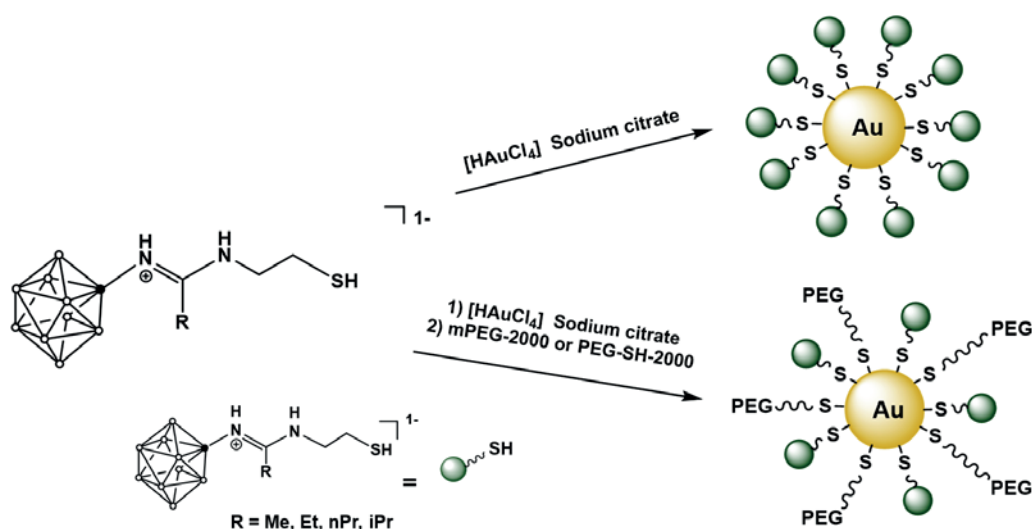
НАНОЧАСТИЦЫ ЗОЛОТА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ АМИДИН ЗАМЕЩЕННЫМИ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТАМИ $([2-B_{10}H_9(NH=C(R)NHC_2H_4SH)]^-$, $R = Me, Et, nPr, iPr$)

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

¹ Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»

² ИОНХ РАН им. Н. С. Курнакова, Москва, Россия
aaivanova_31@edu.hse.ru

Наночастицы золота (ЗНЧ) привлекают внимание ученых благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, включая биосовместимость и оптические характеристики, что открывает возможности для применения в медицине и биотехнологии. Они используются для обнаружения биомолекул, доставки лекарств и имеют антиоксидантные свойства. Метод синтеза определяет размер и форму частиц, что влияет на функциональность. Кроме того, актуальной задачей является создание конъюгатов золотых наночастиц и производных кластерных анионов бора $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$), обладающих термической стабильностью, низкой токсичностью, а также прочностью полиэдрического каркаса.



В работе изучен процесс получения стабилизированных наночастиц золота методом прямого взаимодействия тетрахлораурата водорода и выделенных в виде солей натрия/цезия амидин-замещенных клозо-декаборатов с тиольными группами. Полученные сферические ЗНЧ диаметром 40–50 нм демонстрировали незначительную устойчивость и склонность к агрегации. Для получения более стабильных золей был использован синтез с поэтапной заменой стабилизирующих лигандов с сохранением диаметра ядра ЗНЧ. Полученные конъюгаты ЗНЧ охарактеризованы данными динамического рассеяния света, энергодисперсионного анализа поверхности, электронной микроскопии, а также методом ICP-OES.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 24-13-00295).

КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ И ПОСТ-ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Карпов М.С.^{1,2}, Новикова С.А.¹

¹Лаборатория ионики функциональных материалов ИОНХ РАН

²РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

karmat5@yandex.ru

Несмотря на существенный прогресс, существующие литий-ионные аккумуляторы с катодными материалами на основе LiCoO_2 , $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$, LiFePO_4 не в состоянии удовлетворить всем требованиям к безопасности, стабильности и высокой удельной энергии. Оксидные материалы со слоистой структурой характеризуются небезопасностью. Замена переходного металла Fe на Mn, Co и Ni в фосфатах со структурой оливина увеличивает окислительно-восстановительные потенциалы по сравнению с Fe. Система Li-S представляет большой интерес благодаря доступности, дешевизне и высокой теоретической емкости серы.

В данной работе с помощью золь-гель метода получены материалы состава $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Ni}$), а также композиты с углеродом на их основе. LiCoPO_4 также был синтезирован сольвотермальным методом. Композиты состава S-C получали при длительном выдерживании смеси углеродного материала и серы выше температуры плавления серы. В качестве матриц для загрузки серы микро- или мезопористый углерод (ООО «НаноТех-Центр», Россия).

По данным РФА $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Ni}$), полученные золь-гель методом, кристаллизуются в орторомбической модификации и изоструктурны оливину LiFePO_4 (пр. гр. Pnma). При увеличении степени замещения кобальта на никель происходит уменьшение объема элементарной ячейки. При замещении кобальта на железо параметры элементарной ячейки увеличиваются. При использовании сольвотермального метода синтеза полученный материал представляет собой LiCoPO_4 , относящийся к пространственной группе $\text{Pn}2_1\text{a}$, однако в процессе нанесения углеродного покрытия при высокой температуре эта модификация переходит в Pnma . Проводимость LiCoPO_4 составила величину $\sim 10^{-9}$ и 10^{-5} См/см при 25 и 300°C, соответственно. Энергия активации проводимости составила 41 ± 1 кДж/моль.

Рентгенограммы композитов $\text{S/C}_{\text{мез}}$ представляет собой комбинацию дифракционных пиков серы и углеродного материала меньшей интенсивности, что приводит к широкому пику в области $2\Theta \sim 22-30^\circ$ от серы и углерода и уменьшению интенсивности и почти исчезновению пиков мезопористого углерода при $\sim 43^\circ$. Дифракция на $\text{S/C}_{\text{микро}}$ представлена широким гало в области $2\Theta \sim 22-30^\circ$ от неразрешенных пиков серы. Исчезновение узких пиков серы на рентгенограммах может быть связано с уменьшением размера частиц серы после процесса загрузки серы внутрь пор углеродных материалов. Удельная площадь поверхности микро- и мезопористого углерода составила 2623 и 1800 $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, соответственно. Удельная площадь поверхности композитов S/C с микро- и мезопористым углеродом составила 7 и 2 $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, соответственно. Полученные данные о S/C-композитах свидетельствуют о заполнении пор углерода элементарной серой в процессе синтеза.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 23-19-00642).

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ ЦИКЛИЗАЦИИ БИС(ДИКАРБОЛИДНЫХ) КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА С ПОМОЩЬЮ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Киктева Я.В.¹, Богданова Е.В.², Володин А.Д.²

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
yanakikteva9@gmail.com

Методы квантовой химии позволяют исследовать процессы, которые экспериментально изучать затруднительно. В частности, это относится к пространственной структуре переходных состояний, что чрезвычайно важно для понимания механизма реакций. Благодаря различным методам расчетов можно найти пути реакций, а из них величины активационных барьеров, связанные с условиями проведения синтеза, которые можно регулировать в зависимости от поставленной задачи.

Соединения на основе полиэдрических гидридов бора представляют интерес в различных областях, от фармацевтики до полупроводниковых материалов, что требует эффективного синтеза модифицированных соединений данного класса, отвечающих определенным запросам.

В ходе данной работы были изучены реакции циклизации в бис(дикарболидных) комплексах кобальта (рис. 1). Известно, что в этой реакции могут получаться до десяти различных продуктов, получающихся в ходе конкурирующих процессов [1]. При помощи метадинамического подхода MD-RMSD в программе xtb были получены пути этих реакций, а также приблизительные конфигурации переходных состояний. Для уточнения исходных и промежуточных структур и их термодинамических параметров (энергия Гиббса) были проведены квантово-химические расчеты в программе ORCA.

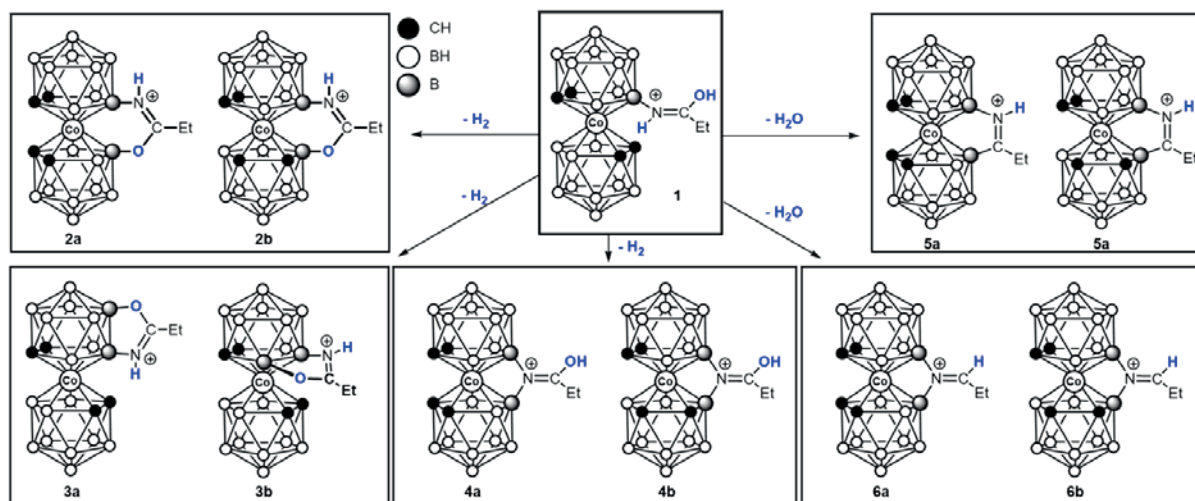


Рис. 1. Структура исходного карборанового кластера и 10 возможных продуктов.

[1] Bogdanova Ekaterina V., Stogniy Marina Yu, Anufriev Sergey A. Intramolecular proton-hydride activation using the example of cobalt bis(dicarbollide) derivative [8-Et(HO)CHN-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)] – Inorganica Chimica Acta, Vol. 578, April 2025.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦЕРИЯ С КАРБОНАТ-СОДЕРЖАЩИМИ РАСТВОРАМИ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

Метленков Н.А., Кузенкова А.С., Плахова Т.В., Романчук А.Ю.

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия
metla.nik2901@gmail.com*

В последнее время производство соединений церия, в частности диоксида в форме наночастиц, растёт в связи с его применением во многих областях современных технологий. Такое массовое производство неизбежно ведёт к попаданию и накоплению соединений церия в окружающей среде, в частности в составе сточных вод [1]. Карбонат – один из важнейших анионов в окружающей среде, который чаще всего встречается в составе подземных вод. При этом в литературе крайне мало информации о поведении церия в карбонатных средах и об образовании карбонат-содержащих твёрдых фаз. Эти данные необходимы для предсказания поведения Се в условиях окружающей среды.

Целью работы является установление взаимосвязи между условиями синтеза карбонатов церия и их составом. В ходе работы проводилось осаждение карбонатов церия из растворов солей Се(III) с помощью NaHCO_3 различных концентраций в диапазоне pH 5 – 11. Результирующие твёрдые фазы подвергались гидротермальной (ГТ) обработке в диапазоне температур 80 – 150°C. Полученные соединения церия были характеризованы методами рентгенофазового анализа (РФА), растровой электронной микроскопии (РЭМ), рентгеновской абсорбционной спектроскопии (XANES).

По результатам работы было установлено, что температура ГТ обработки раствора Се(III) с NaHCO_3 в соотношении 1:6 при pH = 5 оказывает значительное влияние на структуру, состав и морфологию результирующей твёрдой фазы. Так, при 85°C образуется орторомбический CeOHCO_3 в виде палочек. При 120°C – смесь орторомбического и гексагонального CeOHCO_3 , с морфологией расслоившихся палочек и сфер. При 150°C образуется смесь орторомбического и гексагонального CeOHCO_3 , а также диоксид церия.

Согласно результатам РФА, pH реакционной смеси при прочих равных показателях (комнатной температуре, соотношении реагентов 1:9) влияет на образование той или иной фазы. Так, при низких значениях pH (5 и 7) доминирующей фазой является $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, но при увеличении pH до 9 образуется новая неизвестная фаза, которая согласно результатам XANES содержит в составе Ce^{+4} . Соотношение реагентов также сказывается на составе получаемых фаз. Так, при высоких содержаниях карбоната по отношению к церию (1:45) образуются две фазы: $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2-3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, а при понижении концентрации карбоната стабилизируется $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2-3\text{H}_2\text{O}$.

Также в ходе работы была впервые исследована растворимость орторомбического CeOHCO_3 на воздухе в растворе NaClO_4 в диапазоне pH 3-10, эксперименты проводились в режиме недосыщения. Было установлено, что логарифм концентрации церия в растворе постепенно снижается с значения -2,5 до -8,5 в диапазоне pH 3-8,3, а затем возрастает до значения -6,6 при pH 9,6.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 22-73-10056.

[1] Dahle T. J., Arai Y. Environmental Geochemistry of Cerium: Applications and Toxicology of Cerium Oxide Nanoparticles // Int. J. Environ. Res. Public Health. 2015. Vol. 12. P. 1253-1278.

КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ГЛАЗЕРИТОПОДОБНЫХ ФАЗ СОСТАВА $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cu}, \text{Zn})_a(\text{PO}_4, \text{SiO}_4, \text{GeO}_4)_b$ С КОНТРОЛИРУЕМОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ

[Погольская Д.Д.](#)¹, Леонтьев Н.В.¹, Евдокимов П.В.^{1,2}, Путляев В.И.^{1,2}

¹Химический факультет, Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Факультет наук о материалах, Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
zaslavskaya.dar@yandex.ru

Современная инженерия костной ткани все больше нуждается в материалах, отвечающих концепции регенеративного подхода, то есть направленных на ускорение реконструкции нативной кости и своевременное растворение (резорбцию) имплантата. Остеоиндуктивность, то есть стимулирование недифференцированных клеток к превращению в костные, обеспечивается надлежащей растворимостью материала, выступающего в роли пористого каркаса, высвобождающего биоактивные элементы в организм. Так, в качестве керамического матрикса, содержащего остеоиндуцирующие элементы, выступает структура глазерита. Увеличение растворимости достигается путем введения в материал с глазеритоподобной структурой ионов с высокой свободной энергией гидратации. Контролировать pH среды в ходе гидролиза материала и приближать его значение к физиологическому позволяет изменение концентрации допантов.

В системе $\text{CaNaPO}_4\text{--Ca}_2\text{SiO}_4\text{--Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ наблюдается поле высокотемпературного твердого раствора со структурой глазерита во всем диапазоне составов. Изменением мольной доли CaNaPO_4 и Ca_2SiO_4 возможно регулирование растворимости, что было подтверждено экспериментами по растворению глазеритоподобных порошков в модельной среде. Продемонстрировано, что движением по линиям составов в данной трехкомпонентной системе можно приблизить значение создаваемого в ходе гидролиза pH к физиологическому. В работе были выполнены расчеты зависимостей растворимости материалов, конфигурационной энтропии образования $S_{\text{конф}}$ глазеритного твердого раствора и pH среды, создаваемого в ходе гидролиза, как функций от сложного химического состава материала. Было показано, что наибольшая эффективность стабилизации высокотемпературного глазерита состава $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cu}, \text{Zn})_a(\text{PO}_4, \text{SiO}_4, \text{GeO}_4)_b$ достигается в системе $\text{CaNaPO}_4\text{--Ca}_2\text{SiO}_4$ ($a = 2$, $b = 1$), максимальное значение $S_{\text{конф}}$ составляет $7.66R$. Полученные результаты демонстрируют перспективность материалов на основе глазеритоподобных фаз сложного химического состава для создания остеоиндуктивной керамики.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда РНФ-22-19-00219

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ Zn/Al НА СТРУКТУРНЫЕ И
СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ
ГИДРОКСИДОВ Zn/Al

Проваторова В.В., Зайкова А.Р., Ринчинова В.Б., Даниил Д.К., Иванов Н.П.

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
provatorova.vv@dvfu.ru

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) Zn/Al являются эффективными сорбентами благодаря простоте получения и высокой сорбционной емкости. В данной работе исследуются сорбционные ёмкости материалов при различных соотношениях Zn/Al (3:1, 2:1 и 1:1) для определения наиболее эффективной структуры адсорбента.

Цели работы: (i) получение сорбционного материала на основе Zn/Al-СДГ методом прямого осаждения; (ii) изучение влияния весового соотношения Zn/Al на сорбционные свойства, фазовый состав, морфологию, удельную поверхность и размеры пор.

Для получения сорбентов хлорид алюминия (III) и хлорид цинка (II) в соотношениях 3:1, 2:1 и 1:1 были взвешены на аналитических весах и смешаны. После растворения солей добавляли щелочь для достижения оптимального pH во избежания формирования цинкита. Осадок отфильтровали, высушили и обожгли при 500 °С, затем измельчили и просеяли. Для каждого соотношения Zn/Al были определены массовые доли элементов методом ЭДС.

Экспериментальные данные показывают, что изменения в соотношении фаз при варьировании весового соотношения Zn/Al значительно влияют на сорбционную обменную емкость к U(VI). Сорбционная емкость по уравнению Ленгмюра убывает от Zn/Al-СДГ (3:1) до Zn/Al-СДГ (1:1), который демонстрирует наименьшую сорбционную емкость к урану U(VI), как показано в Таблице 1.

Таблица 1. Сравнительная характеристика исследуемых сорбентов для извлечения урана U(VI)

Сорбент	Емкость q, мг/г по Ленгмюру
Zn/Al-СДГ 3:1	31,07
Zn/Al-СДГ 2:1	47,22
Zn/Al-СДГ 1:1	44,0

Исследование сорбционных свойств Zn/Al-СДГ (2:1) показало высокую сорбционную емкость к урану U(VI) (q = 47,22 мг/г), что подтверждает перспективность оптимизации процессов адсорбции и их промышленного применения.

Исследование выполнено в рамках Государственного задания № FZNS-2024-0013,
тема: «Спектроскопия рентгеновского поглощения на источниках синхротронного излучения
для направленного химического синтеза функциональных материалов, востребованных в
атомной промышленности»

МЕХАНИЗМЫ АДсорбции U(VI) СЛОИСТЫМИ ДВОЙНЫМИ ГИДРОКСИДАМИ Zn-Al-СДГ

Ринчинова В.Б., Шичалин О.О., Проваторова В.В., Бархударов К.В.

*Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
rinchinova.vb@dvfu.ru*

Извлечение радионуклидов урана из сложных водных растворов является актуальной задачей в области материаловедения. Исследование механизмов адсорбции урана и актинидов активно развивается в рамках фундаментальной химии. Для повышения сорбционных свойств слоистых двойных гидроксидов (СДГ) необходимо детальное понимание адсорбции U(VI) и влияния структурных параметров, таких как соотношение Zn^{2+}/Al^{3+} .

В данной работе используются лабораторные аналитические методы и современные техники рентгеновской и инфракрасной дифракции для анализа механизмов адсорбции и оптимизации структурных характеристик материалов. Результаты рентгеновской дифракции показывают, что адсорбция урана не приводит к значительным изменениям в кристаллической структуре или образованию новых фаз. Данные, полученные с помощью ТЕМ и SEM, подтверждают, что морфология и размеры кристаллитов остаются стабильными как до, так и после адсорбции урана. Это позволяет заключить, что механизмы адсорбции U(VI) не связаны с разрушением кристаллической решетки Zn-Al-СДГ.

Анализ вейвлет- и фурье-спектров EXAFS в области Zn K-края для образцов, насыщенных U(VI), не показывает значительных изменений, что указывает на отсутствие адсорбции по механизму восстановительно-изоморфного замещения. Спектры XANES, полученные вблизи L3-края урана, подтверждают, что степень окисления урана остается равной $6+$, и никаких процессов восстановления не наблюдается.

Для исходных и сорбционно-насыщенных образцов Zn-Al-СДГ были получены спектры EXAFS в области L3-края поглощения урана, которые показывают, что основным механизмом адсорбции U(VI) является внутрисферное комплексообразование карбонатных $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ и гидроксильных $UO_2(OH)_n^{(2-n)-}$ комплексов с депротонированными OH-группами на поверхности СДГ.

Кроме того, с помощью ИК-Фурье спектроскопии были исследованы структурные изменения в сорбенте Zn-Al-СДГ-3/1 до и после адсорбции урана. Полученные данные показывают увеличение интенсивности полосы поглощения карбонатной функциональной группы на 1360 см^{-1} , что свидетельствует о вовлечении карбонат-ионов в процесс сорбции урана на синтезированных материалах на основе СДГ.

**Исследование выполнено в рамках Государственного задания № FZNS-2024-0013,
тема: «Спектроскопия рентгеновского поглощения на источниках синхротронного излучения для
направленного химического синтеза функциональных материалов, востребованных
в атомной промышленности»**

ЭЛЕКТРОИСКРОВОЙ ПЛАЗМЕННЫЙ СИНТЕЗ КЕРАМИКИ $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_3\text{Co}_3\text{C}$ С ГЕТЕРОСТРУКТУРНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, ИСПОЛЗУЕМЫХ В ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

Сероштан А.И.^{1,2}, Корнакова З.Э.^{1,2}, Мармаза П.А.^{1,2}, Шичалин О.О.^{1,2}

¹Сахалинский государственный университет, Южно-Сахалинск, Россия

²Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

seroshtan.ai@dvfu.ru

В настоящее время человечество обеспокоено вопросами обеспечения экологической безопасности, касающейся в том числе области производства электроэнергии. Истощение запасов ископаемого топлива вызывало потребность в развитии технологий производства энергии альтернативными способами. Для развития водородной энергетики необходимо создание электрокатализаторов.

В настоящее время наибольшую эффективность демонстрируют материалы-катализаторы на основе платины, однако ограниченные запасы и высокая стоимость затрудняют применение таких катализаторов, вызывая необходимость поиска альтернативных доступных вариантов. Среди представленных в литературе сведений, особо выделена перспектива использования карбида молибдена (Mo_2C) с дополнительным введением переходных металлов.

В работе представлен способ синтеза высокоплотной композитной керамики состава $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_3\text{Co}_3\text{C}$ технологией высокоскоростного электроискрового плазменного спекания (ЭИПС) порошка механически активированной композиционной смеси Mo_2C –10wt.%Co. Изучена кинетика спекания, установлена двухстадийность спекания и определен температурный диапазон активного уплотнения. Синтез керамики сопровождается реакционным взаимодействием компонентов с образованием фазы $\text{Mo}_3\text{Co}_3\text{C}$ и при изменении кристаллической решетки нестехиометрического соединения Mo_2C_x .

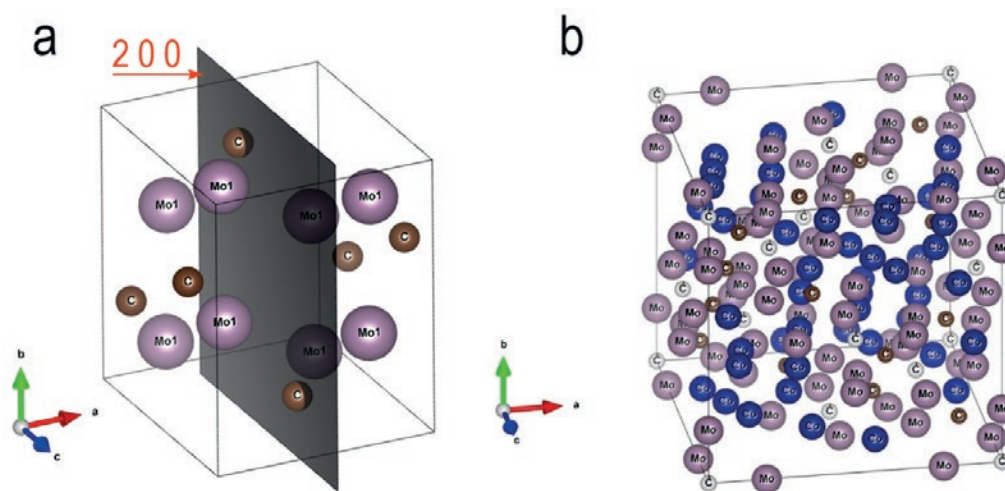


Рис. 1. Графическое изображение структур (a) Mo_2C и (b) $\text{Mo}_3\text{Co}_3\text{C}$

Работа выполнена в рамках Государственного задания
Сахалинского государственного университета (тема № FEEF-2024-0001)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСОХЛОРИДНЫХ СВИНЦОВО-ГЕРМАНАТНЫХ СТЁКОЛ

Терехова А.Б.¹, Бутенков Д.А.^{1,2}, Рунина К.И.¹, Петрова О.Б.¹

¹ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Кафедра химии и технологии кристаллов, Москва, Россия

²Лаборатория высокочистых веществ ИОНХ РАН, Москва, Россия
nastt2001@mail.ru

Оксогоалогенидные стёкла являются перспективными материалами для применения в лазерах и волоконных линиях связи. Введение галогенидов свинца, в частности PbCl_2 , в стёкла приводит к уменьшению энергии фононов, что, в свою очередь, улучшает спектрально-люминесцентные свойства [1].

Стёкла с общей формулой $x\text{PbCl}_2 - (50-0,5x)\text{PbO} - (50-0,5x)\text{GeO}_2$, где $x = 0, 10, 20, 30, 40$ и 50 мол.%, были синтезированы по стандартной методике заковки расплава. Навески массой 15 г плавил в закрытых корундовых тиглях при температуре 900°C в течение 30 минут. Расплав отливали на стальную пластину и прижимали сверху другой стальной пластиной. Свойства и структура полученных стёкол были исследованы с применением различных методов физико-химического анализа. Введение PbCl_2 в систему приводит к разрушению тетраэдров PbO_4 , образованию новых структурных единиц, содержащих хлор и свинец, а также разрушению мостиковых связей Pb-O-Ge и Ge-O-Ge . Температура стеклования, определенная методом ДСК, линейно уменьшается с 361 до 225°C . Плотность оксохлоридных свинцово-германатных стёкол при увеличении доли PbCl_2 в составе уменьшается с $6,63$ до $5,87$ г/см³. В то же время молярный объём увеличивается с 25 до 38 см³/моль. Микротвёрдость линейно уменьшается с 299 до 110 кг/мм². Коротковолновый край поглощения смещается с 353 до 371 нм при увеличении доли хлорида свинца в составе стёкол. Это связано с увеличением ширины оптической запрещённой зоны, определённой через построение Тауца, с $3,39$ до $3,53$ эВ. ИК-край поглощения демонстрирует смещение в более длинноволновую область, изменяясь с $6,1$ до $6,5$ мкм. Полученные результаты согласуются с литературными данными [2]. Интенсивность полосы поглощения, обусловленной ОН-группами, уменьшается с $16,4$ до $5,3$ см⁻¹. Таким образом, стёкла системы $\text{PbCl}_2\text{-PbO-GeO}_2$ являются перспективными для ИК-приложений фотоники.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН

Аналитические исследования выполнены с использованием научного оборудования ЦКП «Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ «Курчатовский институт»

[1] Butenkov D. et al. New glasses in the $\text{PbCl}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ system: structure and optical properties //Ceramics. – 2023. – V.6. – №. 3. – P. 1348-1364.

[2] Ahmed M. M., Holland D. Preparation and Properties of Oxychloride Glasses in the $\text{PbO-GeO}_2\text{-PbCl}_2$ -System //Materials Science Forum. – Trans Tech Publications Ltd, 1985. – V.5. – P.175-188.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДА УРАНА UO_3 ДО UO_2 ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

Цыганков Д.К., Бархударов К.В., Проваторова В.В., Ринчинова В.Б., Иванов Н.П.

Молодежная лаборатория структурного материаловедения департамента общей
и экспериментальной физики ИТПМ ДВФУ
tcygankov.dk@dvfu.ru

Целью работы является: получение оксида урана UO_2 методом восстановления оксида урана UO_3 в токе водорода; исследование влияния температуры и продолжительности на процесс восстановления оксида урана UO_3 , морфологии поверхности получаемого оксида урана UO_2 и его фазовый состав.

Для получения оксида урана UO_2 исходным соединением является оксид урана UO_3 , взят и взвешен точно на аналитических весах в количестве 3 г и помещённый в однозонную трубчатую горизонтальную печь SAFTherm. Восстановление проводили в атмосфере азотоводородной смеси при температуре в 400-500°C в течение 15 – 180 минут.

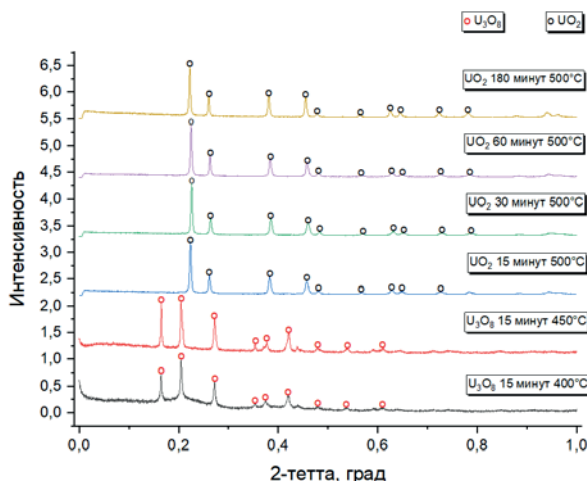


Рисунок 1. Дифрактограммы полученных образцов оксида урана UO_2

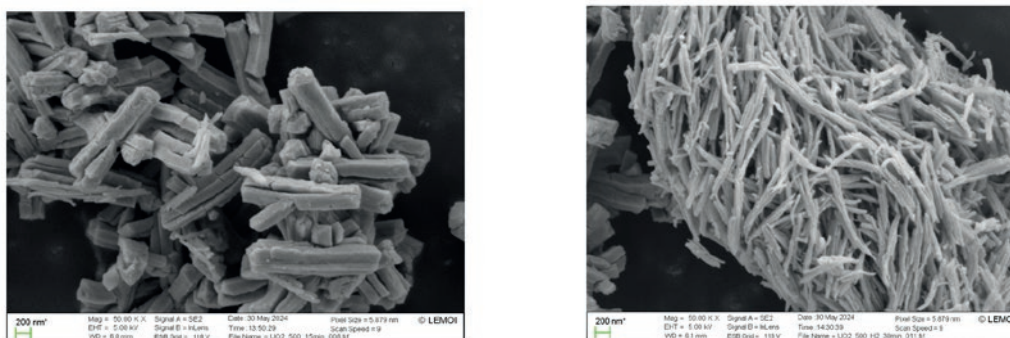


Рисунок 2. СЭМ полученных образцов оксида урана UO_2 в течение 15 и 30 минут

Исследование выполнено в рамках Государственного задания № FZNS-2024-0013,
тема: «Спектроскопия рентгеновского поглощения на источниках синхротронного излучения
для направленного химического синтеза функциональных материалов востребованных
в атомной промышленности»

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАТИМЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СИСТЕМЕ НАНОКРЕМНИЙ-ФОСФОР С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Шавелькина Е.С., Бубенов С.С., Винокуров А.А., Попеленский В.М.

Лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, кафедра неорганической химии, химический факультет, МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия
ekaterina.shavelkina@chemistry.msu.ru

Несомненно, образование фосфида кремния является обратимым процессом, его особенностью является значение равновесного давления фосфора, которое оказывается в удобном технологическом диапазоне, что допускает многократное осуществление как синтеза, так и разложения фосфидов в закрытой ампуле. Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС), в свою очередь, позволяет выполнять фазовый анализ без вскрытия ампулы, что открывает возможности контроля степени превращения. Было установлено, что при синтезе образуется фосфид кремния SiP, а при разложении размер наночастиц кремния изменяется, что подтверждается сдвигом полосы колебаний кремния на спектре и увеличением температур перехода кремния в фосфид. На Рис. 1. показаны примеры спектров КРС, соответствующих разному фазовому составу в системе. Установлена температурная зависимость равновесного давления паров фосфора в реакции образования фосфида кремния. Оценочные значения стандартных изменений энтальпии и энтропии процесса $4\text{SiP}_{(\text{тв.})} = 4\text{Si}_{(\text{тв.})} + \text{P}_{4(\text{г.})}$ составляют: $\Delta H^\circ = 590$ кДж/моль, $\Delta S^\circ = 540$ Дж/(моль·К)

При отжиге в двухзонной печи давление насыщенного пара над фосфором зависит от температуры холодной зоны. При синтезе фосфида кремния из нанокремния и фосфора используется равновесное давление над красным фосфором, так как синтез ведётся именно из него. При разложении получившегося фосфида используется давление над белым фосфором, потому что фосфор кристаллизуется из паров в белой аллотропной модификации.

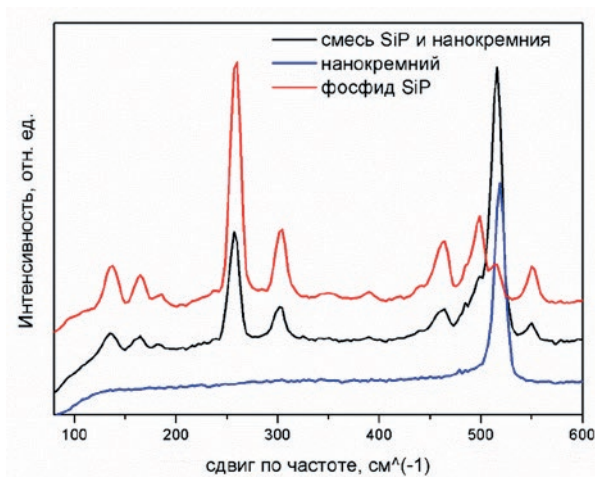


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния света для продуктов отжига при температуре горячей зоны 810°C и температуре холодной зоны: 220°C (синяя кривая), 230°C (чёрная) и 240°C (красная).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-73-10045, <https://rscf.ru/project/24-73-10045/>

СИНТЕЗ ПОРОШКОВЫХ ПРЕКУРСОРОВ БИОКЕРАМИКИ В СИСТЕМЕ $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ - $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$

Шуленков А.А.¹, Голубчиков Д.О.^{1,2}, Путляев В.И.^{1,2}

¹Химический факультет, Московский государственный университет
имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия

²Факультет наук о материалах, Московский государственный университет
имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия
andrejsulenkov@gmail.com

Современные разработки в области костной инженерии ведутся в области создания биорезорбируемых материалов на основе фосфатов кальция. Тем не менее, введение других анионов, таких как Mg^{2+} , может влиять на растворимость материала и клеточную активность в условиях *in vivo*. Ионы магния вместе с конденсированными полифосфат-ионами играют существенную роль в процессе ремоделирования костей, влияя на раннюю стадию регенерации кости за счет активного участия в процессе остеогенеза.

Поэтому целью работы стало уточнение фазовых соотношений в системе $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ - $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$, а также исследование функциональных и прочностных свойств плотных и пористых керамических образцов.

Синтез полифосфата магния - $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ производился путем поликонденсации дигидропирофосфата магния при 600 °С. Синтез ортофосфата магния $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ включал несколько стадий: получение магнийаммонийфосфата (струвита) путем осаждения из водного раствора с последующим обжигом при 1000 °С для получения пирофосфата магния. Ортофосфат магния был получен методом твердофазного синтеза при 1000 °С из пирофосфата и оксида магния, предварительно гомогенизированных с помощью шаровой планетарной мельницы в ацетоне.

Для уточнения фазового состава полученных порошков был проведен рентгенофазовый анализ. После анализа дифрактограмм полученных порошков целевых фаз орто- и полифосфата магния ($\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$), а также промежуточных соединений ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, NH_4MgPO_4), был сделан вывод о получении чистых фаз полифосфата магния и ортофосфата магния с использованием предложенного метода синтеза.

Для получения керамики с различным соотношением Mg/P в системе $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ - $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ порошки орто- и полифосфата магния были гомогенизированы с использованием шаровой мельницы в диапазоне соотношений Mg/P от 0,5 (полифосфат) до 1,5 (ортофосфат). Температура обжига порошков подбиралась с учетом данных термогравиметрии и дифференциального термического анализа. Соотношение Mg/P в образцах керамики определялось с использованием метода корундовых чисел по соотношению содержания фаз орто-, пиро- и полифосфата магния.

[1] Kazakova, G.; Safronova, T.; Golubchikov, D.; Shevtsova, O.; Rau, J.V. Resorbable Mg^{2+} -Containing Phosphates for Bone Tissue Repair. Materials 2021, 14, 4857

РОЛЬ ПРОЦЕДУРЫ СИНТЕЗА В ПРОЦЕССЕ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ Co-SnO_2 , КАК ЭФФЕКТИВНЫХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Агапов И.В., Соколов А.Д., Осмоловский М.Г., Бобрышева Н.П., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М., Подурец А.А.

*Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия
ivann.agapov@gmail.com*

С расширением промышленных производств растёт угроза загрязнения окружающей среды органическими соединениями. Чтобы предотвратить их попадание в мировой океан и снизить экологическую нагрузку, необходимо создавать современные и эффективные системы очистки сточных вод. Одним из наиболее перспективных способов, является фотокаталитическое разложение циклических органических соединений (ЦОС) полупроводниковыми наночастицами под действием ультрафиолетового излучения. В целях снижения затрат, рационально перейти к менее энергопотребляемым источникам света, поэтому в качестве фотокатализаторов используются допированные ионами 3d элементов наночастицы диоксида олова. В нашей работе в качестве допанта были выбраны ионы Co^{2+} , так как на данный момент в литературе мало уделяется внимание зависимости эффективности фотокатализатора от условий синтеза и структурных параметров наночастиц Co-SnO_2 .

Методом соосаждения в кислой и нейтральной среде были получены наночастицы при непрерывном (SEquential) и одновременном (SIMultical) добавлении исходных реагентов. Концентрация допанта составляла 11 мол.%. Согласно результатам РФА, все образцы представляют собой SnO_2 со структурой типа рутила без примесей, что также подтверждено данными ИК-спектроскопии. Методами ПЭМ, БЭТ и SAED было установлено, что частицы обладают поликристаллической структурой с равномерным распределением допанта и имеют сферическую форму с диаметром менее 4 нм. Согласно методу РФЭС, атомы олова замещены атомами допанта, а их степени окисления не менялись в ходе синтеза. С использованием оригинального расчетного подхода определены положения допантов в кристаллической решетке материала, смоделирована и верифицирована зонная структура и плотность состояний полученных образцов.

Комплексное фотокаталитическое исследование было проведено на примере модельного красителя метиленового синего с использованием лампы видимого излучения. Оптимальный образец демонстрирует практически полную деградацию красителя за 60 минут, что показывает эффективность использования полученных материалов для очистки сточных вод.

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.

СИНТЕЗ АП-КОНВЕРСИОННЫХ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ $\text{La}_2\text{GeMoO}_8$

Библенко Е.С.¹, Комова М.Г.¹, Поминова Д.В.², Крутько В.А.¹

¹Лаборатория ионики функциональных материалов ИОНХ РАН, Москва, Россия

² Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Россия
esbiblenko@edu.hse.ru

Ап-конверсионные люминофоры (АКЛ), которые преобразуют инфракрасное (ИК) излучение в видимое, могут применяться для создания биометок, термодатчиков, светодиодов и так далее. Хотя по энергетическому выходу фториды превосходят оксидные материалы, последние обладают большей экологичностью и термостабильностью [1]. Исследования с целью получения новых оксидных АКЛ с улучшенными люминесцентными характеристиками не теряют актуальности.

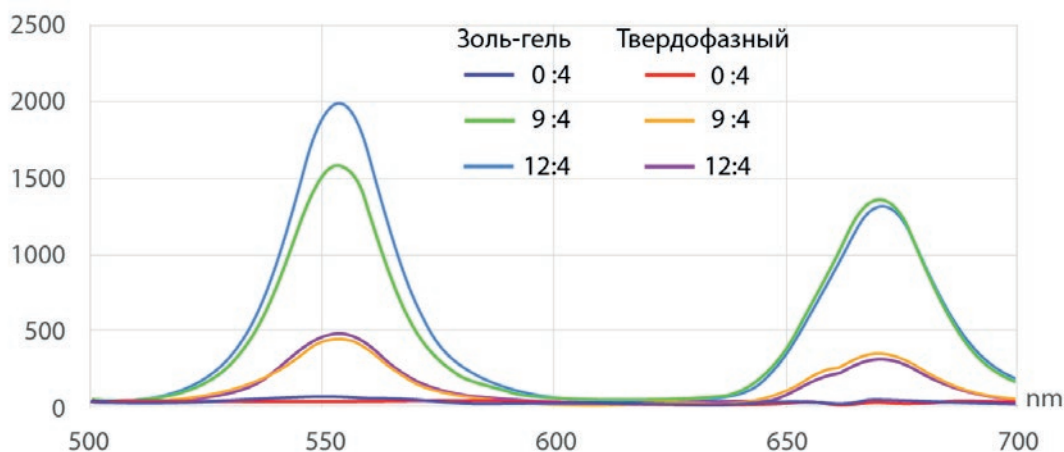


Рис. 1. Спектры ап-конверсионной люминесценции образцов $\text{La}_{2-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{GeMoO}_8$, легированных парой редкоземельных элементов (РЗЭ) Yb:Er ($\lambda_{\text{возб.}} = 974 \text{ nm}$).

Синтезированы АКЛ $\text{La}_{2-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{GeMoO}_8$ (где $x = 0; 9$ и 12 ат. %, а $y = 4$ ат. %), твердофазным и золь-гель (Печини) методами [2]. Полученные образцы были исследованы методами рентгенофазового анализа, ИК и люминесцентной спектроскопией (Рис.1), определены концентрации РЗЭ методом индуктивно-связанной плазмы. Методом Печини однофазные образцы были получены уже при $T=700^\circ\text{C}$. Твердофазным методом беспримесные продукты не удалось получить даже при 1200°C . Максимальный энергетический выход люминесценции отмечен у образца с $\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+} = 12:4$ (метод Печини) и составил 0,59%, что в два раза превосходит значение для люминофоров на основе $\text{Gd}_2\text{GeMoO}_8$ [2].

Работа выполнена при бюджетном финансировании (номер госрегистрации: 1021071712874-1-1.4.2) с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

[1] Kuznetsov S. V. et al. Inorganic nanofluorides and related nanocomposites // Rus. Chem. Reviews. 2006. T. 75. №. 12. С. 1065

[2] Krut'ko V.A., Komova M.G., Pominova D.V. Synthesis and luminescence of $\text{Gd}_{2-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y(\text{Ho})_y\text{GeMoO}_8$ germanate-molibdates with scheelite structure. / J. Solid State Chem. 2020. 292 P.121704.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ДОПАНТА М НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.05}\text{M}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$, ГДЕ М - La, Nd, Gd В РЕАКЦИИ ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

Боброва М.С.¹, Либерман Е.Ю.¹, Клеусов Б.С.², Конькова Т.В.¹

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

²АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита “НИИГрафит”», Россия, г. Москва.

marybobrik222@mail.ru

На сегодняшний день одной из главных трендов развития промышленности является переход к низкоуглеводородной энергетике, что предусматривает использование в качестве топлива природного газа. Однако существенным недостатком метана является его высокий парниковый эффект, что вызывает необходимость тщательного контроля газовых выбросов. Вследствие этого актуальным направлением является разработка катализаторов полного окисления метана, что предотвращает не только его попадание в атмосферу, но и продуктов неполного сгорания – СО и сажи. Представляет интерес разработка сложнооксидных церийсодержащих катализаторов, проявляющих высокую активность в реакциях окисления СО, углеводородов, легколетучих органических соединений, сажи.

Высокодисперсные твердые растворы синтезированы методом соосаждения ионов соответствующих металлов раствором аммиака с последующим прокаливанием при температуре 550 °С. Формирование твердых растворов на основе кристаллической решетки диоксида церия подтверждено методом рентгенофазового анализа. Размер ОКР составляет 10 – 15 нм. Синтезированные образцы являются мезопористыми структурами, обладают развитой пористой структурой: $S_{уд}$ 83 – 86 м²/г, V_{Σ} 0,06 – 0,07 см³/г. Каталитическую активность образцов исследовали проточным методом с применением газового хроматографа (модельная смесь: CH₄ – 1 %, O₂ – 8 %, N₂ – баланс). Для оценки каталитической активности использовали температуру 95% окисления.

Синтезированные образцы проявляют высокую активность в реакции полного окисления метана. Установлено наличие корреляции между температурой 95%-ной конверсии метана и ионным радиусом редкоземельного допанта. Так, наиболее высокая активность характерна для катализатора $\text{Ce}_{0.90}\text{Zr}_{0.05}\text{La}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ ($T_{95\%}$ - 486°C), наименьшая – для $\text{Ce}_{0.90}\text{Zr}_{0.05}\text{Gd}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ ($T_{95\%}$ - 557°C). Наблюдаемый эффект обусловлен тем, что окисление метана на церийсодержащих катализаторах протекает по механизму Марса – Ван Кревелена, в котором большое значение имеет величина энергии связи «металл-кислород». По-видимому, для твердого раствора $\text{Ce}_{0.90}\text{Zr}_{0.05}\text{La}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ величина энергии связи «металл-кислород» ниже, чем для других синтезированных образцов, что указывает на целесообразность использования лантана в качестве допанта.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSSM-2023-0004)

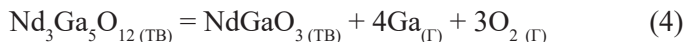
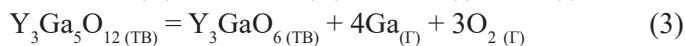
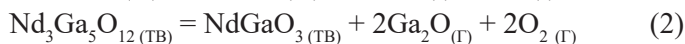
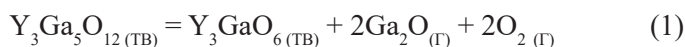
ГАЛЛИЕВЫЕ ГРАНАТЫ ИТТРИЯ И НЕОДИМА: ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ МАСС- СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Григорьев А.В., Шугуров С.М.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
st1067922@student.spbu.ru

В рамках данного исследования были синтезированы $Y_3Ga_5O_{12}$, Y_3GaO_6 , $Nd_3Ga_5O_{12}$, $NdGaO_3$, $Nd_4Ga_2O_9$, Nd_3GaO_6 и твёрдые растворы состава $Y_2NdGa_5O_{12}$, $YNd_2Ga_5O_{12}$. Образцы были синтезированы керамическим методом в платиновых тиглях при температуре 1450 К и изотермической выдержке 12-32 ч. Идентификация полученных образцов осуществлялась методом рентгенофазового анализа. Испарение изучалась методом высокотемпературной масс-спектрометрии на масс-спектрометре МС-1301, предназначенном для термодинамических исследований. Метод ионизации – электронный удар (25 эВ). Испарение образцов проводилось из вольфрамовой камеры, нагрев осуществлялся электронной бомбардировкой. Температура камеры измерялась при помощи пирометра ЭОП-66.

В масс-спектре пара над образцами в температурном интервале 1258-1530 К были зафиксированы молекулярный ион Ga_2O^+ (156) и ион Ga^+ (69), имеющий как молекулярную, так и осколочную природу. В масс-спектре пара в указанном температурном интервале не было обнаружено сигналов, отвечающих ионам, содержащим иттрий или неодим. Сигналы, отвечающие ионам M^+ и MO^+ ($M = Y, Nd$) были зафиксированы только при температурах ≈ 2500 К, когда сигналов ионов, содержащих галлий, уже не наблюдалось. Таким образом можно сделать вывод, что переход иттрий и неодим галлиевых гранатов происходит с диссоциацией согласно уравнениям:



На основании температурных зависимостей ионных токов Ga_2O^+ были определены энтальпии реакций (1) – (4) при температуре опыта. Пересчет энтальпий реакций на температуру 298 К осуществлялся с использованием справочных данных о термодинамических функциях оксидов [1], а термодинамические функции гранатов и других соединений были оценены по методу Ландия [2]. Используя полученные величины для всех указанных соединений, были определены значения стандартной энтальпии образования.

[1] Глушко В.П. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. – М.: Наука, 1978.

[2] Ландия Н. А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии. – Тбилиси: Изд-во АН ГрузССР, 1962.

ВЫРАЩИВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛА $\text{Yb}^{3+} \text{MgMoO}_4$

Диденко Я.С.^{1,2}, Субботин К.А.^{1,2}, Титов А.И.², Лис Д.А.², Зимина Ю.И.^{1,2},
Исхакова Л.Д.², Элабедин Г.³, Лойко П.⁴, Соле Р.³, Агило М.³, Диас Ф.³,
Ками П.⁴, Матеос К.³

¹ РХТУ, Москва, Россия

² ИОФ РАН, Москва, Россия

³ Университет Ровира-и-Виргили, Таррагона, Испания

⁴ Национальный центр научных исследований, Кан, Франция
ia.didenko@yandex.ru

Методом Чохральского выращен кристалл MgMoO_4 , активированный 0,2 ат.% Yb с высоким оптическим качеством. Его структура была уточнена методом Ритвельда. Кристалл является моноклинным (пространственная группа $C2/m$, $a = 10.276(9)\text{\AA}$, $b = 9.289(6)\text{\AA}$, $c = 7.027(6)\text{\AA}$ и $\beta = 106.903(8)^\circ$). Измерены поляризованные спектры комбинационного рассеяния кристалла. Обнаружена интенсивная колебательная мода с энергией 969 см^{-1} , соответствующая симметричным колебаниям типа «растяжение-сжатие» валентных связей в $[\text{MoO}_4]^{2-}$ тетраэдрах. Проведен комплекс спектрально-люминесцентных исследований кристалла. Показано, что ионы Yb^{3+} в MgMoO_4 имеют широкую полосу поглощения на 978 нм, относительно широкие и гладкие полосы люминесценции ($\sigma_{\text{SE}} = 0,76 \times 10^{-20}\text{ см}^2$ на 1031 нм для $E||c$, время жизни люминесценции 0,63 мс при 300К). В этом отношении Yb:MgMoO_4 превосходит кристалл Yb:MgWO_4 [1], что говорит о перспективах его применении для 1-мкм фемтосекундных лазеров. Низкотемпературные (12 К) спектроскопические исследования свидетельствуют о многоцентровом поведении ионов Yb^{3+} в MgMoO_4 . Обнаружено, по крайней мере, 8 неэквивалентных оптических центров, которые соответствуют различным механизмам зарядовой компенсации, включая ионы Yb^{3+} , локализованные как в регулярных магниевых позициях Mg1 и Mg2 структуры кристалла с нелокальной зарядовой компенсацией, так и ассоциаты иттербия с различными видами компенсаторов заряда (катионные вакансии, кислородные интерстиции, случайные примеси щелочных ионов, и т.д.). Такая полицентровость вызывает сильное неоднородное уширение спектров. Для лазерных применений необходимо решить проблему низкого коэффициента распределения Yb^{3+} в этом кристалле ($K_{\text{yb}} \sim 0,029$).

Введение дополнительных легирующих примесей, например, Li^+ , может повысить коэффициент распределения иттербия в кристалле, а также уменьшить количество оптических центров или изменить их относительные концентрации. Эта работа расширяет понимание механизмов легирования редкоземельными элементами в моноклинных кристаллах M^{2+}XO_4 (где $\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}$ и $\text{X} = \text{W}, \text{Mo}$), и полученная информация позволит получить полосу усиления ионов Yb^{3+} для генерации импульсов длительностью менее 100 фс. Дополнительному уширению полос поглощения и люминесценции может способствовать получение «смешанных» кристаллов Yb:Mg(W, Mo)O_4 .

[1] P. Loiko, M. Chen *et al.* Spectroscopy and high-power laser operation of a monoclinic $\text{Yb}^{3+}:\text{MgWO}_4$ crystal, Opt. Lett. 45 (2020) 1770–1773.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ АЛЮМИНИЙ-МОЛИБДЕНОВЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ AlCl_3 , MoO_2Cl_2 и H_2O

Етмишева С.С., Максумова А.М., Гаджимурадов С.Г., Сулейманов С.И.,
Дамыров У.М., Абдулагатов И.М., Абдулагатов А.И.

Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия
abay.maksumova2016@yandex.ru

Алюминий-молибденовые оксидные пленки ($\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$) могут быть использованы в качестве твердофазных электролитов, пассивирующих слоев фотоэлектрических элементов, катализаторов, сухих смазок и тд. Ранее АСО пленки $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ осаждали с использованием триметилалюминия (ТМА), MoO_2Cl_2 и H_2O [1]. Анализ полученных пленок показал низкое содержание молибдена в пленках, вследствие реакций конверсии, и высокое содержание Mo^{+5} и Mo^{+4} . В данной работе АСО $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ провели с использованием AlCl_3 , MoO_2Cl_2 и H_2O , замена ТМА на AlCl_3 проведена с целью минимизации восстановительных процессов.

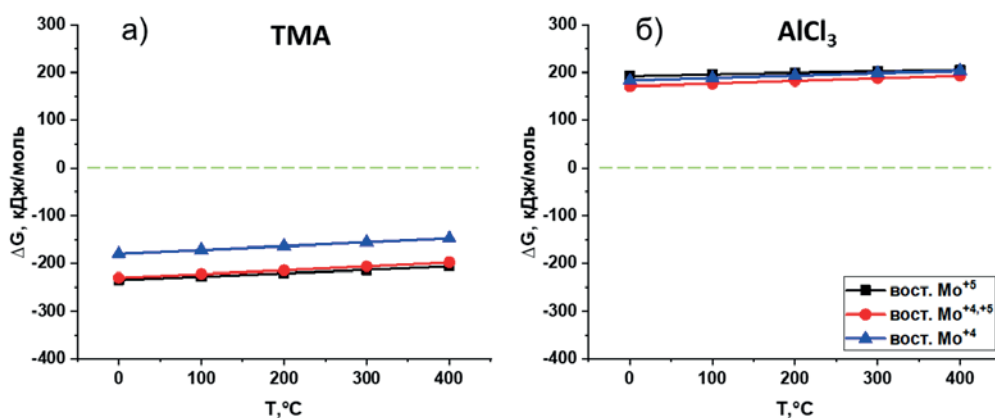


Рис. 1. Зависимость энергий реакций восстановления с участием AlR_3 от температуры, где: а) AlR_3 – ТМА ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$), б) AlR_3 – AlCl_3

По данным квантово-химического моделирования реакция конверсии ($3\text{MoO}_3 + 2\text{AlCl}_3 (\text{г}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{MoO}_2\text{Cl}_2 (\text{г})$) в процессе АСО $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ термодинамически выгодна, что согласуется с РФЭС данными состава пленок $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$, полученных при 150 °С. Анализ плёнок показал преимущественное содержание только Mo^{+6} , что согласуется с данными квантово-химического моделирования, где реакции восстановления Mo^{+6} при замене ТМА на AlCl_3 термодинамически невыгодны при рассматриваемых условиях (рис. 1а,б).

Работа выполнена в рамках Государственного Задания FZNZ-2025-0003.

[1] Maksumova A.M., Bodalev I.S., Gadzhimuradov S.G., et.al. Thermal Atomic Layer Deposition of Aluminum-Molybdenum Oxide Films Using Trimethylaluminum, Molybdenum Dichloride Dioxide and Water. Russ J Appl Chem, 2024, 97(7), 595

КОМПОЗИТНЫЕ ГЕЛЬ-ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ И ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

Зимбовский Д.С.¹, Яковлев И.И.^{1,2}, Кирьянова А.В.^{1,2}, Капитанова О.О.¹

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

²Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
ZimbovskiyDS@gmail.com

Использование гель-полимерных электролитов решает ключевую проблему современных электролитных систем в литий ионных аккумуляторах – проблему утечки жидкого электролита из электродного блока и существенно повышает безопасность батареи. Введение в состав неорганических добавок (Al_2O_3 , SiO_2 и т.д.) способствует повышению механической прочности и термостабильности гель-полимерных мембран, улучшению их ионного транспорта [1]. В данной работе разработаны композитные мембраны на основе поливинилиденфторида (PVDF) и литий проводящих частиц состава $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ (LATP). Полученные образцы апробированы в качестве гель-полимерных электролитов в составе литий ионных аккумуляторов.

В качестве модифицирующего компонента использовали нано- и субмикронные частицы LATP. Для синтеза наночастиц разработан гель-полимерный подход, позволяющий получить преимущественно однофазные образцы. Субмикронные частицы получены твердофазным методом синтеза. Установлено, что добавление частиц LATP в матрицу PVDF способствует повышению пористости, термической стабильности, механической прочности и улучшению ионного транспорта композитной мембраны. Согласно результатам компьютерного моделирования добавление частиц LATP позволяет повысить прочность на разрыв, а также обеспечить более равномерный поток катионов лития через объем мембраны, что согласуется с экспериментальными данными. Показано, что использование наночастиц позволяет значительно улучшить ключевые характеристики электролитных систем по сравнению с субмикронными частицами. По результатам гальваностатического циклирования полученных электролитов в электродной системе «LTO-NCM811» в ячейках типа CR2032 отмечено, что использование наночастиц LATP позволяет улучшить разрядную емкость при циклировании аккумулятора по сравнению с элементами, в которых использовали коммерческий полиолефиновый сепаратор в процессе токового циклирования в диапазоне от 0.1 до 4С, а также обеспечить стабильное циклирование на токах от 1 до 4С на протяжении 1000 циклов. Полученные результаты открывают возможности использования разработанных композитных электролитов в литий-ионных перезаряжаемых системах с улучшенными емкостными характеристиками и повышенной безопасностью.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (№ 24-79-10126)

[1] Liu Q. et al. Enhanced ionic conductivity and interface stability of hybrid solid-state polymer electrolyte for rechargeable lithium metal batteries // Energy Storage Mater. 2019. Vol. 23. P. 105–111.

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИХ, ТЕПЛОВЫХ И МЕХАНИЧЕСКИХ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ ВОЛЬФРАМИТА $Zn_xMg_{1-x}WO_4$

**Зими́на Ю.И.^{1,2}, Субботин К.А.^{1,2}, Титов А.И.¹, Павлов С.К.^{1,2}, Лис Д.А.¹,
Диденко Я.С.^{1,2}, Воронов В.В.¹**

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова, Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
yulia_zimina@inbox.ru

Моноклинные кристаллы $ZnWO_4$ и $MgWO_4$ со структурой вольфрамита, легированные редкоземельными ионами (РЗИ), активно исследуются в качестве перспективных матриц для твердотельных лазеров [1]. Данные кристаллы обладают рядом привлекательных спектрально-люминесцентных свойств и довольно высокой для оксидных кристаллов теплопроводностью. $MgWO_4$ демонстрирует особенно удачное сочетание этих характеристик, однако его выращивание из расплава невозможно. Известно, что замещение небольшой доли Mg на Zn в составе кристалла открывает возможность выращивания $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ методом Чохральского [2]. Однако неизвестно, какова минимальная доля Zn в этом твердом растворе, позволяющая выращивать кристаллы методом Чохральского, а также, насколько падает теплопроводность кристалла при таком замещении.

В рамках работы методом Чохральского были выращены кристаллы концентрационной серии $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ ($x = 0; 0,1; 0,15; 0,2; 0,3; 0,5; 0,7; 1$). Минимальная номинальная концентрация Zn, позволившая вырастить монокристаллический образец $Zn_xMg_{1-x}WO_4$, составила 0,2. При помощи рентгеноспектрального энергодисперсионного микроанализа было измерено распределение концентраций основных компонентов по длине кристаллов.

Теплопроводность кристаллов измерялась методом стационарного продольного теплового потока в температурном интервале 50–300 К. Было установлено, что при $x = 0,2$ в $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ происходит падение теплопроводности по сравнению с $MgWO_4$ с 10 до 6,5 Вт·м⁻¹·К⁻¹ при температуре 300 К вдоль направления N_g .

Исследования механических прочностных характеристик выращенных кристаллов проводились методом индентирования. Значения микротвердостей для осей N_p ($H_v = 4,5–6,7$ ГПа) и N_g ($H_v = 3,4–4,2$ ГПа) проходят через максимум, а для оси N_m ($H_v = 3,7$ ГПа) эти значения зависят от состава слабо. Наименьшие показания трещиностойкости демонстрирует грань (010) (параллельна направлению N_p) ($K_{IC} = 0,37–0,58$ МПа·м^{1/2}). Для направления N_m $K_{IC} = 0,50–0,58$ МПа·м^{1/2}, для N_g $K_{IC} = 0,50–0,70$ МПа·м^{1/2}.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-22-00416).

[1] Elabedine G.Z., Subbotin K., Loiko P. et al. Growth, spectroscopy and 2 μ m laser operation of monoclinic Tm³⁺:ZnWO₄ crystal // Optical Materials, 2024. – Vol. 157. – P. 116039.

[2] Krutyak N., Nagirnyi V., Spassky D. et al. Luminescent and structural properties of $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ mixed crystals // Optical Materials, 2016. – Vol. 90. – pp. 43-46.

ПОЛУЧЕНИЕ БУТОКСИАЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ВАНАДИЛА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В СИНТЕЗЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО V_2O_5 , ДОПИРОВАННОГО ВОЛЬФРАМОМ

Зубарев А.Э.^{1,2}, Горобцов Ф.Ю.¹, Симоненко Т.Л.¹,
Симоненко Н.П.¹, Симоненко Е.П.¹

¹Лаборатория физикохимии керамических материалов, ИОНХ РАН, Москва, Россия

²Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
anton.zubarev.05@mail.ru

Материалы, состоящие из нанодисперсных компонентов, чрезвычайно интересны исследователям в связи с их высокой удельной площадью поверхности, активностью, и, нередко, улучшенными функциональными свойствами. V_2O_5 перспективен как компонент материалов, используемых в электрохромных устройствах, газовых сенсорах, ионных аккумуляторах, суперконденсаторах, катализаторах и т.д. [1,2] благодаря химическому составу и слоистому строению. Во многих из этих применений, особенно в сфере электрохромных устройств, на функциональные свойства V_2O_5 также положительно влияет допирование вольфрамом. Одним из наиболее перспективных методов получения допированных материалов является золь-гель синтез оксидов с использованием алкоксоацетилацетонатов металлов в качестве прекурсоров, т.к. позволяет достичь высокой степени гомогенизации системы по составу, и обладает рядом других достоинств. Таким образом, целью данной работы являлось изучение процесса получения V_2O_5 , в т.ч. допированного 20 ат.% вольфрама, золь-гель методом из алкоксоацетилацетонатных прекурсоров.

На первом этапе был изучен процесс синтеза бутоксиацетилацетоната ванадила при частичном деструктивном замещении хелатных лигандов (данный процесс контролировался спектральными методами). Затем с помощью ротационной вискозиметрии исследованы процессы гидролиза и поликонденсации гетеролигандных комплексов, с добавлением бутоксида вольфрама(VI). После гидротермальной обработки сформированных таким образом дисперсий, полученные порошки были исследованы методами ИК-спектроскопии, РФА, АСМ, РЭМ. Затем, с помощью данных материалов, были нанесены пленки V_2O_5 , в том числе допированного 20 ат.% вольфрама, и исследованы их электрохромные свойства.

**Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-01249,
<https://rscf.ru/project/23-73-01249/>.**

[1] Gorobtsov P.Y., Fisenko N.A., Solovey V.R., Simonenko N.P., Simonenko E.P., Volkov I.A., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. "Microstructure and local electrophysical properties of sol-gel derived (In_2O_3 -10% SnO_2)/ V_2O_5 films", Colloids and Interface Science Communications, 2021, V. 43, p. 100452, DOI:10.1016/j.colcom.2021.100452;

[2] Gorobtsov P.Y., Mokrushin A.S., Simonenko T.L., Simonenko N.P., Simonenko E.P., Kuznetsov N.T. "Microextrusion Printing of Hierarchically Structured Thick V_2O_5 Film with Independent from Humidity Sensing Response to Benzene", Materials, 2021, V. 66, № 9, pp. 1416-1424, DOI: 10.1134/S0036023621090138.

КОМПОЗИТЫ ТИПА «КЕРАМИКА В ПОЛИМЕРЕ» НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ СО СТРУКТУРОЙ NASICON И СТИРОЛ-ЭТИЛЕН-БУТИЛЕН-СТИРОЛЬНЫЙ БЛОК-СОПОЛИМЕРА ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ЛИТИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

Кириченко А.Т.^{1,2}, Стенина И.А.^{1,2}

¹Лаборатория Ионики функциональных материалов, ИОНХ РАН, Москва, Россия

²Национальный исследовательский университет
«Высшая школа экономики» (НИУ ВШЭ), Москва, Россия
atkirichenko@edu.hse.ru

С тех пор как в 1991 г. компанией «Sony» был впервые продемонстрирован коммерческий литий-ионный аккумулятор, эти устройства хранения энергии нашли широкое применение. В большинстве современных литий-ионных аккумуляторов используются жидкие электролиты ввиду их высокой ионной проводимости и достаточно хорошей электрохимической устойчивости. В то же время они содержат легковоспламеняющиеся органические растворители, что приводит к проблемам с безопасностью, особенно при использовании в высокёмких системах хранения энергии. В настоящее время создание композиционных электролитов считается одним из перспективных решений, которое может позволить увеличить удельную энергоемкость батарей на 30–50% и повысить их безопасность. Данная работа посвящена исследованию композиционных мембран на основе сульфированного стирол-этилен-бутилен-стирольного блока-сополимера и фосфата $\text{Li}_{1,3}\text{Ti}_{1,5}\text{Al}_{0,3}\text{Ge}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON для их использования в качестве электролитов литиевых аккумуляторов.

Неорганические твердые электролиты на основе фосфата титана-лития состава $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{1,8-x}\text{Ge}_{0,2}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0-0,4$) получали золь-гель методом. Образцы охарактеризованы с помощью методов РФА и СЭМ. Уточнены параметры элементарной ячейки полученных образцов. Показано, что зависимость проводимости материалов от степени допирования алюминием проходит через максимум для состава $\text{Li}_{1,3}\text{Ti}_{1,5}\text{Ge}_{0,2}\text{Al}_{0,3}(\text{PO}_4)_3$, достигая $2,3 \cdot 10^4$ См/см при 25 °С.

Композиционные мембраны на основе сульфированного стирол-этилен-бутилен-стирольного блока-сополимера и $\text{Li}_{1,3}\text{Ti}_{1,5}\text{Al}_{0,3}\text{Ge}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ получали методом отливки его суспензии с различным содержанием фосфата (0, 5, 10 и 20 масс.%) с последующим сульфированием хлорсульфоновой кислотой в дихлорэтаноле. Исследованы ионообменная ёмкость полученных материалов, их сольватация в смеси этиленкарбоната и N,N-диметилацетамида, температурные зависимости проводимости и стабильность по отношению к металлическому литию. Наибольшей проводимостью характеризуется материал, содержащий 10 масс.% $\text{Li}_{1,3}\text{Ti}_{1,5}\text{Ge}_{0,2}\text{Al}_{0,3}(\text{PO}_4)_3$, ($9,4 \cdot 10^4$ См/см при 25 °С).

СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ УРАНИЛ-ИОНОВ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

Кокорина Н.Г., Куулар Ж.С., Савельева Н.Ю.,
Балыбина В.А., Драньков А.Н.

*Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
kokorina.ng@dvfu.ru*

Проведен синтез сорбционных материалов на основе слоистых двойных гидроксидов (СДГ) Co-Fe, Ni-Fe и Zn-Ti, полученных наиболее воспроизводимым и экологически чистым способом гомогенного соосаждения. Этот метод позволяет достичь дисперсности материалов с размером частиц не более 10 мкм и размером кристаллитов до 10 нм для СДГ Co-Fe и Ni-Fe.

Применение такого сочетания переходных металлов обеспечивает получение соединений, обладающих механической и химической устойчивостью в агрессивных средах и активно участвующих в окислительно-восстановительных реакциях в жидкой фазе.

Исследованы физико-химические и сорбционные свойства полученных материалов в отношении извлечения уранил-ионов U(VI) из водных растворов, включая такие солевые растворы, как Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , KNO_3 , NaCl , K_3PO_4 и NaHCO_3 , содержащие конкурирующие ионы. Степень извлечения уранил-ионов из солевых растворов достигает 99%, а коэффициенты распределения K_d составляют до 105 мл/г, что указывает на высокую селективность по отношению к извлекаемому компоненту. Образец СДГ Co-Fe демонстрирует наибольшее значение предельной сорбции (G_{max}), равное 101.6 мг/г в морской воде и 114.1 мг/г в дистиллированной воде. Представлены графические зависимости остаточного содержания уранил-ионов после сорбции от суммарного объема исходного раствора, пропущенного через колонку, которые демонстрируют выход кривой на плато для образцов СДГ Co-Fe и Ni-Fe, что обусловлено предельным насыщением материала извлекаемым компонентом. Показатель полной динамической сорбционной емкости исследуемых сорбционных материалов на основе СДГ может достигать 101.4 мг/г для образца СДГ Co-Fe и всего 40.2 мг/г в случае образца СДГ Zn-Ti. Согласно результатам исследований, полученные материалы на основе слоистых двойных гидроксидов Co-Fe, Ni-Fe и Zn-Ti обладают значительным потенциалом для сорбционного извлечения уранила U(VI) из водных сред средней солёности.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема № FZNS-2024-0014).

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ОТКОЛЬНОЙ ПОВРЕЖДАЕМОСТИ В БРОНЗЕ, СТАЛИ И ТИТАНЕ МЕТОДАМИ УДАРНО-ВОЛНОВОГО НАГРУЖЕНИЯ

Копытский В.О., Петров Е.В

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова
Российской академии наук, Черноголовка, Россия
kvo@ism.ac.ru*

Бронза, коррозионностойкая сталь и титан широко применяются в судостроении, аэрокосмической промышленности и энергетике благодаря их высокой механической прочности и коррозионной стойкости. Однако в условиях ударно-волнового нагружения (кавитация, взрывные воздействия) эти материалы подвержены откольному разрушению. Изучение механизмов образования откольной повреждаемости и разработка методов повышения устойчивости материалов к динамическим нагрузкам являются актуальными задачами современного материаловедения.

Цель работы заключается в исследовании особенностей образования откольной повреждаемости в бронзе (БрАЖ9-4, БрАМц9-2), стали (08Х18Н10Т) и титане (ВТ1-0) при ударно-волновом нагружении и разработке рекомендаций для модификации сплавов с целью повышения их устойчивости к динамическому разрушению.

В рамках исследования были использованы три экспериментальные схемы: метание пластины-ударника и обжатие скользящей детонационной волной, а также сварка взрывом. Проведены теоретические оценки параметров нагружения (скорость метания пластины, давление соударения) и экспериментальная верификация с помощью высокоскоростной камеры. Микроструктурный анализ выполнен методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгенофазового анализа (РФА). Измерена микротвердость образцов до и после нагружения.

Установлено, что при метании пластины-ударника (скорость 1,5–1,6 км/с, давление 15–16 ГПа) в бронзовых образцах происходит локализация пластической деформации, приводящая к образованию микротрещин (10–100 μm) и пор. Откольные трещины распространяются транскристаллитно, что свидетельствует о высоком уровне нагружения. Обжатие скользящей детонационной волной приводит к деформационному упрочнению бронзы БрАЖ9-4 на 53 % и БрАМц9-2 на 25 %. Наличие железа в БрАЖ9-4 способствует более эффективному упрочнению. В стальных образцах обнаружено образование радиальных откольных трещин и полос локализованной деформации. Микротвердость вблизи трещин достигает 600 HV. В титановых пластинах после сварки взрывом откольные трещины образуются под углом 45° к направлению детонационной волны, что связано с интерференцией волн разгрузки. Показано, что повторное ударно-волновое нагружение бронзовых образцов приводит к уменьшению количества откольных трещин, что свидетельствует о возможном самозалечивании материала.

Результаты исследования позволяют предложить новые подходы к модификации сплавов для повышения их устойчивости к динамическим нагрузкам, например, за счет введения в сплав элементов, способных к диффузии и «залечиванию» микротрещин.

ПОВЫШЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЗА СЧЕТ ВАРЬИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРЕКУРСОРОВ

Коржаков А.А.¹, Кузнецова Я.Д.¹, Пакальнис В.В.¹, Косых И.Н.¹, Ларина М.В.¹, Богатырев Д.М.¹, Иванова Е.А.¹, Новожилова О.С.¹, Махов С.В.², Машьянова Л.В.¹

¹ООО «Институт Гипроникель», 195220, Санкт-Петербург, Россия

²АО «Кольская ГМК», Россия, 184505, г. Мончегорск, Мурманская область, территория Промплощадка КГМК

KorzhakovAA@nornik.ru

Среди катодных активных материалов слоистые оксиды состава $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ (NMC) с высоким содержанием никеля ($x > 0,8$) являются одними из перспективных для коммерческого использования. Это связано с высокой обратимой разрядной мощностью и высокой плотностью энергии, относительно низкой стоимостью и экологической безопасностью, благодаря низкому содержанию кобальта. Известно, что характеристики катодного материала (САМ) в большей степени формируются на стадии получения прекурсора (РСАМ) и зависят от его химического состава и условий синтеза. В связи с этим в данной работе проведено исследование влияния варьирования химического состава на электрохимические характеристики САМ.

Прекурсоры катодного материала NMC с высоким содержанием никеля $> 0,9$ были синтезированы методом соосаждения из сульфатов переходных металлов. При этом варьировали содержания марганца: 1 образец > 1 мол. %, 2 образец < 1 мол. %. Катодные материалы были получены в результате высокотемпературного обжига РСАМ с моногидратом гидроксида лития. Образцы были исследованы следующими методами: РФА, СЭМ, плотность с утряской, распределение частиц по размерам и др.

Электрохимические характеристики двух синтезированных катодных материалов представлены на рис. 1. Оба образца демонстрируют высокую кулоновскую эффективность ($> 90\%$). Разрядная емкость на первом цикле в токовом режиме $0,1\text{C}$ для 2 образца соответствует значению 214 мАч/г , что на 10 единиц больше, чем для образца 1. Дальнейшее улучшение электрохимических характеристик возможно за счет процессов допирования или получения бимодального распределения материала.

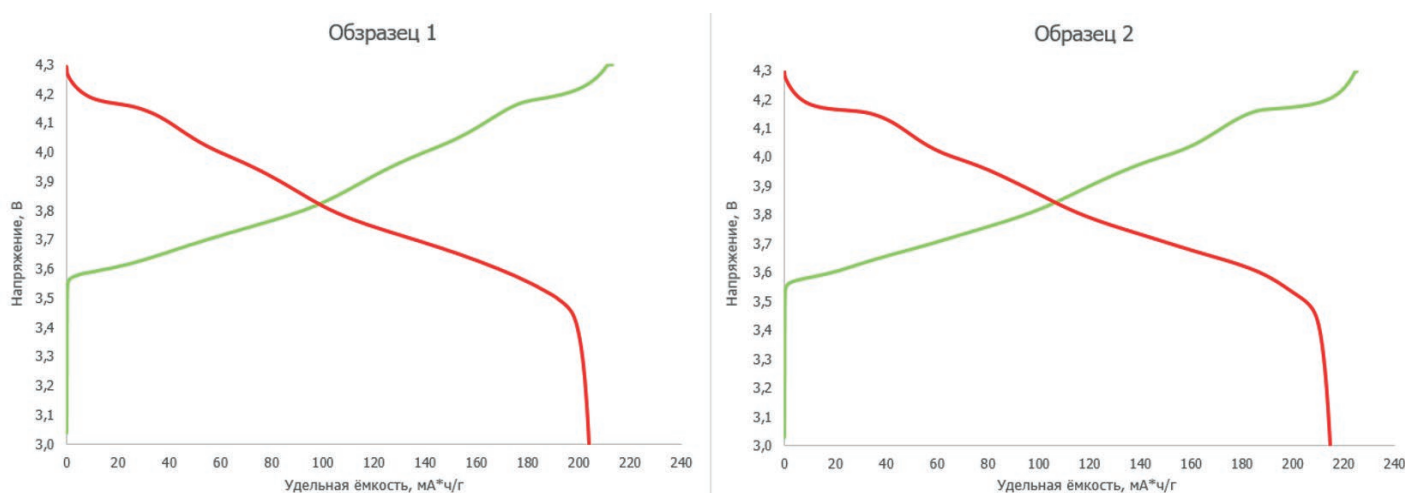


Рис. 1. Зарядно-разрядные кривые первого цикла ($0,1\text{C}$) для полученных образцов

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ, ДЛЯ СОЗДАНИЯ МАХ-ФАЗЫ НА ОСНОВЕ МАРГАНЦА

Корнакова З.Э.¹, Шичалин О.О.¹, Иванов Н.П.², Папынов Е.К.²

¹Сахалинский государственный университет, Южно-Сахалинск, Россия

²Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия
kornakova.ze@dvfu.ru

В последние годы, с ростом популярности электромобилей, портативной электроники и других устройств, работающих на батарейках, спрос на литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) значительно возрос. Эти аккумуляторы стали основным источником питания для большинства портативных устройств, а также электромобилей. Одним из таких автомобилей является Nissan Leaf. Однако стремительный рост производства и потребления литий-ионных аккумуляторов сопровождается рядом сложностей. С одной стороны, необходимо обеспечить производство такими сырьевыми материалами, как литий, кобальт, никель и марганец, которые являются основными компонентами аккумуляторов. С другой стороны, существует проблема утилизации использованных аккумуляторов. Процесс утилизации литий-ионных аккумуляторов направлен на решение этих проблем. Он включает в себя извлечение ценных металлов, таких как литий, кобальт, никель и марганец, которые могут быть повторно использованы при производстве новых аккумуляторов. Что позволяет значительно сократить объемы добычи полезных ископаемых, снизить выбросы углекислого газа и минимизировать экологические риски.

Одним из металлов, который играет ключевую роль в производстве литий-ионных аккумуляторов и может быть выделен в процессе переработки, является марганец (Mn). Марганец используется не только для создания катодных материалов, но и обладает большим потенциалом для разработки новых инновационных материалов. Например, он может стать основой для синтеза марганцевой мах-фазы Mn_3AlC . Марганцевые МАХ-фазы - это уникальный класс двумерных материалов, сочетающих в себе свойства металлов и керамики. Они обладают высокой прочностью, устойчивостью к термическим воздействиям, хорошей электропроводностью и химической стабильностью. Таким образом, переработка литий-ионных аккумуляторов решает сразу несколько задач: способствует экологически безопасной утилизации отходов и открывает новые возможности для повторного использования редких металлов для разработки инновационных материалов. Данное направление имеет стратегическое значение для достижения целей устойчивого развития, поскольку сочетает в себе заботу об окружающей среде, ресурсосбережение и научно-технический прогресс.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Сахалинского государственного университета (тема № FEFF-2024-0001)

ГЕОПОЛИМЕРНЫЕ МАТРИЦЫ ДЛЯ ЗАХОРОНЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Кузьмина А.В., Алексеев А.А., Бразовская Е.Ю.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова
appleanna2016@yandex.ru*

Вопрос утилизации радиоактивных отходов остаётся актуальной проблемой на протяжении длительного времени, и с ростом использования ядерной энергии её значимость постоянно возрастает. Для иммобилизации этих отходов могут быть использованы различные неорганические матрицы. Геополимерные материалы имеют большой потенциал в данной области. Они представляют собой аморфные или полукристаллические материалы, состоящие из полимерных плоских и объёмных алюмосиликатных сетей. Общая формула геополимера может быть представлена в виде: $M_n[-(SiO_2)_z - AlO_2 -]_n \cdot wH_2O$, где M – катион (Na^+ , K^+), n – степень поликонденсации, $z \geq 1$ [1]. Геополимеры характеризуются высокой стойкостью к выщелачиванию, термической и химической устойчивостью, низкой проницаемостью, прочностью и долговечностью.

Геополимерные матрицы получают путем щелочной или кислотной активации природных или техногенных алюмосиликатов [2]. Перспективным материалом для сорбции радионуклидов (таких как ^{137}Cs) является клиноптилолит — минерал из группы цеолитов, обладающий высокой пористостью и ионообменными свойствами. Включение клиноптилолита в геополимерные матрицы позволяет сочетать прочность и химическую устойчивость геополимеров с высокими сорбционными свойствами цеолита, что позволяет получать материалы эффективно иммобилизирующие радиоактивные отходы.

Целью исследования является разработка геополимерных матриц на основе метакаолинита для иммобилизации клиноптилолита, насыщенного модельными радионуклидами. Для решения поставленной цели были проведены исследования по адсорбции на клиноптилолите катионов Cs^+ из модельных растворов; определены оптимальные условия процесса сорбции; синтезированы геополимерные матрицы с различным соотношением метакаолинит : клиноптилолит и исследованы их механические свойства, а также выявлены составы, характеризующиеся наибольшей механической прочностью. Полученные результаты свидетельствуют о том, что разработанные геополимерные матрицы обладают высоким потенциалом для применения в области долговременного хранения радиоактивных отходов, предлагая надёжное и экологичное решение для минимизации риска радиационного загрязнения окружающей среды.

[1] Davidovits J. Geopolymers: Ceramic-like inorganic polymers // J. Ceram. Sci. Technol. 2017. V. 8. N 3. P. 335–350. <http://dx.doi.org/10.4416/JCST2017-0003>

[2] Zhang B., Yu T., Guo H., Chen J., Liu Y., Yuan P. Effect of the SiO_2/Al_2O_3 Molar Ratio on the Microstructure and Properties of Clay-based Geopolymers: A Comparative Study of Kaolinite-based and Halloysite-based Geopolymers // Clays Clay Miner. 2022. V. 70. P. 882–902. <http://dx.doi.org/10.1007/s42860-023-00223-x>

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИ (3-СУЛЬФОПРОПИЛАКРИЛАТ ЛИТИЯ-СО-МЕТИЛМЕТАКРИЛАТ) ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ЛИТИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

Лысков Д.М.^{1,2}, Воропаева Д.Ю.¹

¹Лаборатория Ионики функциональных материалов, ИОНХ РАН, Москва, Россия

²Национальный исследовательский университет
«Высшая школа экономики» (НИУ ВШЭ), Москва, Россия
dmlyskov@edu.hse.ru

Основным источником энергии для портативных устройств, вычислительной техники и беспроводных инструментов сегодня являются литий-ионные аккумуляторы. Они же с каждым годом всё глубже внедряются в транспортную сферу. Это стало возможным благодаря их выдающимся характеристикам, включая максимальную энергоемкость на единицу объема и веса, а также относительно низкую стоимость. Несмотря на успехи, современные литий-ионные аккумуляторы близки к достижению предела энергоемкости, который составляет около 300 Вт-ч/кг. Преодоление этого ограничения возможно в случае использования чистого лития в качестве анодного материала, обладающего максимальной теоретической ёмкостью. Ключевым препятствием для широкого внедрения этой технологии является проблема образования дендритов, образование которых приводит к короткому замыканию, перегреву и взрыву. На решение этой проблемы направлены современные исследования.

Образование дендритов обусловлено накоплением пространственного заряда вблизи анода. Наиболее эффективным способом подавления дендритообразования является ковалентное связывание анионов с полимерной матрицей, вызывающее увеличение числа переноса катионов t^+ , приближая его к 1.

Данная работа посвящена исследованию влияния массового соотношения мономеров метилметакрилата, литиевой соли 3-сульфопропилакрилата, а также сшивающего агента: поли(пропиленгликоль) диметакрилата на проводящие свойства полимерных гель-полимерных электролитов, полученных сольватацией полимера апротонными органическими растворителями. Для мембран, обладающих достаточной механической прочностью, были определены значения ионной проводимости, $\sim 10^{-5}$ См/см.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА КОЛОРИСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПИГМЕНТОВ ЗЕЛЕННОЙ И КРАСНОЙ ГАММЫ НА ОСНОВЕ ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЖЕЛЕЗА И ХРОМА НАНОЧАСТИЦ ГИДРОКСИАПАТА

Восканян Л.А., [Маркарян А.А.](#), Сюзкалова Е.А., Ткаченко Д.С., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М., Бобрышева Н.П.

СПбГУ, Санкт-Петербург
art.markarian@mail.ru

Наночастицы гидроксиапатита являются потенциальной матрицей для допирования и получения биосовместимых, мультифункциональных и экологичных пигментов, которые можно применять в косметической промышленности (помады, румяна, тени, пудры, консилеры, солнцезащитные средства и т.п.).

К настоящему моменту не вызывает сомнений, что особенности взаимодействия неорганических пигментов со светом (и в конечном итоге их колористические параметры) обусловлены их зонной структурой, которая зависит от природы материала, размеров и формы составляющих его частиц, природы и концентрации допанта. В данной работе в качестве допантов использовались ионы железа в степени окисления 2 и 3 и хром в степени окисления 3 как наиболее биосовместимые допанты, которые при этом позволяют получить две основные для экокосметики палитры – желто-красную и зеленую. Синтез проводили методом осаждения, путем варьирования условий протекания процесса формирования наночастиц были получены образцы с различными морфологическими и структурными параметрами, которые были изучены методами РФА, ИК-спектроскопии, ПЭМ, БЭТ и РФЭС. Изучение термических свойств полученных образцов проводили методами термогравиметрического анализа (TGA) и дифференциально сканирующей калориметрии (DSC) в температурном диапазоне от комнатной до 800 °С на воздухе. Колориметрические свойства образцов в виде спектров диффузного отражения были получены с использованием портативного колориметра, цветовые координаты L^* , a^* и b^* в пространстве CIELAB были получены путём математической обработки спектров, имплементированной в специализированном ПО от производителя колориметра.

Было показано, что в процессе синтеза формируются наночастицы гидроксиапатита, установлены условия формирования крупных частиц и игл. Наночастицы термически устойчивы вплоть до 700°C, их цвет и его насыщенность определяется условиями получения материала. Для апробации полученных пигментов красной гаммы на основе синтезированных материалов был получен блеск для губ различного оттенка, а также было продемонстрировано, что даже при отсутствии предварительной стерилизации материалов выдерживание бальзама в культуре бактерий не приводит к их выраженному размножению.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ №24-23-00225).

Автор благодарит ресурсные центры «РДМИ», «МАСВ», «Нанотехнологии», «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники», «ВМПИ», «ОЛМИВ», «ИТКН» Научного парка СПбГУ.

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА Fe-Mn СПЛАВОВ

Мартыненко Н.С.¹, Рыбальченко О.В.¹, Табачкова Н.Ю.², Щетинин И.В.²,
Рыбальченко Г.В.³, Лукьянова Е.А.¹, Рааб А.Г.⁴

¹Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), Москва, Россия

²Университет науки и технологий МИСИС (НИТУ МИСИС), Россия, Москва

³Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук, (ФИАН) Россия, Москва

⁴Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, Россия, Уфа

nataliasmartynenko@gmail.com

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к биорезорбируемым сплавам на основе железа в качестве материала для производства временных медицинских имплантатов. Из-за низкой скорости деградации таких сплавов, интенсивные исследования, направлены на понижение коррозионной стойкости как за счет легирования, так и за счет методов обработки.

В работе проведено сравнительное исследование структуры и свойств биорезорбируемых Fe-27Mn и Fe-27Mn-C сплавов после равноканального углового прессования (РКУП). РКУП проводили в матрице с каналами, пересекающимися под углом 120°, по маршруту Вс при температуре деформации 300 °С до максимального количества проходов. Для сплава Fe-27Mn количество РКУП проходов равнялось шести, а для Fe-27Mn-C – четырем. Структура сплавов Fe-27Mn и Fe-27Mn-C после гомогенизирующего отжига представляла собой крупнозернистую структуру со средним размером зерен 189 ± 17 мкм и 226 ± 13 мкм соответственно. РФА сплавов после отжига показал полностью аустенитное состояние сплава Fe-27Mn-C и наличие 7,1 % ϵ -мартенсита в аустенитной структуре сплава Fe-27Mn. РКУП при 300 °С практически не изменило фазовое состояние сплавов. Выявлено полностью аустенитное состояние в сплаве Fe-27Mn-C и 6,5 % ϵ -мартенсита в сплаве Fe-27Mn после РКУП. При этом результаты механических испытаний на одноосное растяжение показывают значительные изменения структурного состояния после деформации. ПЭМ анализ образцов сплава Fe-27Mn-C после РКУП выявил формирование двух типов структуры: аустенитной ультрамелкозернистой структуры, с размером структурных элементов порядка 103 ± 8 нм и областей с преимущественно двойниковой структурой ($d = 17 \pm 2$ нм). Средний размер структурных элементов сплава Fe-27Mn значительно крупнее ($d \sim 300-500$ нм), несмотря на большую степень деформации с небольшим содержанием ϵ мартенсита в составе.

РКУП повышает прочностные характеристики Fe-27Mn и Fe-27Mn-C сплавов и скорость коррозии за счет измельчения структуры и повышения плотности дислокаций. Предел прочности повышается в 1,6 и 1,9 раз, а предел текучести 4,6 и 4,4 раза соответственно. Наличие частично двойниковой структуры в сплаве Fe-27Mn-C приводит к меньшей скорости коррозии, несмотря на более сильное измельчение структуры сплава после РКУП.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 25-23-00208).

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЛИТИЙ-ЖЕЛЕЗО ФОСФАТА С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ КАК КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

[Минакова П.В.](#)^{1,2}

¹Лаборатория Ионики функциональных материалов ИОНХ РАН

²Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»
pvminakova@edu.hse.ru

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) занимают лидирующее положение на мировом рынке около 20 лет. На данный момент ЛИА сталкиваются с существенным ограничением емкости со стороны катодных материалов. На данный момент существует несколько катодных материалов: LiCoO_2 , композитный материал на основе LiCoO_2 (NMC), LiMnO_2 , LiFePO_4 и некоторые другие. Темой данного исследования являются катоды на основе LiFePO_4 (LFP), основными его преимуществами является экологичность и дешевизна прекурсоров, помимо этого LFP обладает крайне малым параметром изменения структурной ячейки при интеркаляции и деинтеркаляции лития, что позволяет ему сохранять свои характеристики долгое время и практически исключает возможность нарастания дендритов, что существенно повышает безопасность изделия. Наиболее существенной проблемой LFP являются низкие показатели литиевой и электронной проводимости, не позволяющие ему достигнуть максимальной (теоретической) емкости.

Для улучшения электрохимических характеристик LFP существует несколько подходов, в частности, синтез наноразмерных материалов, гетеровалентное допирование, нанесение высокопроводящего покрытия (как правило, углеродного). Целью данной работы являлся синтез композитов LiFePO_4 с углеродом и углеродными наноматериалами и определение их электрохимических характеристик. Композиты LiFePO_4/C с углеродными наноматериалами (нанотрубками или наночешуйками) получали путем механической обработки. Количество углеродного материала составляло 5 или 10% (масс.) по отношению к LiFePO_4 . Полученные материалы были охарактеризованы с помощью рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, элементного анализа, была измерена их электропроводность.

Механохимическая активация смеси фосфата лития-железа с углеродными наноматериалами приводит к некоторому уменьшению размера частиц LiFePO_4 и отчетливо выраженному повышению электронной проводимости всех композитов. Полученные композиты характеризуются существенно большими величинами обратимой разрядной емкости по сравнению с исходным образцом за счет формирования сетки высокопроводящих контактов между частицами катодного материала. Наилучшие результаты показали катоды на основе композитов с углеродными нанотрубками. Разрядная емкость возросла почти на четверть (24%), а деградация не превысила 1-2% за 40 циклов. Это позволяет рассматривать синтез композитов, содержащих углеродные нанотрубки как перспективный метод модификации катодных материалов на основе литий-железо фосфата.

ПОЛУЧЕНИЕ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ИМПРИНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Новиков С.С.^{1,2}, Турышев Е.С.²

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

²Институт общей и неорганической химии имени Н.С.Курнакова, Москва, Россия
exsergion@gmail.com

В настоящее время молекулярно-импринтированные полимеры (МИП) широко применяются в различных областях науки и техники. Особенно они популярны в аналитической химии, где могут использоваться ион-селективных мембран для создания потенциометрических датчиков на различные вещества [1,2], в частности биологически активных соединений [3].

В данной работе описан синтез молекулярно-импринтированного полимера (МИП), где в качестве шаблона выступал прокаина гидрохлорид. На основе получившегося сетчатого МИП была получен сенсор, который селективно реагирует на матричную молекулу (рис.1).

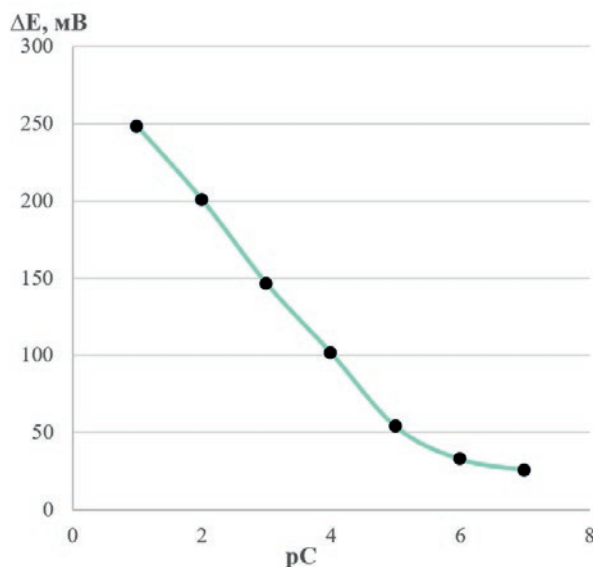


Рисунок 1. Потенциометрическая функция ИСЭ при определении прокаина гидрохлорида.

Полученная зависимость обладает субнёрнстовским откликом (54,2 мВ) и имеет диапазон линейности ($10^{-1} - 10^{-5}$ М). Сенсор обладает высокой селективностью по отношению к неорганическим катионам и быстрым временем отклика.

[1] Yonghong H., Juan T., Nisar A., Adnan K., Sumeet M., Hamayun K., Chunhao Y., Yong Y., Muhammad B., Ahmed A.M., European Polymer Journal, 179, 111582.

[2] Suwanwong Y., Boonpangrak S., European Polymer Journal, 2021, 161, 110835.

[3] K.Yu.Zhizhin, E.S.Turyshchev, A.K.Pautova, N.V.Beloborodova, N.T.Kuznetsov, Russ. Chem. Rev., 2024, 93(5).

НАНЕСЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ РОДИЯ НА ПОВЕРХНОСТЬ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Овчинников М.А.^{1,2}, Иони Ю.В.¹

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

²Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,
Москва, Россия
mialovchinnikov@edu.hse.ru

В настоящее время важной проблемой является создание стабильных, высокоактивных и селективных каталитических материалов для широкого спектра применений. Актуальным направлением в катализе является использование наночастиц (НЧ) благородных металлов, которые обладают высокой каталитической активностью. Для синтеза нового катализатора также учитывается влияние материала-носителя на нанесенные НЧ металла. Оптимальной матрицей для НЧ являются углеродные нанотрубки (УНТ), благодаря их уникальному строению и необходимым характеристикам: химической инертности, высокой площади поверхности, термической стабильности, что препятствует возникновению различных дефектов на поверхности материала.

Согласно литературным данным, материалы на основе УНТ демонстрируют более эффективный катализ по сравнению с остальными углеродными носителями [1]. В данной работе было предложено совместное диспергирование УНТ вместе с раствором хлорида родия (III) и дальнейшее восстановление композиционного материала в сверхкритических условиях.

Полученный материал был охарактеризован методами физико-химического анализа, включая рентгенофазовый анализ (РФА), просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) и сканирующую электронную микроскопию (СЭМ).

По результатам исследования методом РФА было отмечено наличие фаз, соответствующих родию ($2\theta=41,5^\circ$, 48°) [2]. При анализе микрофотографий было отмечено равномерное распределение НЧ Rh⁰ на поверхности материала. На основании полученных данных было проведено успешное допирование поверхности УНТ НЧ родия, с помощью восстановления в сверхкритическом изопропанол. Данный материал имеет перспективы в качестве прототипа промышленного катализатора.

[1] Ortiz-Herrera, J. C., et al. Recent progress in carbon nanotubes support materials for Pt-based cathode catalysts in PEM fuel cells. — International Journal of Hydrogen Energy. Vol.47 (70). 30213-30224, 2022.

[2] Ewers, T. D., Sra, A. K., Norris, B. C., Cable, R. E., Cheng, C. H., Shantz, D. F., & Schaak, R. E. Spontaneous hierarchical assembly of rhodium nanoparticles into spherical aggregates and superlattices. — Chemistry of Materials, 17(3), 514–520, 2005.

СИНТЕЗ АМОРФНЫХ ОРТОФОСФАТОВ ЦЕРИЯ(IV), СОДЕРЖАЩИХ ТИТАН(IV) ИЛИ ЦИРКОНИЙ(IV)

Проценко М.Р.^{1,2}, Васильева Д.Н.^{1,2}, Бадулина А.О.¹, Козлова Т.О.¹

¹Лаборатория синтеза функциональных материалов
и переработка минерального сырья ИОНХ РАН

²Национальный исследовательский университет «Высшая Школа Экономики»,
Москва, Россия
mrprotsenko@edu.hse.ru

Из единичных научных публикаций известно, что аморфные ортофосфаты церия(IV), в т.ч. содержащие второй катион четырехвалентного металла, могут стать эффективными УФ-протекторными компонентами солнцезащитной косметики. Особый интерес представляет получение подобных соединений в виде аэрогелей ввиду их высокой удельной площади поверхности. Ранее нами был разработан способ получения ксерогелей и аэрогелей на основе аморфных ортофосфатов церия(IV), первым этапом которого является смешение церийфосфатных растворов с водным раствором азотной кислоты. В рамках данной работы этот этап был модифицирован за счет введения в церийфосфатный раствор титан- или цирконийсодержащих прекурсоров.

Целью исследования стал анализ особенностей формирования гелей на основе аморфных ортофосфатов церия(IV), получаемых из церийфосфатных растворов, содержащих также катионы титана или циркония.

В ходе синтеза нанокристаллический CeO_2 растворяли в горячей H_3PO_4 (конц.), после чего к раствору добавляли навеску аморфного TiO_2 или $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Также исследовали продукты, полученные в результате обратного порядка растворения. Мольное соотношение $\text{Ce}:\text{M(IV)}$ составляло 1:1, 2:1, 5:1. К полученным растворам приливали 3 М водный раствор HNO_3 и наблюдали формирование неоднородных гелеобразных осадков, которые затем промывали и высушивали. Из растворов с $\text{Ce}:\text{M(IV)} = 5:1$ были также успешно получены аэрогели в результате сверхкритической сушки соответствующих гелей.

Согласно данным РФА порядок растворения прекурсоров в целом не сказывается на фазовом составе полученных образцов. При этом в случае с аморфным TiO_2 формируются слабозакристаллизованные продукты, дифрактограммы которых идентичны дифрактограмме церийфосфатного ксерогеля, синтезированного в аналогичных условиях. При использовании $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ образуется неоднородная смесь, наиболее вероятно, гидроортофосфатов церия(IV) и циркония(IV) ($\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Результаты РСМА подтверждают наличие церия, титана или циркония в составе продуктов в соотношениях, в среднем близким к номинальным. Однако, нельзя не отметить неравномерного распределения вышеуказанных элементов в образцах, что согласуется и с визуальными наблюдениями. По данным РЭМ для всех образцов характерно как наличие волокон, формирующихся и в случае индивидуальных церийфосфатных гелей, так и агрегатов частиц без выраженной огранки.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда
№ 23-73-10088, <https://rscf.ru/project/23-73-10088/>

НОВЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ МАГНИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ КОСТНЫХ ИМПЛАНТАТОВ

Пупанова А.К.¹, Климашина Е.С.^{1,2}, Мурашко А.М.^{1,2}, Филиппов Я.Ю.^{1,2,3}

¹ ФГБОУ ВО МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, г. Москва, Россия

² ФГБОУ ВО МГУ имени М.В.Ломоносова, факультет Наук о материалах, г. Москва, Россия

³ НИИ механики ФГБОУ ВО МГУ имени М.В.Ломоносова, г. Москва, Россия

aleksandra.pupanova@chemistry.msu.ru

Материалы на основе фосфатов магния (MgP) перспективны для создания высокопористых керамических костных имплантатов методами 3D-печати. Использование MgP для создания биорезорбируемых материалов предполагает его более высокую растворимость по сравнению часто применяющимся гидроксипатитом и трикальциевым фосфатом. Более того, за счет подавления пролиферации остеокластов и стимулирования пролиферации и адгезии остеобластов, магний способен ускорить процесс остеосинтеза.

Ввиду недостаточной изученности фазовых диаграмм фосфатов магния, их синтез затруднён неполнотой представленных в литературе данных [1]. Классическое осаждение из раствора проблематично из-за склонности фосфатов магния образовывать многочисленные кристаллогидраты, а также метастабильности средних солей в водной среде. Наиболее распространенным в литературе методом получения $Mg_3(PO_4)_2$ является многостадийный твердофазный синтез. Поэтому изучалось влияние условий синтеза прекурсоров на конечный продукт. В процессе проведения растворного синтеза требуется контроль большого количества параметров синтеза (pH, t, T, C). В данной работе был предложен новый растворный способ синтеза, в котором в качестве растворителей использовались этанол и этиленгликоль, где теоретически проще контролировать ход реакции.

Из порошковых материалов была получена плотная (прессование) и пористая (3D-печать) высокотемпературная керамика. Проводился анализ фазового состава и морфологии синтезированных MgP с помощью рентгенофазового анализа (РФА), растровой электронной микроскопии (РЭМ), ИК-спектроскопии, гранулометрический анализ (DLS) полученных порошковых материалов, механические испытания.

На основании проделанной работы было предложено несколько способов синтеза однофазных и двухфазных фосфатов магния, пригодных для создания биосовместимых имплантатов. Получены порошки фосфатов магния твердофазным и растворным методами, апробированы методы синтеза с использованием неводных растворителей и исследованы физико-химические и механические свойства. Среднее значение предела прочности плотных керамических образцов составило 47 ± 6 МПа. Проведена стереолитографическая 3D-печать однофазной магнийфосфатной пористой керамики со структурой Кельвина.

**Работа была выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 24-29-00396,
<https://rscf.ru/project/24-29-00396/>.**

[1] Ding G.H. *et al.* Thermodynamic assessment of the MgO-P₂O₅ and CaO-P₂O₅ systems – Acta Physico-Chimica Sinica, 2015.

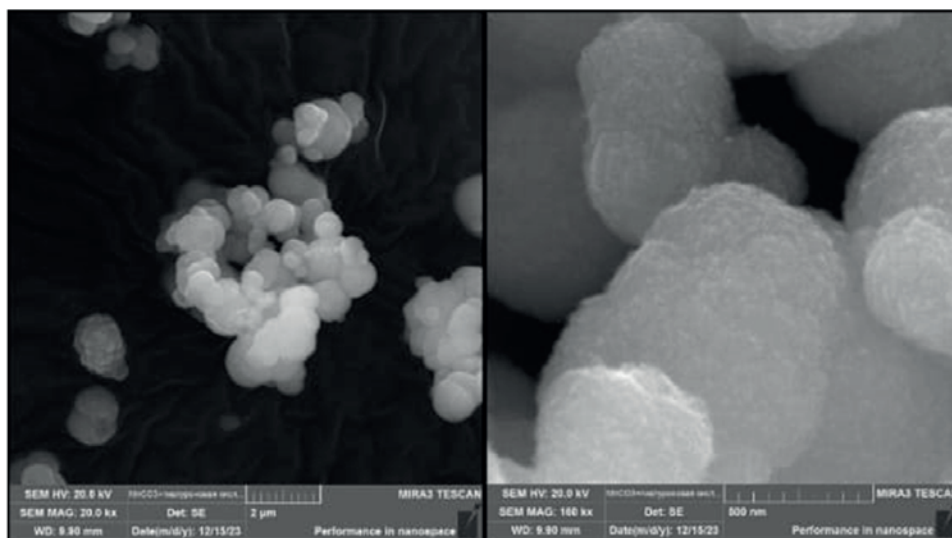
ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ НАНОРАЗМЕРНОГО КАРБОНАТА МАРГАНЦА, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Русев Н.А., Блинов А.В., Бочаров Н.М., Облогин Я.А., Голик Д.Б.

ФГАОУ ВО Северо-кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия
rusevscience@gmail.com

Марганец – один из основных микроэлементов в человеческом организме. Он участвует во многих процессах, включая гомеостаз других микро- и макроэлементов, в регулировании дыхательных функций. Дефицит микроэлемента марганца может сказываться на здоровье человека. Наноразмерная форма Mn вызывает большой интерес в связи с хорошей биоусвояемостью, простотой получения и возможностью применения в различных областях. В связи с этим было решено провести синтез наночастиц карбоната марганца, стабилизированного гиалуроновой кислотой и исследовать его микроструктуру.

Синтез наночастиц $MnCO_3$ проводили методом твердофазного осаждения. Для этого смешивали растворы ацетата марганца и гиалуроновой кислоты, после чего по каплям добавляли карбонат аммония. Готовый раствор центрифугировали для отделения полученного осадка карбоната марганца. Осадок высушивали в сушильном шкафу для избавления от влаги и перетирали в порошок. Форму и размеры полученных образцов изучали на сканирующем электронном микроскопе MIRA-LMN. Полученные фотографии представлены на рисунке 1.



а

б

Рисунок 1 – СЭМ-микрофотографии образца наноразмерного карбоната марганца, стабилизированного гиалуроновой кислотой
а – увеличение в 20 000 раз; б – увеличение в 160 000 раз

Анализ рисунка 1 показал, что образец состоит из сферических агрегатов диаметром от 0,5 до 1 мкм. Сферические частиц образованы из наночастиц диаметром от 40 до 200 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FSRN-2023-0037).

МИКРОСТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА Mg-Y-Gd-Zr ПОСЛЕ РОТАЦИОННОЙ КОВКИ

Слижевская Я.Ю., Лукьянова Е.А., Тарытина И.Е.,
Мартыненко Н.С., Рыбальченко О.В.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Россия, Москва
helenelukyanaova@gmail.com*

Магниево-редкоземельные сплавы (РЗМ) представляют собой перспективный класс материалов, отличающихся высокой прочностью при малом весе, что делает их незаменимыми в таких высокотехнологичных отраслях, как авиация, ракетостроение и биомедицина. Введение РЗМ в состав магниевых сплавов улучшает их механические характеристики, особенно в условиях повышенной температуры и коррозии, что существенно расширяет их область применения. В работе исследовано влияние ротационнойковки на микроструктуру, кинетику упрочнения в процессе термической обработки старением и механические свойства сплава Mg-5Y-5Gd-0,5Zr (масс. %). Перед деформацией слиток сплава подвергали гомогенизирующему отжигу при 515 °С для растворения богатых РЗМ фаз, образовавшихся в результате неравновесной кристаллизации. Ротационнуюковку проводили на заготовке диаметром 19 мм при нагреве ~465 °С в несколько проходов до конечного диаметра прутка 9 мм так, что общая степень деформации составила ~77%.

В исходном гомогенизированном перед деформацией состоянии структура сплава состояла из равноосных зерен магниевого твердого раствора со средним размером ~ 50 мкм. В процессе ротационнойковки проходила рекристаллизация с измельчением зерна до ~16 мкм, а в отдельных зернах наблюдались двойники деформации. Значительное повышение твердости и снижение удельного электросопротивления в процессе изотермического старения при 200 °С в зависимости от его продолжительности подтвердили возможность сплава после ротационнойковки дополнительно упрочняться за счет распада пересыщенного магниевого твердого раствора. Анализ тонкой структуры деформированного сплава после старения методом ПЭМ показал, что упрочнение обусловлено выделением когерентных метастабильных наноразмерных частиц богатых РЗМ фаз.

В результате применения ротационнойковки на сплаве системы Mg-Y-Gd-Zr за счет измельчения зеренной структуры, двойникования и дисперсионного упрочнения было получено повышение прочностных характеристик в 1,5-3 раза с достижением пределов прочности и пределов текучести до 390 МПа и 360 МПа соответственно с пластичностью ~7%. Последующее старение сплавов позволило дополнительно упрочнить сплавы за счет распада пересыщенного магниевого твердого раствора до предела прочности 480 МПа и предела текучести 460 МПа с относительным удлинением ~6%.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием №075-00320-24-00

СИНТЕЗ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ВЫСОКОПОРИСТЫХ БЛОЧНО-ЯЧЕИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Дубко А.И., [Соколова А.Н.](#), Сальникова О.Ю., Обухов Е.О.,
Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Либерман Е.Ю.

*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Россия
dubko.a.i@muctr.ru*

Высокопористые блочно-ячеистые материалы (ВПЯМ), синтезированные методом негативной репликации структуры полимерных матриц, широко применяются в качестве фильтров для очистки газообразных и жидких сред, теплоизоляционных материалов и носителей катализаторов при решении технологических и экологических проблем в металлургии, химии и нефтехимии, энергетике, авиа- и машиностроении. Целью настоящего исследования являлась разработка полифункциональных керамических ВПЯМ разных составов, стойких в высокотемпературных химически агрессивных средах, с оптимальными структурно-механическими характеристиками при увеличении диапазона плотности пор используемого прекурсора, в качестве которого использовали ретикулированный пенополиуретан марки «Regicell» с плотностью пор от 10 до 80 ppi.

Для получения керамических ВПЯМ разных составов в составе шликера использовали следующие комбинации наполнитель – основное связующее, взятые в определенном оптимальном соотношении 50/(46,5-48,5) % масс.: электрокорунд (ЭПК) марки F 360 – глинозем ГН-1; ЭПК – алюмомагнезиальная шпинель $MgAl_2O_4$, синтезированная из карбоната магния и гидроксида алюминия; ЭПК – высокоглиноземистая фарфоровая масса (ВФМ) на основе глинозема, огнеупорной глины и каолина с содержанием Al_2O_3 38-45 % масс.; магнезия жженая техническая REMAG AC 325 mesh – MgO тонкодисперсная квалификации «хч»; плавленый диоксид циркония кубический 325 mesh – тонкодисперсный частично стабилизированный оксидом иттрия диоксид циркония (ЧСДЦ).

Синтезированные ВПЯМ на основе $\gamma-Al_2O_3$ могут быть использованы в качестве носителей катализаторов окислительно-восстановительных реакций селективного превращения углеводородов и кислородсодержащих органических субстратов, окислителей при конверсии водорода; сорбентов соединений йода, цезия и других продуктов деления ОЯТ. Единообразие состава керамических носителей с активной подложкой для всех перечисленных массообменных элементов, имеющих высокие термомеханические характеристики и химическую стойкость в агрессивных средах, оправдано их применением для комплексной очистки газовых сред при высокотемпературной переработке отработанного ядерного топлива с точки зрения их надежной транспортировки и дальнейшей утилизации, а также исходя из экономических соображений.

**Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования
Российской Федерации (FSSM-2023-0004)**

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВИСМУТ (ЦЕРИЙ) СОДЕРЖАЩИХ ФЕРРОГРАНАТОВ

Сычев А.С., Романова Е.С., Никифорова Г.Е.,
Гоева Л.В., Смирнова М.Н.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

В последние годы активно ведется поиск новых материалов для устройств магнитоплазмоники. Среди широкого круга материалов для этих целей наибольший интерес представляют церий и висмутсодержащие феррогранаты, характеризующиеся высокими магнитооптическими свойствами. В то же время в виде керамики и монокристаллов из-за больших ионных радиусов Ce^{3+} (1.14 Å) и Bi^{3+} (1.20 Å) $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ не существуют.

В связи с этим особую актуальность приобретает возможность получения материалов, к примеру, путем частичного замещения части ионов Y^{3+} в $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ на Ce^{3+} и Bi^{3+} . При этом, для локализации напряжения кристаллической структуры часть ионов железа Fe^{3+} заменялись ионами Ga^{3+} .

Такие однофазные материалы были получены методом сжигания геля с использованием поливинилового спирта в качестве восстановителя с последующей кристаллизацией в вакуумной печи при 800°C. Образцы исследованы с помощью рентгенофазового анализа (РФА), растровой электронной микроскопии и ИК-спектрального анализа.

На рис. представлены данные РФА материала составов $\text{Y}_{2.15}\text{Ce}_{0.15}\text{Bi}_{0.7}\text{Fe}_{3.5}\text{Ga}_{1.5}\text{O}_{12}$ и $\text{Y}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{BiFe}_{3.5}\text{Ga}_{1.5}\text{O}_{12}$.

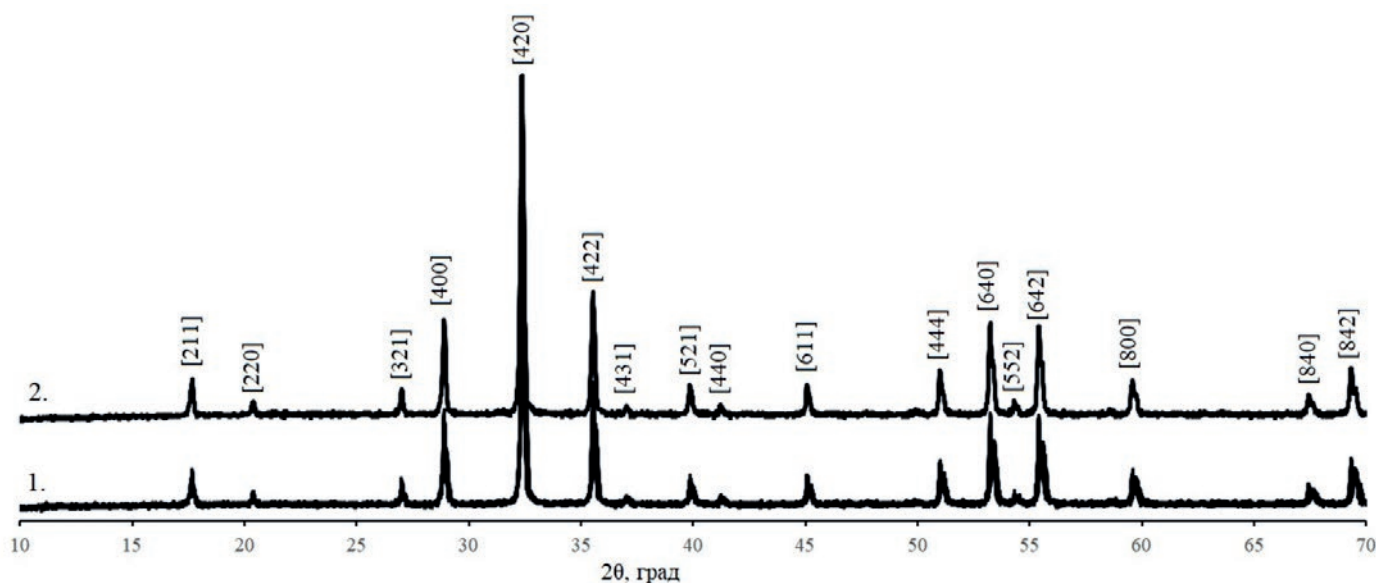


Рис. 1. Данные РФА для ферритграната составов $\text{Y}_{2.15}\text{Ce}_{0.15}\text{Bi}_{0.7}\text{Fe}_{3.5}\text{Ga}_{1.5}\text{O}_{12}$ (1)
и $\text{Y}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{BiFe}_{3.5}\text{Ga}_{1.5}\text{O}_{12}$ (2).

Установлено, что в результате синтеза получен однофазный наноразмерный порошок без углеродосодержащих примесей.

**Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №23-43-10004
с помощью оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН**

ВЛИЯНИЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ НА КИНЕТИКУ СТАРЕНИЯ Al-Cu-Li СПЛАВОВ ПОСЛЕ РОТАЦИОННОЙ КОВКИ

Темралиева Д.Р.¹, Рыбальченко О.В.¹, Мартыненко Н.С.¹, Табачкова Н.Ю.²,
Рыбальченко Г.В.³, Лукьянова Е.А.¹, Рааб А.Г.⁴

¹ Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), Москва, Россия

² Университет науки и технологий МИСИС (НИТУ МИСИС), Россия, Москва

³ Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук, (ФИАН) Россия, Москва

⁴ Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, Россия, Уфа
diana4-64@mail.ru

Развитие аэрокосмического производства вызвало рост спроса на материалы, которые являются одновременно легкими и высокопрочными. В этой связи добавление лития, самого легкого металла, сделало сплавы на основе Al-Cu-Li третьего поколения одними из наиболее широко используемых алюминиевых сплавов из-за их высокого соотношения прочности и плотности, а также хорошей коррозионной стойкости. Известно, что добавление Mg и Ag ускоряет кинетику выделения T_1 при старении Al-Cu-Li сплавов. Их совместное добавление в сплавы при различном соотношении Ag/Mg по-разному влияет на кинетику выделения и, соответственно, последующие механические свойства.

В работе проведено сравнительное исследование микроструктуры и механических свойств трех Al-Cu-Li сплавов с разным содержанием дополнительных легирующих и различным соотношением Ag/Mg в состоянии после двухступенчатой высокотемпературной гомогенизации и закалки, а также после ротационнойковки при температуре 300 °C. С помощью ДСК анализа проведено исследование кинетики старения Al-Cu-Li сплавов в исходном состоянии и после ротационнойковки. Выявлено, что с увеличением соотношения Ag/Mg кинетика выделения упрочняющей фазы T_1 при старении легированных Al-Cu-Li сплавов в исходном состоянии после гомогенизации и закалки ускоряется. РК в малолегированном Al-Cu-Li сплаве приводит к повышению прочностных характеристик при некотором повышении пластичности. После РК в дополнительно легированных Al-Cu-Li сплавах выявлена фаза Al_2LiMg ответственная за понижение прочности и значительное увеличение пластичности. В связи с тем, что в процессе РК при температуре 300 °C происходит укрупнение $\delta'(Al_3Li)$ фазы во всех сплавах, а также выделение фазы Al_2LiMg в дополнительно легированных Al-Cu-Li сплавах, выделение фазы T_1 (Al_2CuLi) в процессе старения после РК происходит менее интенсивно, либо не происходит совсем из-за недостатка Li, а выделения фазы $S'(Al_2CuMg)$ вообще не происходит из-за недостатка Mg.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием № 075-00319-25-00

СЛОЖНЫЕ ОКСИДЫ ТИТАНА И ЦЕРИЯ: ФОТОПРОТЕКТОРНЫЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Ушакова И.А.¹, Колесник И.В.^{1,2}

¹Московский Государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия

²ИОНХ РАН, Москва, Россия

ushakovaia@my.msu.ru

Фотопротекторы, входящие в состав солнцезащитной косметики, играют ключевую роль в защите кожи от ультрафиолетового излучения. Органические компоненты, которые содержатся в большинстве современных косметических средств, негативно влияют не только на кожу человека, но также наносят урон окружающей среде, вызывая гибель водных форм жизни. Альтернативой органическим фотопротекторам являются неорганические, и это не только широко используемые сейчас оксиды титана и цинка, но и другие пигменты, в частности, сложные оксиды титана-церия, методы синтеза которых пока недостаточно хорошо разработаны, а функциональные свойства – не изучены.

В связи с этим, целью данной работы было изучение фотокаталитических и фотопротекторных свойств сложных оксидов титана и церия, полученных гидротермальным методом синтеза.

Образцы получали по реакции между гексахлортитановой кислотой и гептагидратом хлоридом церия в щелочной среде, используя раствор КОН различной концентрации в качестве регулятора pH с последующей гидротермальной обработкой. Продукты реакции были исследованы на наличие фотокаталитических и солнцезащитных (SPF-фактор) свойств, были найдены цветовые параметры образцов. Фазовый состав полученных образцов был исследован методом рентгеновской дифракции, а микроструктура – методом растровой электронной микроскопии

Анализ полученных в ходе исследования синтезированных образцов показал, что при использовании гидротермального метода синтеза были успешно получены композиты на основе сложных оксидов титана и церия, содержащие $K_2CeTi_2O_{10} \cdot 1,6H_2O$. Полученные соединения показали низкую активность в реакции обесцвечивания метилового оранжевого, что позволяет говорить о потенциальном применении в качестве фотопротекторных материалов. Некоторые из синтезированных образцов продемонстрировали достаточно высокие значения солнцезащитного фактора (до 9,5) по сравнению с коммерчески доступным оксидом титана (IV) (SPF = 3).

Работа поддержана РФ (грант 23-73-10088)

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ ZrO_2 , ДОПИРОВАННОГО КАТИОНАМИ Y^{3+} И Sc^{3+} , ДЛЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Хорошавцева Н.В.^{1,2}, Захарова Е.Н.¹, Денисова Э.И.¹,
Карташов В.В.¹, Меркулов О.В.²

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
г. Екатеринбург, Россия

²Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия
Natahor98@mail.ru

К материалу электролита – как важнейшего компонента твердооксидного топливного элемента (ТОТЭ) – предъявляется целый комплекс жестких требований, сильно ограничивающий выбор используемых соединений. А поскольку керамический электролит изготавливают из оксидных порошков, то свойства последних в значительной мере определяют качество и характеристики получаемого электролита.

Предметом получения и исследования были порошки диоксида циркония, одновременно допированного катионами Y^{3+} и Sc^{3+} в различных соотношениях: Zr_5Y_3Sc ; Zr_4Y_4Sc ; Zr_3Y_5Sc). Общее количество допирующих оксидов, составляющее во всех порошках 8 мол. %, было выбрано из тех соображений, чтобы обеспечить полную стабилизацию кубической фазы диоксида циркония и высокую кислород-ионную проводимость керамики. Для получения высокоплотных керамических образцов использовали наноструктурированные порошки вышеуказанных составов, полученные методом нитрат-органического синтеза и в последствие прокаленные в течение 1 часа при $800^\circ C$. После прокаливания все порошки имели очень низкую насыпную плотность: от 0,08 до 0,14 г/см³. Измеренная методом низкотемпературной газовой адсорбции удельная поверхность порошков составляла 27,8–30,8 м²/г. Гранулометрический анализ порошков, выполненный методом лазерной дифракции не позволил получить адекватных результатов гранулометрического состава частиц, поскольку все порошки были сильно подвержены агломерированию и агрегированию. Поэтому для оценки морфологии порошков и их реальных размеров были сняты изображения на сканирующем электронном микроскопе, позволяющие увидеть сильное сближение частиц и образование между ними контактов. Определено, что исходные размеры частиц находятся в диапазоне 70–100 нм, после объединения в агломераты размеры увеличиваются примерно в двое (рис. 1).

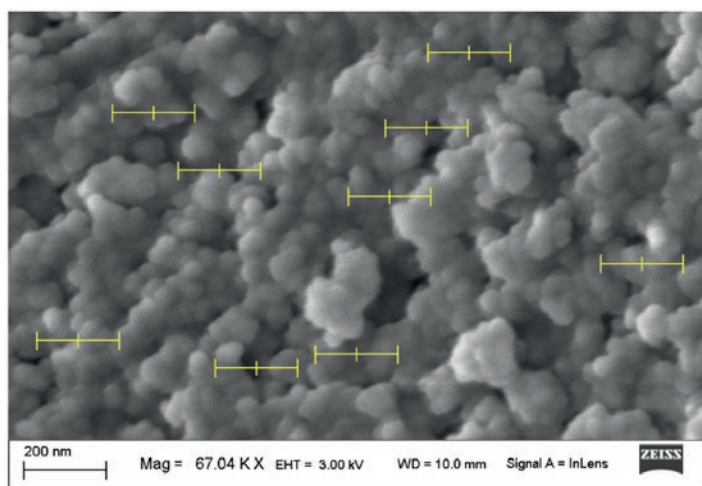


Рис. 1. СЭМ-изображение частиц $ZrYSc$

Для последующих измерений электропроводности и изучения деградации керамики из порошков при давлении 245 МПа прессовали образцы-таблетки, которые обжигали в воздушной атмосфере по режиму: нагрев до $1650^\circ C$ – выдержка 6 часов – охлаждение со скоростью нагрева. По данным рентгенофазового анализа все образцы спеченной керамики вне зависимости от состава имели кубическую структуру диоксида циркония.

НОВЫЕ ТРОЙНЫЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ В СИСТЕМЕ La-Ni-Al – $\text{La}_8\text{Ni}_{26}\text{Al}_{81}$ и $\text{La}_{31}\text{Ni}_{54}\text{Al}_{53}$: СИНТЕЗ, СТРУКТУРЫ, ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ

Чернышев И.В.¹, Нестеренко С.Н.², Турсина А.И.²

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

il86.chernyshev@gmail.com

Тройная система La-Ni-Al отличается разнообразием и структурной оригинальностью входящих в ее состав соединений – на настоящий момент в литературе описано 17 тройных интерметаллических соединений (ИМС), из которых семь являются представителями своих собственных структурных типов. Ранее были синтезированы ИМС как с высоким содержанием алюминия (La_2NiAl_7 , LaNi_2Al_5) или никеля (LaNi_4Al , LaNi_2Al), так и из лантанового угла системы ($\text{La}_5\text{Ni}_2\text{Al}_3$, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{Al}_3$). В процессе изучения фазовых равновесий в системе La-Ni-Al было установлено существование двух новых ИМС. Соединения синтезировали методом дуговой плавки в атмосфере аргона с последующим гомогенизирующим отжигом при температуре 700°C (1200 часов). Монокристаллы были получены после дополнительных изотермических отжигов вблизи температуры плавления. Структуры ИМС определены методом монокристаллической рентгеновской дифракции: $\text{La}_8\text{Ni}_{26}\text{Al}_{81}$ – $C2/m$, $Z=1$, $a = 31.066(7)$ Å, $b = 4.1134(12)$ Å, $c = 16.524(4)$ Å, $\beta = 117.269(18)^\circ$; $\text{La}_{31}\text{Ni}_{54}\text{Al}_{53}$ – $P6/m$, $Z=1$, $a = 26.4314(4)$ Å, $c = 4.0980(1)$ Å. Оба соединения кристаллизуются в своих собственных структурных типах.

Температуры плавления соединений установлены методом дифференциальной сканирующей калориметрии – 850°C для $\text{La}_8\text{Ni}_{26}\text{Al}_{81}$ и 803°C для $\text{La}_{31}\text{Ni}_{54}\text{Al}_{53}$.

Атомы алюминия и никеля образуют 3D каркас с пентагональными и гексагональными каналами, ориентированными вдоль короткого кристаллографического направления. Все атомы лантана расположены в этих каналах (рис. 1).

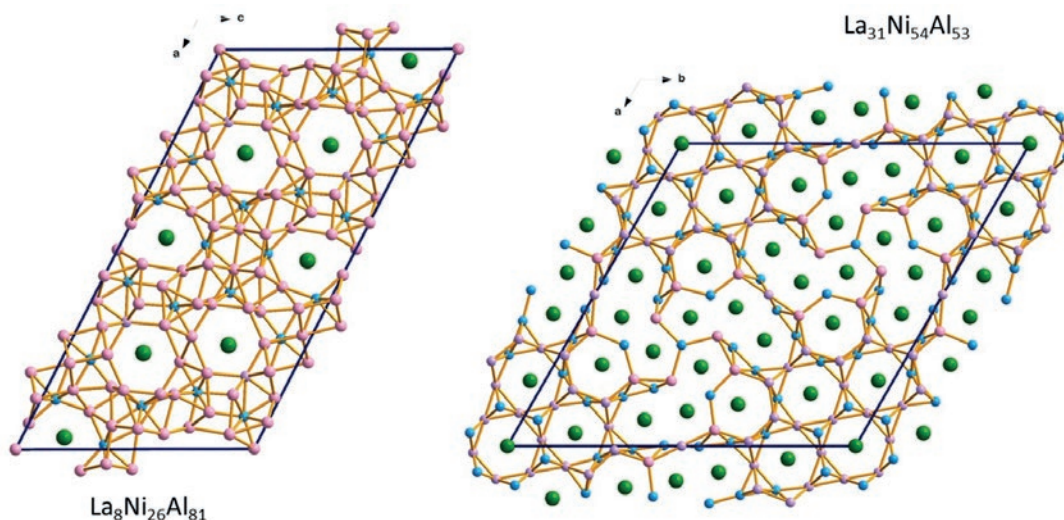


Рис. 1. Проекция структур вдоль короткого параметра. Атома лантана зеленые, атомы никеля голубые, атомы алюминия розовые.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПРОЧНОГО СОСТОЯНИЯ ЛАТУНИ Л63 МЕТОДОМ РОТАЦИОННОЙ КОВКИ

Чистюхина Э.И., Мартыненко Н.С., Рыбальченко О.В., Лукьянова Е.А.,
Темралиева Д.Р., Андреев В.А., Добаткин С.В.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук
(ИМЕТ РАН), Москва, Россия
e.chistyuhina@mail.ru*

Латунь Л63 применяется во многих отраслях промышленности, в частности она используется в системах транспортировки воды, что обусловлено высокой стойкостью в пресной и морской воде. Разработка методов повышения прочности с одновременным сохранением коррозионной стойкости латуни представляет собой актуальную задачу. В работе рассмотрено влияние закалки и последующей ротационнойковки (РК) при комнатной температуре с логарифмическими степенями деформации (ε) 0,91 и 2,31 на структуру, механические и коррозионные свойства латуни Л63 (Cu–35,8 масс.% Zn).

После закалки латунь Л63 имеет двухфазную структуру со средней шириной зерен α -фазы 41 ± 5 мкм и β -фазы – 12 ± 1 мкм (рис. 1). В процессе РК структура латуни измельчается, зерна α и β фаз вытягиваются вдоль направленияковки. При $\varepsilon = 0,91$ ширина зёрен α -фазы составляет 50 ± 5 мкм, при $\varepsilon = 2,31$ – 23 ± 2 мкм. Средняя ширина зёрен β -фазы также уменьшается, при степени деформации 0,91 она равна 11 ± 1 мкм, при $\varepsilon = 2,31$ – 4 ± 1 мкм.



Рис. 1. Структура латуни Л63 после закалки (а), РК при $\varepsilon = 0,91$ (б), $\varepsilon = 2,31$ (в)

В закалённом состоянии латунь Л63 имеет относительное удлинение (δ) равное 71 ± 2 %, при этом предел прочности (σ_B) составляет 332 ± 2 МПа, а условный предел текучести ($\sigma_{0,2}$) – 93 ± 4 МПа. РК приводит к существенному росту прочности и снижению пластичности. После РК значения σ_B составляют 598 ± 13 МПа и 744 ± 19 МПа, $\sigma_{0,2}$ – 559 ± 30 МПа и 717 ± 6 МПа при $\varepsilon = 0,91$ и $\varepsilon = 2,31$ соответственно. Одновременно с этим δ уменьшается до $14,9 \pm 0,4$ % ($\varepsilon = 0,91$) и $10,3 \pm 1,7$ % ($\varepsilon = 2,31$). Можно предположить, что повышение прочности вызвано измельчением микроструктуры и растворением β -фазы.

Потенциал коррозии равен -291 ± 19 мВ, -287 ± 33 мВ и -292 ± 13 мВ, а плотность тока коррозии составляет $11,0 \pm 6,8$, $7,4 \pm 5,2$ и $22,4 \pm 16,1$ мкА/см² после закалки и после РК при $\varepsilon = 0,91$ и $\varepsilon = 2,31$ соответственно.

Таким образом, проведение РК не оказывает существенного влияния на коррозионную стойкость латуни Л63, но существенно повышает ее прочность.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием № 075-00319-25-00

ВЛИЯНИЕ ДЫРОЧНО-ТРАНСПОРТНОГО СЛОЯ НА ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПЛЕНОК ГИБРИДНЫХ ПЕРОВСКИТОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ КРУПНОФОРМАТНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

[Шварцберг М.А.](#)¹, Ординарцев А.А.¹, Тарасов А.Б.^{1,2}

¹Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

²Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия
novikovma@my.msu.ru

Перовскитные солнечные элементы (ПСЭ) представляют собой новый тип фотовольтаических устройств, в которых в качестве светопоглощающего слоя применяют гибридные органо-неорганические перовскиты. На сегодняшний день в большинстве случаев для получения тонких пленок перовскитов используют различные растворные методы. Чаще всего при разработке технологического процесса изготовления ПСЭ применяют метод дозирующего лезвия, который позволяет получать равномерные крупноформатные пленки ($> 10 \text{ см}^2$) [1].

Оптимизация состава дырочно-транспортного слоя (HTL) является одной из основных задач при изготовлении перовскитных модулей с высокой эффективностью. В существующих работах демонстрируют только фрагментарные данные о влиянии данного функционального слоя на процесс кристаллизации пленок перовскита. Таким образом, целью работы является установление влияния HTL на процесс кристаллизации пленок гибридных перовскитов смешаннокатионного состава для создания крупноформатных солнечных элементов [2].

В ходе работы было проведено исследование влияния основных параметров нанесения и соотношения органических прекурсоров на морфологию и фазовый состав получаемых пленок перовскитов состава $(\text{FA}_{1-x}\text{MA}_x)\text{PbI}_3$ (FA^+ – катион формамидиния $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$; MA^+ – катион метиламмония CH_3NH_3^+). С использованием метода РФА показано, что при содержании MA^+ менее 10 % и более 15 % наблюдается образование примесных фаз $\delta\text{-FAPbI}_3$ и PbI_2 в получаемых пленках соответственно. Методом РЭМ было установлено, что при давлении N_2 из газовой пушки менее 20 psi происходит нарушение сплошности пленок, в то время как при более 30 psi наблюдается снижение размера зерен. Показано, что наибольшая эффективность изготовленных ПСЭ получена в случае содержания MA^+ 15 % и давлении 25 psi. Затем было проведено исследование влияния состава HTL на его характеристики и эффективность изготавливаемых устройств. В качестве HTL были выбраны неполярный полимер РТАА, самособирающиеся монослои (SAM) на основе карбоновых соединений, а также их сочетание. С использованием методов УФЭС и измерения контактного угла смачивания показано, что нанесение РТАА на неполярный SAM (Me-2PACz) приводит к уменьшению энергии ВЗМО и ухудшению смачиваемости подложки; в случае полярного SAM (MeO-2PACz) наблюдаются незначительные изменения данных характеристик подложки.

В результате оптимизации методики нанесения пленок перовскита изготовлены прототипы перовскитных солнечных элементов с архитектурой ИТО/Me2PACz/РТАА/перовскит/ C_{60} /BCP/Cu/ SiO_2 /стекло с перовскитом состава $\text{FA}_{0,85}\text{MA}_{0,15}\text{PbI}_3$ с наилучшим значением КПД 17,4 % и сохранением более 70 % от изначальной эффективности в ходе 1300 часов эксплуатации.

[1] Hongwei Zhu et al. Advanced Materials 36 (2023) 2306466.

[2] Wang Yihao et al. Solar RRL 6 (2022) 2200234.

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ С ДОБАВКАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ОКСИДОВ

Шибakov А.И., Загоржевский В.В.

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН
ig.shibakov@yandex.ru*

Одним из перспективных направлений повышения высокотемпературной прочности керамических материалов является использование композиционных порошков (КП) состава Si_3N_4 - оксид, получаемых методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Во условиях синтеза композиций частично реализуются процессы, происходящие при спекании керамики с образованием высокотемпературных тугоплавких фаз в метастабильном состоянии и их равномерное распределение. В качестве модифицирующих добавок, способствующих увеличению высокотемпературной прочности керамики на основе нитрида кремния (Si_3N_4), рассматриваются оксиды иттербия, лютеция и скандия (Yb_2O_3 , Lu_2O_3 , Sc_2O_3) [1]. Целью настоящего исследования являлось получение методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза композиционных порошков на основе систем Si_3N_4 - Yb_2O_3 , Si_3N_4 - Lu_2O_3 и Si_3N_4 - Sc_2O_3 и исследование влияния оксидов на параметры СВС и фазовый состав конечного продукта.

Синтез композиционных порошков осуществляли в СВС-реакторе объемом 30 литров при давлении азота 4 МПа. Исходная шихта состояла из кремния, нитрида кремния и оксидной добавки. Содержание оксидов рассчитывалось так, что их количество в композициях составляло 12, 14, 16, мас. % для оксидов иттербия, лютеция и 5, 8, 10 мас. % для оксида скандия.

При исследовании влияния оксидной составляющей в шихте на температуру горения было установлено, что увеличение доли оксидов способствует повышению температуры горения на 30–40°C. Повышение температуры горения может быть связано с дополнительным тепловым эффектом от реакции взаимодействия оксидов с оксидом кремния (SiO_2) и образованием силикатных соединений. Анализ результатов рентгенофазового анализа показал, что в качестве вторичных фаз в композициях с оксидом иттербия образуются моносиликаты, дисиликаты иттербия и четвертичный оксинитрид иттербия-кремния. В композициях с лютецием в продукте присутствуют моно и дисиликаты лютеция, оксинитрид не образуется. В случае оксида скандия кристаллизация вторичных фаз не наблюдается. Можно предположить, что силикатные фазы находятся в аморфном состоянии. Содержание альфа фазы нитрида кремния во всех композициях составляло более 90%.

**Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-00085,
<https://rscf.ru/project/24-23-00085/>**

[1] T. Nishimura, S. GUO, N. Hirotsuki, M. Mitomo, Improving Heat Resistance of Silicon Nitride Ceramics with Rare-Earth Silicon Oxynitride, Journal of the Ceramic Society of Japan, V. – 114, 2006

ЗАКАЛКА ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ В СМЕСИ Ni-Al В ПРОЦЕССЕ ГАЗОВОЙ ЭКСТРУЗИИ

Шибакowa Н.С., Галиев Ф.Ф., Малахов А.Ю.

ИСМАН, Черноголовка, Россия
nshibakova@ism.ac.ru

Известно, что в процессе получения композиционных стержней методом горячей газовой экструзии (ГГЭ) формируется целевой интерметаллид NiAl до 78 %. Для повышения содержания NiAl ключевым является исследование процессов структуро- и фазообразования в системе Ni-Al при ГГЭ внутри стальной оболочки. Исследование проведено с помощью метода закалки продуктов реакции, поскольку газовой экструзии затруднено использование других методов. Метод закалки продуктов реакции позволяет «остановить» процесс синтеза и провести анализ микроструктуры на разных стадиях реакции.

В работе использовалась смесь из порошка никеля и алюминия в эквимольном соотношении. Таблетки, спрессованные из порошковой смеси с относительной плотностью 75 %, помещались в ампулу сохранения из стали 35, которая герметизировалась заглушкой. Газовая экструзия проводилась под давлением аргона 230 МПа и температурой нагрева 585 °С. Закалка продуктов реакции осуществлялась остановкой газовой экструзии при выдавливании стержня длиной 60 мм. Продольный шлиф образца приведен на рисунке 1.

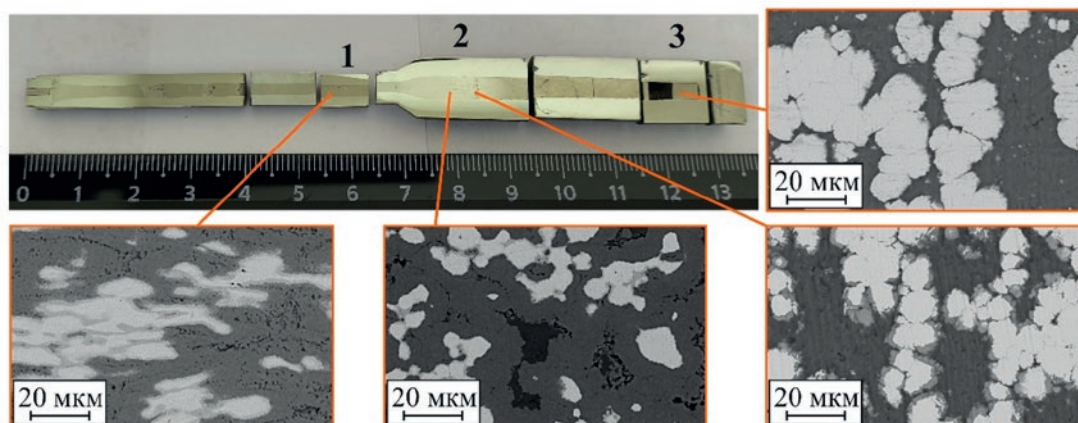


Рис. 1. Шлиф образца и микроструктура областей 1–3

Были проведены рентгенофазовый анализ и сканирующая электронная микроскопия. В неэкструдированной области (3) наблюдаются только исходные элементы никеля и алюминия. Для переходной области (2) характерна диффузия Ni в Al и образование таких фаз как Ni_2Al_3 , $NiAl_3$. В экструдированной части образца (область 1) обнаружены фазы Ni_2Al_3 , Ni_3Al , NiAl и Ni, основной фазой является Ni_2Al_3 (67,4 масс. %). Форма зерен интерметаллидов Ni-Al меняется от исходной (область 3) до вытянутой (область 1) по мере прохождения через формирующую матрицу.

Таким образом, с помощью метода закалки продуктов реакции было исследовано структуро- и фазообразование в системе Ni-Al при ГГЭ внутри стальной оболочки. Полученные данные о формировании фазы NiAl на разных стадиях ГГЭ могут быть использованы для оптимизации технологических параметров с целью повышения выхода целевого продукта и улучшения свойств композитных материалов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №25-29-00735,
<https://rscf.ru/project/25-29-00735/>

АТОМНО-СЛОЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ ОКСИДА ВОЛЬФРАМА (WO_x) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ $WOCl_4$ И H_2O : КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТ

Штанчаева М.Г., Максумова А.М., Гаджимурадов С.Г., Сулейманов С.И.,
Дамыров У.М., Абдулагатов И.М., Абдулагатов А.И.

Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия
shtanchaeva88@mail.ru

Оксид вольфрама (WO_3) используется в неэмиссионных индикаторных (электрохромных) устройствах, инфракрасных (ИК) зеркалах, газовых сенсорах, фотодетекторах, катализе и т.д. [1]. Предположительно, тонкие пленки WO_3 можно получить методом атомно-слоевого осаждения (АСО) с использованием оксотетрахлорида вольфрама ($WOCl_4$) за счет поверхностных реакций с H_2O .

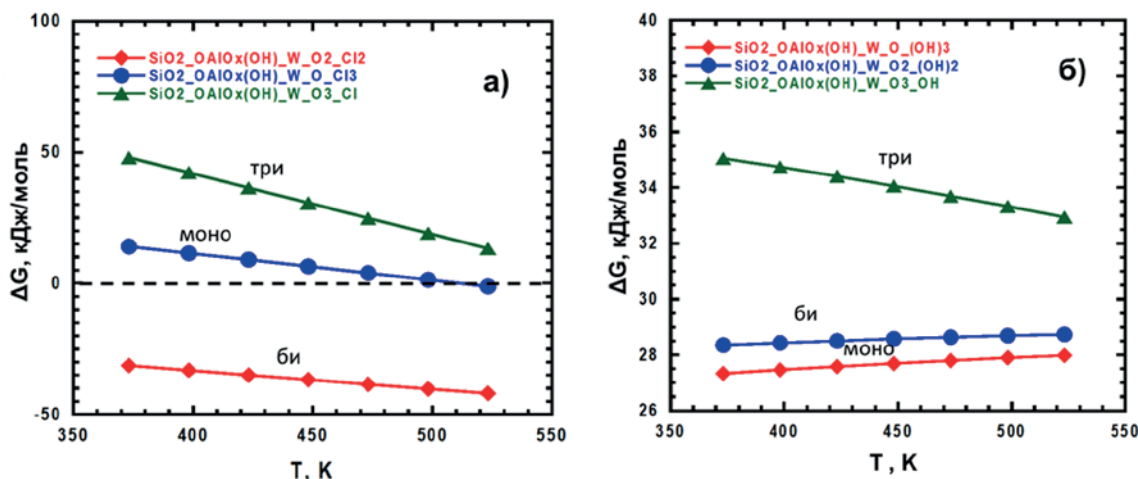


Рис. 1. а) Квантово-химический расчет моно-, би- и тридентатного соединения $WOCl_4$ на поверхности Al_2O_3 , б) Температурная зависимость энергии Гиббса процессов гидролиза $WOCl_x$ -содержащих структур в реакциях АСО.

Квантово-химическое моделирование процессов АСО WO_3 на поверхностях β -кристобалита и аморфных монослоев TiO_x и AlO_x с использованием $WOCl_4$ и H_2O от 373.15 до 523.15 К показало, что в рассматриваемом диапазоне прогнозируется наиболее высокая реакционная способность на поверхности монослоя аморфного Al_2O_3 (рис. 1а,б). Полученные данные согласуются с исследованиями процесса методом *in situ* кварцевого пьезоэлектрического микровзвешивания (КПМ), согласно которым в процессе АСО WO_3 в течение первых 15 АСО циклов на Al_2O_3 наблюдается прирост массы, равный ~ 660 нг/см². Квантово-химические расчеты (рис. 1б) показывают, что реакции гидролиза $WOCl_x$ -содержащих структур термодинамически невыгодны при условиях синтеза пленок (180 °С), что также подтверждается КПМ данными.

Работа выполнена в рамках Государственного Задания FZNZ-2025-0003.

[1] Yao Y., Sang D., Zou L., Wang Q., Liu C. A Review on the Properties and Applications of WO_3 Nanostructure-Based Optical and Electronic Devices. *Nanomater*; 2022, 11(8):2136.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК B_2O_3 , LiF И ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА НА ИОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ $Li_{1.3}Ti_{1.5}Ge_{0.2}Al_{0.3}(PO_4)_3$ СО СТРУКТУРОЙ NASICON

Шуткина М.А.^{1,2}, Стенина И.А.¹

¹Лаборатория ионики функциональных материалов ИОНХ РАН, Москва, Россия

²МИРЭА - Российский технологический университет, Москва, Россия
ponimashka@inbox.ru

В настоящее время в большинстве портативных устройств используются литий-ионные аккумуляторы с жидким электролитом. Однако такие электролиты легко воспламеняются и характеризуются недостаточной электрохимической стабильностью. С этой точки зрения наиболее перспективными представляются неорганические твердые электролиты, в частности, фосфат лития-титана со структурой NASICON. В то же время величина его ионной проводимости значительно уступает жидким электролитам. Увеличение проводимости этих соединений возможно достичь путем оптимизации их состава и создания композиционных материалов. В связи с этим целью данной работы являются синтез и исследование ионной подвижности материалов на основе $Li_{1.3}Ti_{1.5}Ge_{0.2}Al_{0.3}(PO_4)_3$ со структурой NASICON и различных добавок, в частности, оксида бора, фторида лития и поливинилиденфторида (ПВДФ).

Синтез фосфата $Li_{1.3}Ti_{1.5}Ge_{0.2}Al_{0.3}(PO_4)_3$ (LAGTP) проводили золь-гель методом. Добавки фторида лития и оксида бора вводили как на стадии синтеза к прекурсоры LAGTP (содержание LiF: 0,1, 1, 2 масс.%; B_2O_3 : 1, 2, 4 масс.%), так и к уже готовому LAGTP с последующим высокотемпературным отжигом (содержание LiF: 0,5, 1 масс.%; B_2O_3 : 1, 2 масс.%). Образцы с разной концентрацией ПВДФ (1,75 и 2,5 масс.%) были получены путем введения поливинилиденфторида к готовому LAGTP. Полученные материалы исследованы методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом. Рассчитаны параметры элементарной ячейки полученных фосфатов. Для полученных материалов с добавкой оксида бора параметр решетки «с» увеличивается, в то время как параметр «а» изменяется слабо. Образцы, приготовленные с добавлением фторида лития, содержат ряд примесей. Проводимость образцов с добавкой бора во всем интервале температур оказалась несколько выше таковой исходного фосфата, в частности, при 25 °C $3.5 \cdot 10^{-4}$ и $4.2 \cdot 10^{-4}$ См/см для $Li_{1.3}Ti_{1.5}Ge_{0.2}Al_{0.3}(PO_4)_3$ и $Li_{1.3}Ti_{1.5}Ge_{0.2}Al_{0.3}(PO_4)_3$ с 4 масс. % B_2O_3 соответственно). Энергии активации переноса ионов Li^+ находятся в диапазоне 30-32 кДж/моль. Введение даже небольших количеств фторида лития как на стадии синтеза, так и к уже готовому LAGTP приводит к падению проводимости полученных материалов при росте энергии ее активации до 33-34 кДж/моль. При 25 °C проводимость $Li_{1.3}Ti_{1.5}Ge_{0.2}Al_{0.3}(PO_4)_3$ с 1,75 и 2,5 масс.% ПВДФ составила $2.4 \cdot 10^{-5}$ и $2.8 \cdot 10^{-5}$ См/см соответственно. При этом разрядная емкость аккумулятора $LiFePO_4|LAGTP/2.5\text{масс.}\%ПВДФ|Li$ составила 165 мАч/г при 0.1C (17 мА/г). Ячейка также демонстрирует стабильную работу в течение 30 циклов заряда/разряда, однако из-за большей толщины разница между величинами потенциалов на плато заряда и разряда оказалась около 100 мВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-19-00642),
<https://rscf.ru/project/23-19-00642/>.

**СЕКЦИЯ
«СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ
И КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ»**

СИНТЕЗ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{TiO}_2@\text{MIL-88B(Fe)}$ ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ

Айзятуллов А.С.¹, Сидоров В.Л.², Баймуратова Р.К.², Джардималиева Г.И.²

¹Национальный исследовательский Мордовский государственный университет

²Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН
aleksandro.volt@mail.ru

Несмотря на все предпринимаемые меры по очистке вод, значительное количество вредных органических веществ попадает в водоёмы, где почти не подвергается разложению с помощью бактерий и может накапливаться в воде и живых организмах, что, в свою очередь, может привести к различным заболеваниям. Применение полупроводниковых материалов для разложения вредных веществ, таких как диоксид титана, является экологичным и экономичным способом, который активно исследуется и набирает популярность во всём мире. В данном исследовании в качестве фотокатализатора получены композиционные системы на основе наночастиц диоксида титана и железосодержащего металл-органического каркасного соединения MIL-88B(Fe) с использованием различных полярных растворителей: воды, этанола (96,5%), ДМФА. Соотношение диоксида титана к MIL-88B(Fe) составляло 1:1 % масс. Проведено систематическое изучение состава, микроструктуры, морфологии и текстурных характеристик полученных образцов с помощью ИК-спектроскопии, ТГА, РФА, элементного анализа, низкотемпературной сорбции азота. В качестве модельного органического загрязнителя использовали метиленовый синий $C_{\text{метилен.син}} = 60 \text{ мг/л}$ [1].

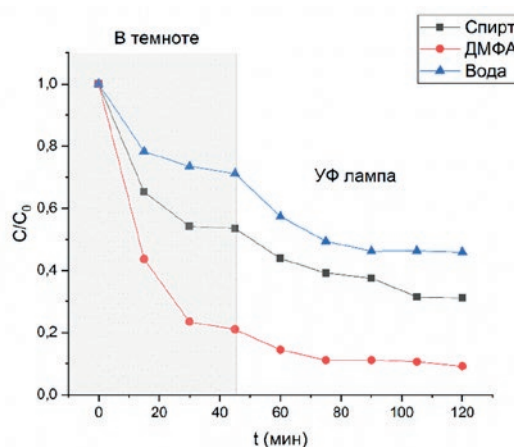


Рис. 1. Кинетика фотокаталитического разложения метиленового синего композитом $\text{TiO}_2@\text{MIL-88B(Fe)}$ полученного с использованием различных полярных растворителей

Показано, что наилучшую фотокаталитическую активность и адсорбционные свойства в сопоставимых условиях проявлял $\text{TiO}_2@\text{MIL-88B(Fe)}$, полученный в ДМФА.

Работа выполнена по теме государственных заданий № гос. Регистрации № 124013000757-0 и 124013000722-8.

[1] Ma, M., Bétard, A., Weber, I., Al-Hokbany, N. S., Fischer, R. A., & Metzler-Nolte, N. (2013). Iron-Based Metal–Organic Frameworks MIL-88B and NH2-MIL-88B: High Quality Microwave Synthesis and Solvent-Induced Lattice “Breathing.” *Crystal Growth & Design*, 13(6), 2286–2291.

ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ {Fe-Ni} КОМПЛЕКСЫ С ИМИДАЗОЛАМИ КАК ПРЕКУРСОРЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ГИДРИРОВАНИЯ

Аляев Н.Е.^{1,2}, Долгушин Ф.М.², Луценко И.А.²

¹МИРЭА, Россия

²Институт общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова, Россия
aliaevnikita@mail.ru

Среди металлов переменной валентности железо занимает первое место по распространенности в земной коре, что делает его привлекательным для изучения самых разнообразных свойств – магнитные, сорбционные, оптические, электропроводящие, биологические и т.д. Несмотря на меньшую каталитическую активность по сравнению с металлами группы палладия и платины, и даже по сравнению с никелем в реакциях гидрирования, катализаторы на основе железа являются предметом интенсивных научных исследований. В представляемом исследовании были разработаны подходы к получению гетерометаллических пивалатных комплексов {Fe-Ni} с различными N-лигандами (2-метилимидазол, бензимидазол) и определение их каталитической активности в процессах гидрирования.

В результате ионно-обменной реакции между нитратами Fe(III), Ni(II), пивалиновой кислотой (Hpriv) и щелочью, был получен гетероядерный комплекс $[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{piv})_8(\text{H}_2\text{O})_3]$. Введение данного соединения в раствор ацетонитрила и добавление N-донорных лигандов привело к формированию различных комплексов. Например, при взаимодействии с 2-метилимидазолом (imid) образован гексаядерный комплекс состава $[\{\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{piv})_6(\text{imid})\}\{\text{Fe}_3\text{O}(\text{piv})_7(\text{imid})_3\}]$, в котором одновременно в кристаллической упаковке присутствуют два разных металлофрагмента – гомо- $\{\text{Fe}_3\text{O}\}$ и гетерометаллический $\{\text{Fe}_2\text{NiO}\}$ (рис. 1).

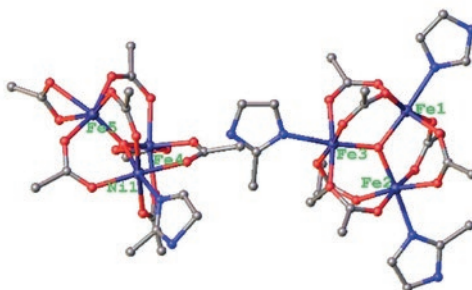


Рис. 1. Молекулярная структура 1

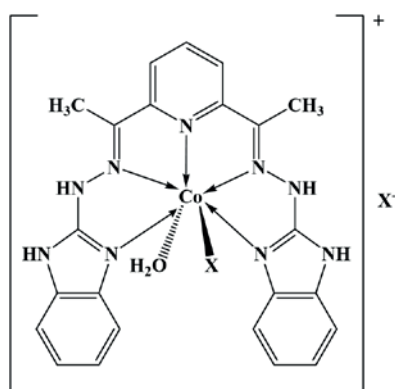
Для 1 были проведены каталитические эксперименты по изучению эффективности катализаторов на основе этих комплексов в реакциях гидрирования связи $\text{C}=\text{C}$ на примере ДЦПД и стирола в реакторе проточного типа с неподвижным слоем катализатора при атмосферном давлении.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ГЕПТАКООДИНИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(II) С БИС-БЕНЗИМИДАЗОЛИЛГИДРАЗОНОМ 2,6-ДИАЦЕТИЛПИРИДИНА

Андреева А.С., Туполова Ю.П., Щербаков И.Н., Четверикова В.А.

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,
anaeva2580@gmail.com

Исследованы новые металлокомплексы, полученные взаимодействием бис-гидразона 2,6-диацетилпиридина с хлоридом и бромидом кобальта(II). Исследуемые комплексы имеют состав $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{X})]\text{X}$ и характеризуются семикоординированным октаэдрическим окружением центрального иона кобальта, что подтверждено методом рентгеноструктурного анализа.



I (X=Cl), II (X=Br)

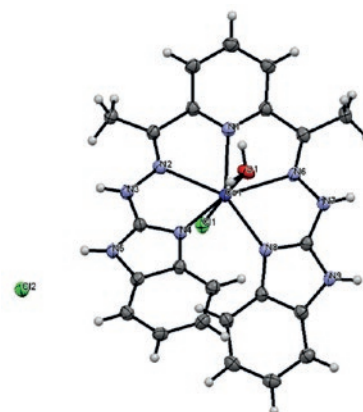


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса I

Магнитные измерения, проведенные в конденсированном состоянии, показали, что оба соединения являются высокоспиновыми и характеризуются выраженной магнитной анизотропией. Оценка параметров расщепления в нулевом поле (ZFS – zero field splitting) для оптимизированных соединений была проведена с использованием метода полного активного пространства CASSCF в базисе def2-TZVP.

Таблица 1. Рассчитанные (NEVPT2) и экспериментальные значения компонентов g и D-тензора.

Параметры	I		I*	II	
	NEVPT2	Эксп.	NEVPT2	NEVPT2	Эксп.
D, cm^{-1}	30,73	39,3(8)	29,00	28,06	27(2)
E, cm^{-1}	6,31	-	8,71	7,45	-
g_x	2,077	2,322(2)	2,160	2,126	2,295(5)
g_y	2,295		2,301	2,310	
g_z	2,437		2,490	2,481	

I* - $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl}$ экспериментальная структура (PCA), без оптимизации

Результаты расчетов показывают, что для комплексов Co(II) значение параметра D принимает положительные значения, реализуется легкая плоскость намагничивания. Расчетные значения хорошо согласуются с экспериментальными данными.

НАСТРОЙКА ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II) В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ С ПОМОЩЬЮ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Антонова Э.В., Кинжалов М.А.

Санкт-Петербургский государственный университет
st055686@student.spbu.ru

Оптические свойства люминесцентных $C^{\wedge}N$ -циклометаллированных комплексов платины(II) $[Pt(C^{\wedge}N)(L,L')]^Z$ зависят от молекулярного строения соединений и супрамолекулярной агрегации, в результате чего полиморфы одного и того же соединения обладают различными фотофизическими свойствами. Однако контроль образования полиморфных форм комплексов платины(II) является сложной задачей из-за возникающих при кристаллизации множественных взаимодействий комплекс-комплекс и комплекс-растворитель.

В работе изучена серия ранее не описанных циклометаллированных комплексов платины(II) с изоцианидными лигандами $[(ppy)PtCl(CNR)]$ ($R = C_6H_4-2-I$ **1**, C_6H_4-4-I **2**, $C_6H_3-2-F-4-I$ **3**, $C_6H_3-2,4-I_2$ **4**, $C_6H_4-C\equiv C-Ph$ **5**) [1, 2]. Кристаллизацией **1–4** в различных условиях получен ряд полиморфных кристаллов и сольватов ($1^I/1^{II}$, $2^I/2^{II}$, $3^I/3^{II}$ и $4/4 \cdot CHCl_3$). Жёлтые игольчатые кристаллы 2^I образуются при кристаллизации **2** из раствора в CH_2Cl_2 , при этом из горячего раствора EtCN образуются оранжевые призмы 2^{II} , с максимумом люминесценции в красной области. Квантовый выход люминесценции полиморфа 2^I составляет всего 0.5%, в то время как у полиморфа 2^{II} он в 24 раза больше (12%). Аддукт $5 \cdot \frac{1}{2}(1,4-DITFB)$ был получен сокристаллизацией **5** с 1,4-ди-иодтетрафторбензолом (1,4-DITFB) и показал более высокий квантовый выход люминесценции по сравнению с комплексом **5** без изменения спектральных характеристик. Различия в эффективности люминесценции могут быть связаны с межмолекулярными контактами: $Pt \cdots Pt$ взаимодействия и короткие контакты $C-I \cdots Cl-Pt$ в кристаллах 2^{II} и π -дырка(изоцианидная группа) $\cdots d_z^2[Pt^{II}]$ взаимодействие в аддукте $5 \cdot \frac{1}{2}(1,4-DITFB)$ приводят к повышению жёсткости структуры, уменьшению колебательной релаксации и, как следствие, повышению квантового выхода фотолюминесценции.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по крупному научному проекту по приоритетным направлениям научно-технологического развития (грант № 075-15-2024-553) и с использованием оборудования Научного парка СПбГУ

[1] Sokolova E. V., Kinzhalov M. A., Smirnov A. S., Cheranyova A. M., Ivanov D. M., Kukushkin V. Y., Bokach N. A. Polymorph-Dependent Phosphorescence of Cyclometalated Platinum(II) Complexes and Its Relation to Non-covalent Interactions – ACS Omega, 2022, T. 7, № 38, С. 34454–34462.

[2] Katkova S. A., Antonova E. V., Cheranyova A. M., Ivanov D. M., Kinzhalov M. A. Solid State Phosphorescence Enhancement of PtII-Based Emitters via Combination of π -Hole(Isocyano Group) $\cdots d_z^2[Pt^{II}]$ and $I \cdots Cl$ Halogen-Bonding Interactions. — Inorganics, 2023, T. 11, № 10, С. 403.

НОВЫЕ 14-ЧЛЕННЫЕ ЦИКЛИЧЕСКИЕ БИС-(ИЗО) ТИОСЕМИКАРБАЗОНЫ: СИНТЕЗ И МЕТАЛЛСВЯЗЫВАЮЩИЕ СВОЙСТВА

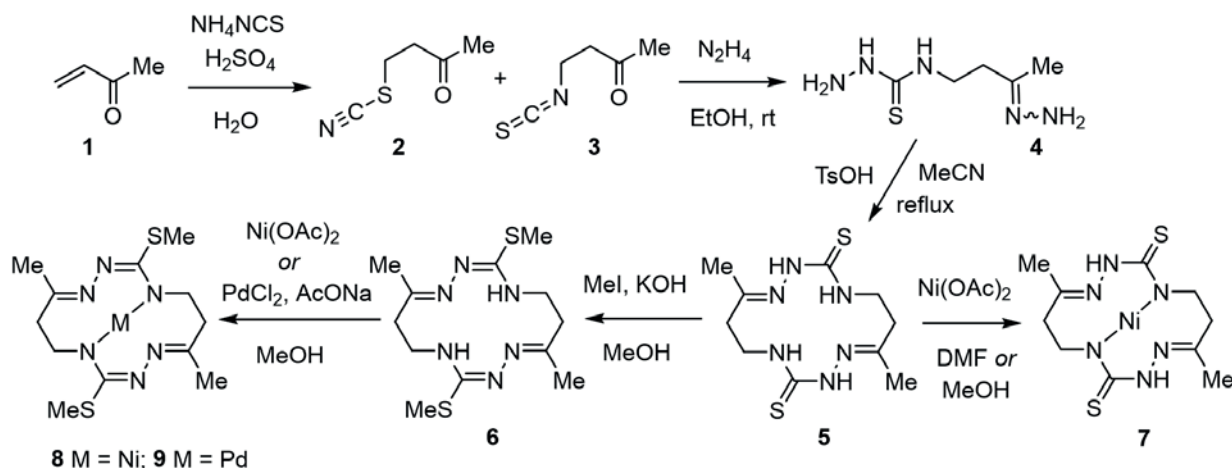
Аристова В.М.¹, Фесенко А.А.², Шуталев А.Д.²

¹Институт тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова, РТУ МИРЭА, Москва

²Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, Москва
aristovaavictoriaa@gmail.com

Полиазамакроциклы являются объектами интенсивных исследований вследствие наличия их во многих природных продуктах и проявления ими разнообразных практически полезных свойств, обусловленных, в частности, высокой координирующей способностью. Создание новых макроциклических лигандов является важным направлением исследований в фундаментальной и прикладной химии. В настоящем сообщении нами описывается простой метод синтеза новых гексаазамакроциклов и некоторые результаты изучения их металлсвязывающих свойств.

Трехстадийный синтез макроцикла **5** включал присоединение HNCS к непредельному кетону **1** с последующей обработкой полученной смеси региоизомеров **2** и **3** избытком гидразина в спирте. Выпавший в осадок тиосемикарбазид **4** был легко выделен и при кипячении в присутствии 1.1 эквивалента TsOH трансформировался с высоким выходом в 14-членный циклический бис-тиосемикарбазон **5**. Последний при обработке метилиодидом в присутствии KOH в MeOH превращался в бис-изотиосемикарбазон **6**.



Нами показано, что полученные гексаазамакроциклы **5** и **6** легко образуют нейтральные внутрисферные парамагнитные комплексы с катионом Ni(II) или Pd(II) при их обработке ацетатом никеля(II) или хлоридом палладия(II) в присутствии AcONa, соответственно. Строение комплексов **7-9** доказано методами ИК-, 1D и 2D ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии, а для комплексов **8** и **9** - данными рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда № 25-23-00392

ВЛИЯНИЕ КООРДИНАЦИОННОГО ОКРУЖЕНИЯ ИОНА МЕТАЛЛА НА МЕДЛЕННУЮ РЕЛАКСАЦИЮ НАМАГНИЧЕННОСТИ В КОМПЛЕКСАХ Dy^{III}, Er^{III}, Yb^{III} С ХЕЛАТИРУЮЩИМИ N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Бабешкин К.А., Петросянц С.П., Гавриков А.В., Илюхин А.Б., Ефимов Н.Н.

*Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
bkonstantan@yandex.ru*

Для направленного синтеза комплексов, которые проявляют медленную релаксацию намагниченности или молекулярных магнетиков (SMM) важным фактором является понимание влияния координационного окружения иона металла. Координационное окружение включает в себя природу донорных атомов лигандов и их взаиморасположение, однородность и стерическую загруженность координированных лигандов.

Исследования магнитного поведения в динамическом режиме для комплексов [Ln(H₂O)₆Cl₂]Cl (Ln = Dy, Er, Yb), [Ln(Bpy)(H₂O)₆]Cl₃·0.5Bpy·2H₂O (Ln = Dy, Yb), [Er(Bpy)₂(H₂O)₃]Cl₂·2H₂O [1], [Ln(H₂O)₅(NCS)₃]·H₂O (Ln = Er, Yb), [Yb(Bpy)₂(H₂O)(NCS)₃]·0.5Bpy·H₂O, [Yb(Phen)₂(H₂O)(NCS)₃]·Phen·0.5H₂O, [HBpy][Ln(Bpy)₂(NCS)₄]·H₂O (Ln = Er, Yb), [HPhen][Yb(Phen)₂(NCS)₄] [2], [Ln(Me₄Phen)₂(H₂O)(NCS)₃]·Me₄Phen·0.75C₂H₅OH (Ln = Dy, Er, Yb), [Dy(Tptz)₂(NCS)₃]·CH₃CN, [Dy(Tptz)(H₂O)₃(NCS)₂]NCS·Tptz·1.25CH₃OH·1.5H₂O, {[Yb(H₂O)₂][Co(CN)₆]·2H₂O}_n показали наличие медленной релаксации намагниченности. Для всех комплексов были определены параметры релаксации, в частности барьеры перемagnetизации Δ_{eff}.

Для комплекса [Dy(Bpy)(H₂O)₆]Cl₂·0.5Bpy·2H₂O [1] сосуществуют два релаксационных процесса. Такое поведение, вероятно, связано с разупорядочением водорода координированной молекулы воды. Показано, что отсутствие жёстких N-донорных лигандов в молекуле положительно влияет на величину барьера перемagnetизации Δ_{eff}. Установлено, что оптимальным координационным окружением для Er-SMM можно считать однородное псевдосэндвичевое, тогда как для Yb-SMM однородность окружения не столь важна, а оптимальными координационными полиэдрами являются двух- и трехшпачные тригональные призмы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-73-10189).

Часть исследований проводилась с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

[1]. Petrosyants S.P., Babeshkin K.A., Ilyukhin A.B., Efimov N.N. Molecular Magnets Based on Mononuclear Aqua and Aqua-Chloro Lanthanide (Tb, Dy, Er, Yb) Complexes with Bipyridine – Russian Journal of Coordination Chemistry. 2021, 47, 3, 165–173.

[2]. Petrosyants S.P., Babeshkin K.A., Gavrikov A.V., Ilyukhin A.B., Belova E.V., Efimov N.N. Towards comparative investigation of Er- and Yb-based SMMs: The effect of the coordination environment configuration on the magnetic relaxation in the series of heteroleptic thiocyanate complexes – Dalton Transactions, 2019, 48, 12644-12655.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОНОВ РЗМ С ПОВЕРХНОСТЬЮ Co-ZIF: СОРБЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Баранникова К.А.¹, Филиппов Д.В.¹, Вашурин А.С.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
krivenko.ks.25@gmail.com

Проблема извлечения редкоземельных металлов (РЗМ), необходимых для современных технологий, требует разработки экологически чистых и эффективных методов. В качестве перспективного адсорбента для этих целей был исследован металлоорганический каркас Co-ZIF, характеризующийся высокой пористостью и настраиваемой структурой. Данная работа посвящена изучению кинетики сорбции ионов неодима, эрбия, иттербия и самария (Nd^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} , Sm^{3+}) на Co-ZIF, что позволяет оценить потенциал материала для извлечения РЗМ из водных сред.

Синтезированный методом прямого смешения Co-ZIF был охарактеризован комплексом физико-химических методов, включая РФЭС, ИК-спектроскопию, ТГА и СЭМ, для установления его структуры и морфологии. Адсорбционные свойства материала были изучены с помощью низкотемпературной адсорбции азота, что позволило определить параметры пористой структуры. Кинетику сорбции исследовали в статических условиях при комнатной температуре, отслеживая изменение концентрации ионов РЗМ в растворе методом спектрофотометрии.

Полученные результаты демонстрируют, что Co-ZIF эффективно связывает ионы Nd^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} и Sm^{3+} , проявляя значительную сорбционную способность. Кинетические данные указывают на необходимость дальнейшего изучения механизма сорбции ионов РЗМ на Co-ZIF. Эффективность сорбции определяется рядом факторов, связанных как со свойствами ионов РЗМ, так и с характеристиками поверхности Co-ZIF. Полученные результаты позволяют говорить о перспективах использования Co-ZIF в процессах извлечения РЗМ.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, проект № 22-73-10158.

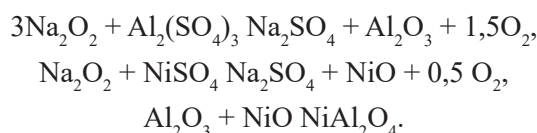
ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКА АЛЮМОНИКЕЛЕВОЙ ШПИНЕЛИ ПРИ ТВЕРДОФАЗНОМ ОБМЕНЕ В СИСТЕМЕ $\text{NiSO}_4\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Na}_2\text{O}_2$ В УСЛОВИЯХ ДИНАМИЧЕСКОГО НАГРЕВА

Берестовая А.А., Шавшина А.Н., Моряков В.В.

ФГБНУ «НИИ «Реактивэлектрон»
berestova865@mail.ru

На данный момент существует небольшое количество кристаллических систем, которые могут сохранять свои цветовые характеристики после воздействия высоких температур. Одними из таких систем являются шпинели, которые представляют собой сложные оксиды с кубической сингонией. Самораспространяющееся высокотемпературное взаимодействие (СВР) является весьма перспективным методом для получения шпинелей, благодаря использованию теплоты экзотермических реакций и высокой скорости протекания процесса.

Цель данной работы: получение алюмоникелевой шпинели в системе $\text{NiSO}_4\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Na}_2\text{O}_2$ методом СВР. Образование алюмоникелевой шпинели происходит по следующим уравнениям:



Таблетку из смеси безводных сульфатов никеля и алюминия смешивали, прессовали и инициировали горение в изолированной системе. Скорость распространения фронта горения в системе $\text{NiSO}_4\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Na}_2\text{O}_2$ по экспериментальным данным составила 115 мм/мин.

Известно [1], что при получении пигментов на основе никеля при спекании оксидов NiO и Al_2O_3 , в процессе нагревания, смесь имеет сначала серый цвет, затем становится светло-зеленой. Дальнейшее повышение температуры ухудшает цветовые характеристики, поэтому в чистом виде шпинель NiAl_2O_4 в настоящее время используется редко.

В результате проведенной работы методом СВР получили порошок нестехиометрически сложного оксида с наноразмерными частицами с различными цветовыми характеристиками, который можно использовать в качестве пигмента керамических и художественных красок, для окраски посуды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ФГБНУ «НИИ «Реактивэлектрон».

[1] Патент RU2482143C1 МПК C09C1/00 C09C1/40 C03C1/04 C01G53/00 Способ получения алюмоникелевого пигмента Пашков Г.Л., Сайкова С.В., Пантелеева М.В., Линок Е.В., Заявлено 2012-01-10, опубликован 2013-05-20. – 8 с.

ГИДРАТ НЕЙТРАЛЬНОГО СПИН-КРОССОВЕР КОМПЛЕКСА Fe(III) НА ОСНОВЕ ЛИГАНДА ТИОСЕМИКАРБАЗОНА ПИРОВИНОГРАДНОЙ КИСЛОТЫ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Благов М.А.¹, Спицына Н.Г.¹, Лобач А.С.¹, Симонов С.В.², Зорина Л.В.²,
Захаров К.В.³, Васильев А.Н.³

¹ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка, Россия

²ИФТТ им. Ю.А. Осипяна РАН, Черноголовка, Россия

³МГУ им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, Россия
max-blagov@mail.ru

Гидрат нейтрального комплекса железа(III) $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Hthpy})(\text{thpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1) на основе лиганда тиосемикарбазона пировиноградной кислоты (H_2thpy) синтезирован и охарактеризован с помощью комплекса взаимодополняющих аналитических подходов [1]. Кристаллическая структура 1 определена впервые: в диапазоне 150–350 К соответствует низкоспиновой геометрии (рис.1). Кристаллическая упаковка 1 имеет моноклинную $P2_1/n$ симметрию, содержит π - π связанные пары комплексов Fe(III), объединенные в бесконечные цепочки, проходящие вдоль оси c , что способствует возникновению высоких кооперативных эффектов, имеющих место в течении спиновых переходов из НС ($S=1/2$) в ВС ($S=5/2$) состояние. Согласно dc магнитным измерениям (рис.1) полный резкий спин-кроссовер с температурой полуперехода $T_{1/2} = 340$ К и петлей гистерезиса в 45 К происходит в диапазоне температур 300–363 К, что хорошо согласуется с данными ГР спектроскопии. Внутримерная константа обмена $J_{\text{exp}} = -0,498(1)$ К соответствует слабому антиферромагнитному обмену между центрами Fe(III) в диапазоне 2–50 К. Проведенные квантово-химические расчеты промоделировали фрагменты кристаллической структуры 1 в двух спиновых состояниях, а также выявили путь магнитного обмена между ионами Fe(III).

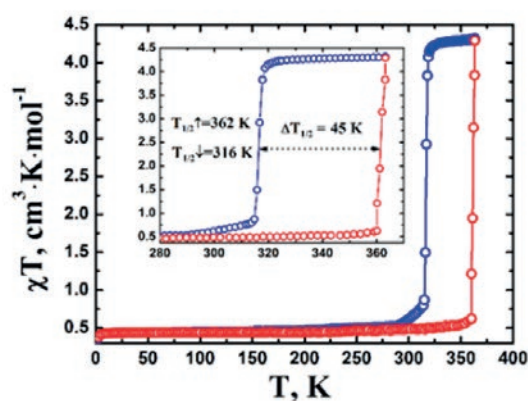
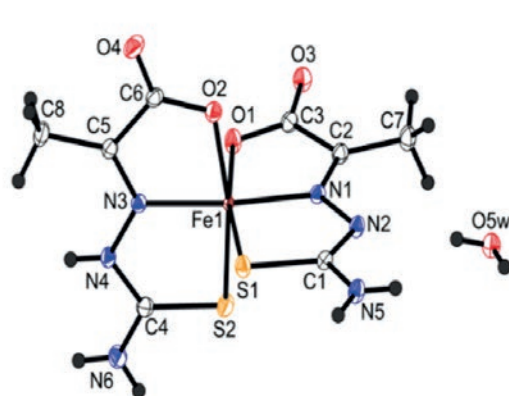


Рис. 1. Слева: Асимметричная единица в 1 при 150К. Справа: dc магнитные измерения 1

Работа выполнена по теме Государственного задания, № гос. рег. 124013100858-3. При выполнении работы использовалась приборная база ЦКП и ВЦ ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

[1] Blagov M.A., Akimov A.V., Lobach A.S., Zorina L.V., Simonov S.V., Zakharov K.V., Vasiliev A.N., Spitsyna N.G. The hydrate of a neutral iron(III) complex based on the pyruvic acid thiosemicarbazone ligand with abrupt spin-crossover with $T_{1/2} = 340$ K and a wide hysteresis loop of 45 K. // Dalton Transactions. – 2025. – Vol. 54. Issue 1. – P. 346-356.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА(III) С АНИОНАМИ МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ЗАМЕЩЕННЫХ АНАЛОГОВ

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

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

Гетерометаллические координационные соединения, включающие в свой состав атомы щелочных, щелочно-земельных и переходных металлов, обладают набором различных фундаментальных свойств. Для построения таких систем одной из приоритетных задач является подбор лигандов. Решением такой задачи может быть использование лигандов, строение которых можно менять путем введения в их состав различных заместителей (алкильных, арильных или функциональных). В качестве таких лигандов можно использовать анионы дикарбоновых кислот, в частности, анионы малоновой кислоты. Варьирование заместителей в ее метиленовом фрагменте, а также введение в состав реакционной смеси ионов различных щелочных или щелочноземельных металлов, влияют на кристаллическую упаковку образующихся соединений и их свойства, в т.ч. магнитные. На данный момент собрано большое количество данных по синтезу, структурным особенностям и магнитным свойствам соединений переходных металлов с анионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов [1], но малонатные комплексы железа(III) являются малоисследованными.

В настоящей работе представлены результаты по синтезу, исследованию строения и магнитных свойств 33 новых координационных соединений железа(III) с анионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов – диметилмалоновой, этилмалоновой, циклопропан-1,1-дикарбоновой и циклобутан-1,1-дикарбоновой [2, 3]. Исследовано влияние вводимых в реакционную смесь ионов щелочных, щелочноземельных металлов или их комбинации на состав и строение образующихся соединений [3]. Для восьми соединений были проведены магнетохимические исследования и было обнаружено, что для трех соединений наблюдается медленная релаксация намагниченности в приложенном поле.

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

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

[2] Блинов Д.О., Зорина-Тихонова Е.Н., Воронина Ю.К., Кискин М.А., Еременко И.Л., Коорд. химия, **2022**, 48, 483.

[3] Blinou D.O., Zorina-Tikhonova E.N., Voronina J.K., Shmelev M.A., Matiukhina A.K., Vasilyev P.N., Efimov N.N., Alexandrov E.V., Kiskin M.A., Eremenko I.L., CrystGrowthDes, **2023**, 23, 5571.

СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ ПРОПИОНИТРИЛИЕВОГО ПРОИЗВОДНОГО БИС(ДИКАРБОЛЛИДА) КОБАЛЬТА

Богданова Е.В., Стогний М.Ю., Сиваев И.Б., Брегадзе В.И.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия
bogdanovakatte@mail.ru

Бис(дикарболлид) кобальта занимает уникальное место среди металлокарборанов, являясь одним из наиболее широко используемых представителей данного класса соединений. В подавляющем большинстве случаев для его применения в той или иной области необходима модификация карборанового фрагмента, поэтому разработка эффективных методов функционализации металлокомплекса является важной задачей синтетической химии.

Нами было получено пропионитрилиевое производное бис(дикарболлида) кобальта, а также изучены реакции присоединения различных нуклеофилов по тройной связи данных соединений [1-2].

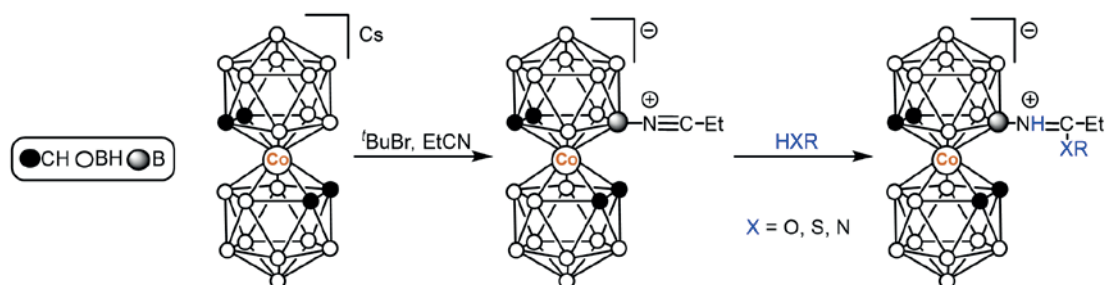


Рис. 2. Синтез пропионитрилиевого производного бис(дикарболлида) кобальта и изучение реакций нуклеофильного присоединения с его участием

Также была исследована возможность протекания внутримолекулярной циклизации на примере иминола бис(дикарболлида) кобальта в различных условиях, в результате чего был получен и выделен ряд продуктов с внутримолекулярными мостиками [3].

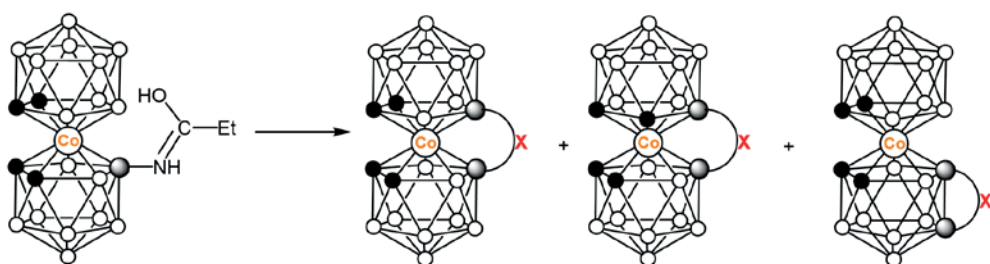


Рис. 2. Варианты замыкания заместителя при протекании внутримолекулярной циклизации

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 075-00276-25-00 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации

[1] Bogdanova E.V., Stogniy M.Yu., Chekulaeva L.A. et al. New J. Chem., 44, 15836-15848, 2020.

[2] Bogdanova E.V., Stogniy M.Y., Suponitsky K.Y. et al. Molecules. 26(21), 6544, 2021.

[3] Bogdanova E.V., Stogniy M.Y., Anufriev S.A., et al. Inorg. Chim. Acta. 578, 122529, 2025.

СИНТЕЗ, ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ЕВРОПИЯ С АНИОНАМИ БЕНЗОЙНОЙ И ФТОРИРОВАННЫХ БЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ И РАЗЛИЧНЫМИ N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Болотько А.Е.^{1,2}, Шмелев М.А.², Вараксина Е.А.², Сидоров А.А.², Еременко И.Л.²

¹Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,
факультет химии, Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, Москва, Россия
al.bolotko@gmail.com

Люминесцирующие координационные соединения лантанидов привлекают внимание широким разнообразием применений, например, в качестве люминесцентных термометров, агентов для биовизуализации, сенсоров, катализаторов, а также в качестве компонентов излучающих слоев органических светодиодов. В связи с этим, актуальной задачей является повышение эффективности их фотолюминесценции. Ранее было показано, что совмещение различных со-лигандов в структуре комплексов может способствовать стабилизации кристаллической структуры из-за возникновения ряда нековалентных взаимодействий, а также приводить к улучшению их люминесцентных характеристик. В связи с этим, ожидается, что одновременная координация анионов бензойной и фторированных бензойных кислот к иону редкоземельного металла приведет к формированию супрамолекулярных цепей, стабилизированных нековалентными взаимодействиями, что может оказывать положительное влияние на фотолюминесцентные свойства соединений.

В рамках данной работы для получения ярко люминесцирующих комплексов европия в качестве лигандов были выбраны анионы бензойной (bz), пента- и дифторбензойной кислот (pfb, dfb), а также набор N-донорных лигандов – производных 1,10-фенантролина и 2,2'-дипиридила. Был получен ряд бензоатно-пентафторбензоатных и бензоатно-дифторбензоатных комплексов европия различного состава и строения с указанными лигандами. Соединения были охарактеризованы методами РСА, РФА, ИК-спектроскопии и CHN-анализа. Было показано, что одновременная координация bz- и pfb- (dfb-) анионов к иону европия в сочетании с N-донорными лигандами приводит к возникновению ряда нековалентных взаимодействий (C-H...F, C-F...π, π...π), стабилизирующих кристаллическую упаковку. Также в случае совмещения указанных анионов в структурах соединений наблюдается формирование неупорядоченных позиций, в которых координированы либо bz-, либо pfb- (dfb-) анионы, причем при уменьшении степени фторированности аниона увеличивается число таких позиций. Были исследованы фотолюминесцентные свойства соединений, и на примере комплексов, содержащих phen и bathphen, было показано, что соединения, содержащие несколько анионов, обладают более эффективной люминесценцией, чем их аналоги, содержащие один тип анионов. Более того, соединения с phen стали основой излучательных слоев органических светоизлучающих диодов, продемонстрировавших высокую яркость и квантовую эффективность электролюминесценции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 22-73-10192).

МУЛЬТИПОЛОСНАЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ БРОМОАНТИМОНАТОВ(III)

**Быков А.В.¹, Львов А.П.¹, Шестимерова Т.А.¹, Гончаренко В.Е.^{2,3}, Метлин М.Т.²,
Тайдаков И.В.², Кузнецов А.Н.¹, Шевельков А.В.¹**

¹Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

³НИУ «Высшая школа экономики», Москва, Россия

bykov.andrey.sw@gmail.com

Высокоэффективная и настраиваемая люминесценция гибридных галогенидных комплексов постпереходных элементов (Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+}) с низкой размерностью анионной подструктуры в сочетании с экономичными и простыми методами их синтеза делает эти соединения привлекательными материалами для создания продвинутых белых светодиодов, рентгеновских скintилляторов и термосенсоров. [1] Уникальность их светоизлучающих свойств предопределяется наличием неподеленной электронной пары у центрального атома металла, которая приводит к искажению координационного окружения. Вследствие возникает сильное электрон-фонное взаимодействие при фотовозбуждении, в результате которого в подобных комплексах образуются состояния самозахваченных экситонов (STE). Рекомбинация носителей заряда в STE сопровождается значительной структурной перестройкой и приводит к люминесценции с широкополосным характером, большими временами жизни возбужденного состояния и большими стоксовыми сдвигами. [2]

В поисках наиболее эффективных соединений, обладающих высокой стабильностью, для люминесцентных приложений мы выбрали в качестве объектов исследования комплексы сурьмы(III), для которой наиболее характерна стереоактивность неподеленной электронной пары, с катионами предельных циклических диаминов – пиперазинием (PipeH_2^{2+}) и гомопиперазинием (HpipeH_2^{2+}). Представленным в данной работе неожиданным результатом исследования оказалось обнаружение ряда гибридных бромантимонатов(III) с мультиполосной фотолюминесценцией (ФЛ).

Для 1D-бромантимоната(III) $(\text{HpipeH}_2)_3\{\text{Sb}_2\text{Br}_9\}_2$ выявлены две широкие полосы эмиссии в красной области видимого спектра и в ближней ИК области. Наличие двух типов изолированных анионов с разными координационными числами Sb в 0D-бромантимонате(III) пиперазиния $(\text{PipeH}_2)_5(\text{H}_3\text{O})[\text{SbBr}_6][\text{SbBr}_5]_2(\text{Br})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ определяет красную многополосную ФЛ, картина которой сильно зависит от длины волны возбуждения ФЛ и температуры. В данной работе акцентируется внимание на детальном рассмотрении влияния структурных параметров на ФЛ и доказательствах механизмов ФЛ.

[1] Lin H., Zhou C., Tian Y., Siegrist T., Ma B. Low-Dimensional Organometal Halide Perovskites // ACS Energy Letters, 2018. 3(1). P. 54-62.

[2] McCall K.M., Morad V., Benin B.M., Kovalenko M.V. Efficient Lone-Pair-Driven Luminescence: Structure–Property Relationships in Emissive 5s2 Metal Halides // ACS Materials Letters, 2020. 2(9). P. 1218-1232.

ХАРАКТЕРИСТИКА СВОЙСТВ МЕДНЫХ ЦЕНТРОВ БЕЛКОВ *tpCorC* И *pmTcDH* МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЭПР

Варфоломеева Л.А.¹, Соловьева А.Ю.¹, Ефимов Н.Н.², Ротов А.В.², Уголкова Е.А.²,
Дергоусова Н.И.¹, Бойко К.М.¹, Тихонова Т.В.¹, Попов В.О.¹

¹ФИЦ Биотехнологии РАН, Москва, Россия

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

l.varfolomeeva@fbras.ru

Медные центры являются неотъемлемой частью живой природы, поскольку участвуют в составе белковых молекул в поддержании гомеостаза, сборке кофакторов и катализе ключевых метаболических окислительно-восстановительных реакций, например, как восстановление кислорода в процессе клеточного дыхания. Выполняемая функция медного центра определяется его организацией в белке. В силу ограниченного разрешения данных и восстанавливающего воздействия рентгеновского излучения, кристаллическая структура медного центра не раскрывает однозначно все детали их строения и функционирования. Метод спектроскопии ЭПР позволяет расширить эти данные и охарактеризовать свойства медных центров в растворе.

Для белка *tpCorC*, связывающего избыток ионов меди в клетках бактерий, с моноядерным медным центром методом спектроскопии ЭПР была показана зависимость организации координационной сферы от pH раствора. При значении pH 9.5 в растворе превалирует форма медного центра с тремя азотными лигандами, что соответствует установленной кристаллической структуре и предполагаемой нативной форме. В слабокислой области pH 6.5 медный центр *tpCorC* преимущественно находится в форме с двумя азотными лигандами.

Благодаря данным спектроскопии ЭПР, удалось сделать важные выводы о функционировании биокатализатора – тиоцианатдегидрогеназы (*pmTcDH*), содержащей трехъядерный медный центр (Cu1-3) и катализирующей уникальную для живых систем реакцию окисления тиоцианата, механизм которой еще не до конца исследован. В отсутствие тиоцианата все три иона меди Cu1-3 белка находятся в окисленном состоянии (II) и видны в спектре ЭПР. Связывание аналога субстрата селеноцианата в трехъядерном центре *pmTcDH* приводит к восстановлению двух ионов меди до состояния (I), и в спектре ЭПР виден только один ион меди в состоянии (II) с тремя азотными лигандами. Полученные данные согласуются с кристаллической структурой комплекса *pmTcDH* с селеноцианатом, где ионы меди Cu2 и Cu3 образуют мостиковый комплекс с атомом селена, а ион меди Cu1 координирован тремя азотными лигандами, один из которых атом азота селеноцианата.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 23-74-30004.

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ АЗОТИРОВАНИЯ ЖЕЛЕЗА В УСЛОВИЯХ ТЕРМИЧЕСКОГО СОПРЯЖЕНИЯ ПРОЦЕССОВ СВС

Волченко Е.И., Баринова Т.В., Алымов М.И.

*ИСМАН, Россия, 142432, Московская область, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8
volchenko_ei@ism.ac.ru*

Нитриды железа представляют собой важный класс функциональных материалов, обладающих уникальными механическими, магнитными и коррозионными свойствами. Нитриды железа находят широкое применение в катализе, сверхплотных носителях записи, магнитных жидкостях, контрастных агентах, поглощении электромагнитных волн, создании материалов со сверхпроводимостью, биомедицинских науках, экологически чистых технологиях. Ранее в работе [1] была показана возможность азотирования порошков железа в присутствии $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ в условиях термически сопряженного процесса СВС.

Целью данной работы являлось исследование зависимости фазового состава продуктов азотирования железа от содержания мочевины в условиях термического сопряжения процессов СВС.

В работе использовали порошок карбонильного железа сферической формы (Р-100Ф2, дисперсность 2,5-5 мкм). В качестве источника активного азота с порошком железа смешивали $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, содержание варьировали от 5 до 35 мас. %. Для организации термического сопряжения процессов СВС использовали смесь состава $\text{Ti}+\text{C}$ ($T_r=3210\text{ K}$). Синтез проводился в реакторе высокого давления в среде азота (3 МПа).

Установлено, что зависимость фазового состава от количества $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ в порошке железа носит сложный характер. При содержании $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ до 15 мас. % в продуктах азотирования присутствуют фазы Fe_3N_x , Fe_4N и Fe_3C и исходный Fe. Доля Fe_xN ($x=3,4$) составляет до 65 мас. %, доля Fe_3C – 20-25 мас. %. С увеличением содержания $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ до 35 мас. % соотношение фаз Fe_xN - Fe_3C -Fe практически не меняется. При этом в продуктах азотирования исчезает Fe_4N , остается только Fe_3N_x , где значение «х» растет от 0,9 до 1,3 с ростом количества $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. По данным химического анализа установлено, что с увеличением количества $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, при неизменном фазовом составе в продуктах азотирования растет содержание доли элементов N, C и O, входящих в состав продуктов разложения $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Независимость фазового состава продуктов азотирования от содержания $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, вероятно, можно объяснить образованием карбонитридной фазы $\text{Fe}_3(\text{N,C})_x$ [2].

[1] Волченко Е.И., Баринова Т.В., Нигматуллина Г.Р., Алымов М.И. / Азотирование порошка железа в режиме СВС // Металлы. – 2024. № 4. С. 35-40.

[2] Woehrle, T., Leineweber, A., Mittermeijer, E.J. Multicomponent Interstitial Diffusion in and Thermodynamic Characteristics of the Interstitial Solid Solution $\epsilon\text{-Fe}_3(\text{N,C})_{1+x}$: Nitriding and Nitrocarburizing of Pure α -Iron. Metall Mater Trans. 2013. A 44, pp. 2548–2562.

ФЕРРОМАГНИТНЫЕ ДИМЕРЫ В СЕМЕЙСТВЕ ПЕНТАГАЛОГЕНИДОВ РЕНИЯ И ВОЛЬФРАМА

**Воробыёва А.А.^{1,2}, Болталин А.И.³, Морозов И.В.³,
Волкова О.С.², Лысенко К.А.³**

¹Высшая школа экономики, 101000, Москва, Россия

²Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

³Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия
vorobyova.anna9@mail.ru

Пентагалогениды 4d – 5d металлов состава $MHal_5$ ($M = Nb, Ta, Mo$ и др.; $Hal = Br, Cl$) известны довольно давно, однако кристаллическая структура большинства представителей семейства и, в особенности, свойства таких соединений до сегодняшнего дня остаются малоизученными ввиду их чрезвычайной неустойчивости на воздухе – склонности к окислению и гидролизу. Кристаллическая структура ряда пентагалогенидов изотипна и содержит изолированные димеры $\{[Hal_4M](\mu-Hal)_2[MHal_4]\}$, связанные между собой галогенными связями с образованием трехмерного каркаса. На примере $MoCl_5$ показано, что данные соединения склонны к образованию большого набора полиморфных модификаций, в которых варьируется взаимное расположение димерных молекул. Для $MoCl_5$ установлена структура пяти полиморфных модификаций, а именно: α ($C2/m$), β ($P1\bar{1}$), γ ($Pnma$), δ ($P21/c$ с двумя кристаллографическими позициями Mo) и ϵ ($P21/c$ с одной кристаллографической позицией Mo), а также для двух модификаций изучены магнитные свойства [1, 2].

В настоящей работе представлен синтез, исследование кристаллической структуры, термодинамических и резонансных свойств для нескольких полиморфных модификаций бромид вольфрама(V) WBr_5 и хлорида рения(V) $ReCl_5$, обменные спиновые взаимодействия в которых обусловлены как внутримолекулярными взаимодействиями, так и межмолекулярными посредством галогенных связей.

В измерениях намагниченности полиморфов пентабромида вольфрама(V) установлено формирование ферромагнитно упорядоченных состояний, что проявляется как Бриллюэновский рост приведенной намагниченности и масштабированием полевых зависимостей намагниченности по методу Белова – Аррота. Ферромагнитный фазовый переход подтверждался λ - аномалией в измерениях теплоемкости.

Полиморфные модификации пентахлорида рения(V) демонстрируют образование антиферромагнитно упорядоченных состояний, наблюдаемых в магнитной восприимчивости на постоянном и переменном токе и в удельной теплоемкости [3].

[1] Beck J., Wolf F. // Acta Cryst. 1997. B53, 895-903

[2] McGuire M. A., Pandey T., Mu S., et al. // Chem. Mater. 2019. V.31 № 8. P. 2952.

[3] Vorobyova A.A., Boltalin A.I., Tsymbarenko D.M., et al. // Mater. Chem. Phys. 2025. V. 332. P. 130215.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ И ПОЛИМЕРНЫХ КРИСТАЛЛОВ И 2D НАНОМАТЕРИАЛОВ ПО ДАННЫМ ПОРОШКОВОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

Головешкин А.С.

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
golov-1@mail.ru*

Информация о кристаллической структуре очень важна для многих областей исследований. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов позволяет определить структуру с высокой точностью, однако во многих случаях невозможно получить монокристалл подходящего качества. Поэтому определение структуры по данным порошковой рентгеновской дифракции является чрезвычайно важной и актуальной задачей.

Во многих случаях каждый этап определения структуры (индексирование, решение и уточнение) по данным порошковой дифракции сопряжен с определенными трудностями и особенностями, которые будут рассмотрены в докладе на примере неорганических соединений разных классов.

Так, в работе было установлено строение комплексных соединений лантанидов с объемными основаниями шиффа, бензол-1,2,4,5-тетракарбоксилатов тербия и европия (Рис. 1), 1D-полимерная структура пирената гольмия.

Для 1D-полимерного комплекса кобальта с пивалат-анионами и гибким мостиковыми молекулами гексаметилендиамина по данным многотемпературного эксперимента на синхротронном источнике была определена структура промежуточной фазы, образующейся при обратном нагреве низкотемпературной формы.

С использованием комбинированного подхода моделирования дифрактограмм с помощью сверхъячеек и квантовохимических расчетов установлено строение серии разупорядоченных наноматериалов на основе дисульфида молибдена, а также интеркалированного молекулами ClF_3 фторированного графита.

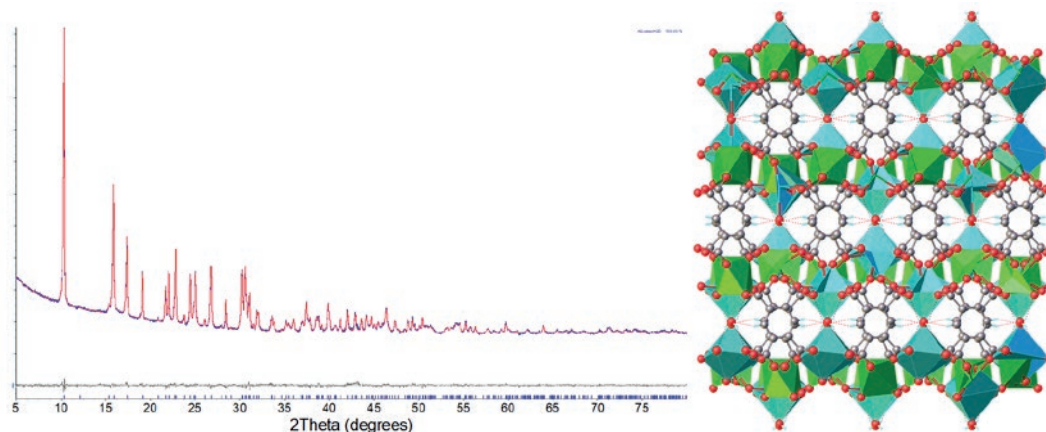


Рис. 1. Дифрактограмма и структура $\text{KEubtecH}_2\text{O}$

ПРОИЗВОДНЫЕ КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА С ФЛЮОРЕСЦЕНТНЫМИ ЭКЗО-ПОЛИЭДРИЧЕСКИМИ ГРУППАМИ

Грачева А.С.^{1,2}, Кубасов А.С.¹, Ермоленко Ю.В.^{1,2}, Жижин К.Ю.¹

¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия
anastasia.grach2016@yandex.ru

Современная нейтронозахватная терапия (НЗТ) рака имеет чрезвычайно высокую привлекательность за счет избирательного воздействия непосредственно на клетки злокачественных опухолей. Наибольшее применение в нейтронозахватной терапии нашли вещества на базе изотопа ^{10}B , поскольку он не радиоактивен, нетоксичен и при захвате нейтрона превращается в возбужденное ядро ^{11}B , которое немедленно расщепляется на высокоэнергетичные α -частицу и ядро лития, обладающих коротким, сравнимым с размерами клетки, пробегом, что позволяет селективно разрушать клетки опухоли, не затрагивая окружающую здоровую ткань [1]. Из всех известных на сегодняшний день стабильных гидридов бора именно клозо-додекаборатный дианион зарекомендовал себя в качестве наиболее перспективного, поскольку его производное, боркаптан натрия (BSH), успешно используется в медицинской практике для лечения онкологических заболеваний методом бор-нейтронозахватной терапии (^{10}B -НЗТ).

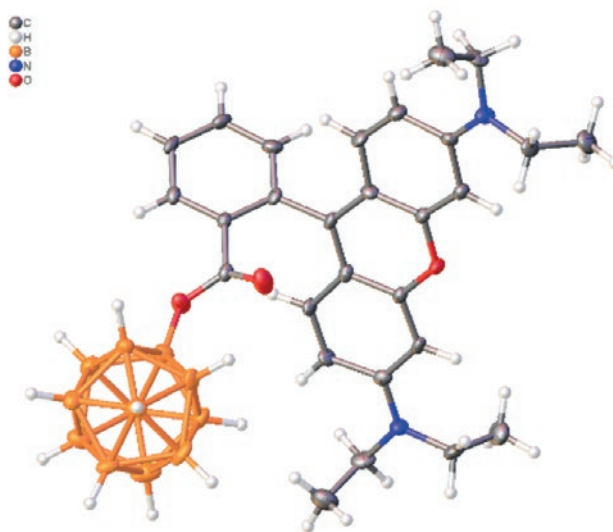


Рис. 1. Структура клозо-додекаборатного аниона, меченного родамином Б, по данным РСА

В данной работе предложен метод получения производных клозо-додекаборатного аниона с экзо-полиэдрическими флюоресцентными метками. Полученные производные клозо-боратных анионов, меченные родамином, потенциально могут быть использованы в качестве митохондриального зонда для изучения энергетического состояния мультирезистентных и чувствительных клеток.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-73-00082

[1] Sauerwein W., Wittig A., Moss R., Nakagawa Y. (editors). Neutron Capture Therapy: Principles and Applications. – Springer, 2012. 553 p.

ТРИАЗАЦИКЛОГЕКСАНЫ КАК УНИВЕРСАЛЬНЫЙ ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ ДИЗАЙНА ЛАНТАНИДОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Дегтярева С.С.^{1,2}, Бардонов Д.А.^{1,2}, Ройтерштейн Д.М.^{1,2}

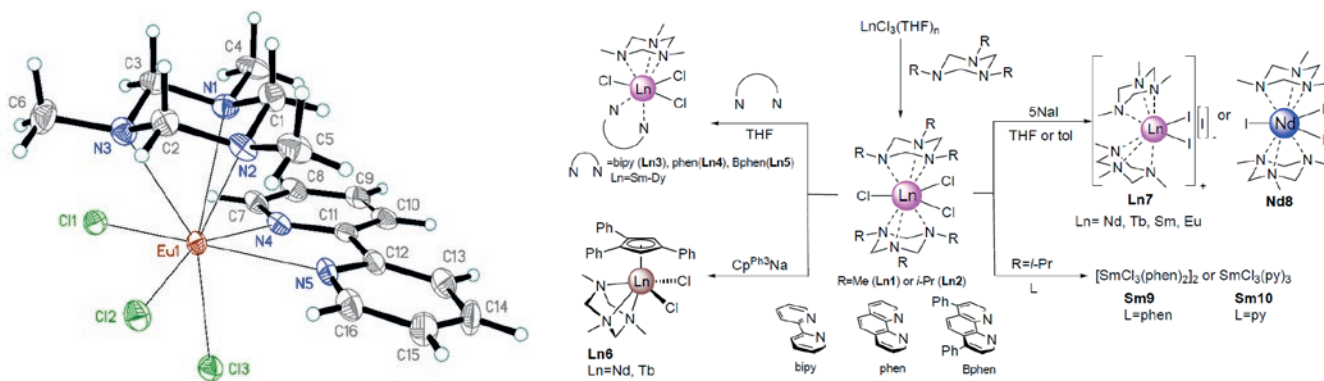
¹ Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН

² Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,
факультет химии, Москва, Россия
ssdegyareva@edu.hse.ru

Координационные и металлоорганические соединения лантанидов широко используются в химии. В качестве предшественников в реакциях получения комплексов лантанидов с органическими лигандами чаще всего используются безводные галогениды лантанидов или $\text{LnHal}_3(\text{THF})_x$. Однако низкая растворимость этих прекурсоров в органических растворителях сдерживает развитие химии лантанидов.

Высоко-симметричные аддукты хлоридов редкоземельных элементов с полидентатными N-донорными лигандами вида $\text{LnCl}_3(\text{R}_3\text{tach})_2$ ($\text{tach}=1,3,5$ -триазациклогексан) обладают хорошей растворимостью в углеводородах, поскольку введение этих лигандов в координационную сферу иона лантанида предотвращает ассоциацию и образование полиядерных комплексов[1]. В этой работе мы продемонстрировали возможности применения таких комплексов в дизайне лантанидорганических соединений.

Синтезированы комплексы **Ln1** с Me_3tach и **Ln2** с более стерически нагруженным $i\text{-Pr}_3\text{tach}$. **Ln1** могут быть использованы для дизайна ярко-люминесцентных гетеролигандных комплексов как с лигандами-антеннами σ -типа (**Ln3-Ln5**), так и π -типа (**Ln6**). **Ln1** также могут выступать в роли прекурсоров для обмена анионных лигандов (**Ln7**, **Ln8**). **Ln2** с более лабильным $i\text{-Pr}_3\text{tach}$ позволяют проводить реакции с полным замещением $i\text{-Pr}_3\text{tach}$ на пиридин или фенантролин, в то время как **Ln1** склонны замещать только один Me_3tach .



Таким образом, комплексы $\text{LnCl}_3(\text{R}_3\text{tach})_2$ значительно расширяют возможности для дизайна соединений Ln и открывают новые пути создания высоко-люминесцентных соединений и катализаторов (за счет возможности получать комплексы в отсутствии донорных растворителей).

[1] *Inorganic Chemistry* **2024** 63 (4), 1867-1878, 10.1021/acs.inorgchem.3c03492

СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ Br-BODIPY ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ZIF-8: МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Догадаева С.А., Антина Л.А., Березин М.Б., Антина Е.В.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук
sonya_dogadaeva@mail.ru

Люминофоры на основе функционализированных атомами брома дипиррометенатов бора(III) (Br-BODIPY) считаются наиболее перспективными ФДТ-агентами благодаря сочетанию биосовместимости с оптимальными характеристиками флуоресценции и генерации синглетного кислорода. Однако высокая гидрофобность и склонность к агрегации в водных и водно-органических средах осложняет их применение в фотодинамической терапии. Одним из способов решением этой проблемы может стать введение BODIPY в биосовместимые системы доставки. В качестве таких носителей нами рассмотрены цеолитные имидазолятные каркасы ZIF-8 – подсемейство металлоорганических координационных полимеров с высокой пористостью, термической и химической стабильностью. Суспензии на основе порошков ZIF-8 стабильны в растворах с нейтральным и щелочным pH, но при $\text{pH} < 6.0$ каркасы ZIF-8 разрушаются, высвобождая загруженное в их поры лекарственное соединение. Для получения систем Br-BODIPY@ZIF-8 нами был применен оптимально простой механохимический метод синтеза (рис.1).

Цель работы заключалась в синтезе ZIF-8 и систем Br-BODIPY@ZIF-8 механохимическим методом, а также анализе влияния количества инкапсулируемого люминофора на структуру и физико-химические свойства полученных композитов.

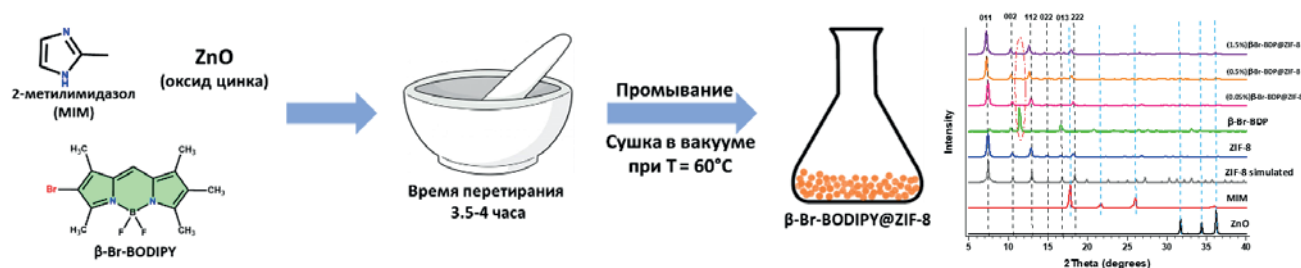


Рис. 1. Схема механохимического синтеза и дифрактограммы ZIF-8 и систем Br-BODIPY@ZIF-8 с различным содержанием красителя

Дифрактограммы (рис.1) полученных порошков Br-BODIPY@ZIF-8 идентичны таковым для чистого ZIF-8, причем увеличение количества инкапсулируемого красителя (0.05%, 0.5% и 1.5% по массе) не нарушает кристаллическую структуру образцов. Острые высокоинтенсивные характеристические пики дифрактограмм указывают на высокую кристалличность композитов. При увеличении массовой доли загруженного люминофора окраска порошков Br-BODIPY@ZIF-8 становится более интенсивной, а квантовый выход флуоресценции уменьшается с 28% до 2.5% вследствие эффекта реабсорбции света. Процесс высвобождения люминофора в модельной системе октанол/фосфатный буфер с pH 7.4 протекает в течение нескольких суток, при этом преимущественно удаляется краситель, адсорбированный на поверхности каркаса ZIF-8. В более кислых средах – с pH 5.0 – 6.0 в течении 24 часов наблюдается полное высвобождение загруженного BODIPY люминофора.

КОМПЛЕКСЫ ОЛОВА (IV) С ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

Егоров П.А., Медведев А.Г., Приходченко П.В.

*Лаборатория пероксидных соединений и материалов на их основе,
ИОНХ РАН, Москва, Россия
pavel-p1998@mail.ru*

Комплексы металлов с пероксидом водорода являются интермедиатами в биохимических процессах и каталитическом окислении органических субстратов [1]. Однако их изучение затруднено, поскольку в молекуле пероксида водорода соседние электроотрицательные атомы кислорода взаимно ослабляют координирующие свойства друг друга, поэтому пероксид водорода - слабый лиганд и в равновесных условиях не образует комплексов с металлами в большинстве полярных растворителей, в том числе в водных растворах [2]. Ранее нами был предложен новый подход к получению комплексов с пероксидом водорода, который состоит в том, что чистый безводный пероксид водорода используется и как лиганд, и как растворитель. Были выделены и охарактеризованы два новых комплекса пероксида водорода $[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 18\text{-краун-6}$ и $[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 18\text{-краун-6}$ [3]. В данной работе предложено использовать элементоорганические соединения олова (IV) в качестве исходных соединений, а диэтиловый эфир как среду для получения комплексов с пероксидом водорода. При добавлении избытка пероксида водорода к соединениям олова в Et_2O по данным ^{119}Sn ЯМР-спектроскопии наблюдали появление новых сигналов, что отвечает образованию соответствующих комплексов с пероксидом водорода. Добавление в систему 18-краун-6 эфира позволило выделить и структурно охарактеризовать целый ряд кристаллических аддуктов 18-краун-6 и комплексов с пероксидом водорода $[\text{Me}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 18\text{-краун-6}$, $2[\text{Me}_2\text{SnCl}_2(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 18\text{-краун-6}$, $2[\text{MeSnCl}_3(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 18\text{-краун-6}$, $2[\text{Ph}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 18\text{-краун-6}$, $2[\text{pTol}_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 18\text{-краун-6}$, $2[(\text{p-FPh})_3\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 18\text{-краун-6}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 25-13-68057)

[1] *Peroxides in Metal Complex Catalysis* / Z. Ma [et al.] // Coord. Chem. Rev. – 2021. – Vol. 437. – I. 15.

[2] *DiPasquale, A. G.* Hydrogen Peroxide: A Poor Ligand to Gallium Tetraphenylporphyrin / A. G. DiPasquale, J. M. Mayer // J. Am. Chem. Soc. – 2008. – Vol. 130. – I. 6. – P. 1812–1813.

[3] Synergism of primary and secondary interactions in a crystalline hydrogen peroxide complex with tin / A. G. Medvedev [et. al] // Nat. Comm. – 2024. – 15. – 5758.

ГОМО- И ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ТРИФТОРАЦЕТАТОВ И ТРИФЛАТОВ ЕВРОПИЯ С N- И O-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Елисеенкова В.А.^{1,2}, Уварова М.А.²

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

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва
eliseenkova.vera@yandex.ru

Координационные соединения лантаноидов обладают уникальными люминесцентными свойствами. В последние годы возрос интерес к комплексам лантаноидов с точки зрения использования их как перспективных агентов для биовизуализации [1]. Ограниченность использования координационных соединений лантаноидов в биологических системах связана с их плохой растворимостью в воде и возможной токсичностью, влиять на которые можно с помощью лигандного окружения [2].

Целью данной работы является получение водорастворимых комплексов европия с анионами трифторуксусной и трифторметансульфоновой (Hotf) кислот и изучение их строения и биологической активности. В результате обнаружено, что с N-донорными 1,10-фенантролином (phen) и неocupроином (neoc) образуются координационные полимеры, а в случае O-донорных Ph_3PO и $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{Fe}$ – молекулярные биядерные комплексы (рис.1). Состав и строение комплексов подтверждены методами РСА, ИК-спектроскопии.

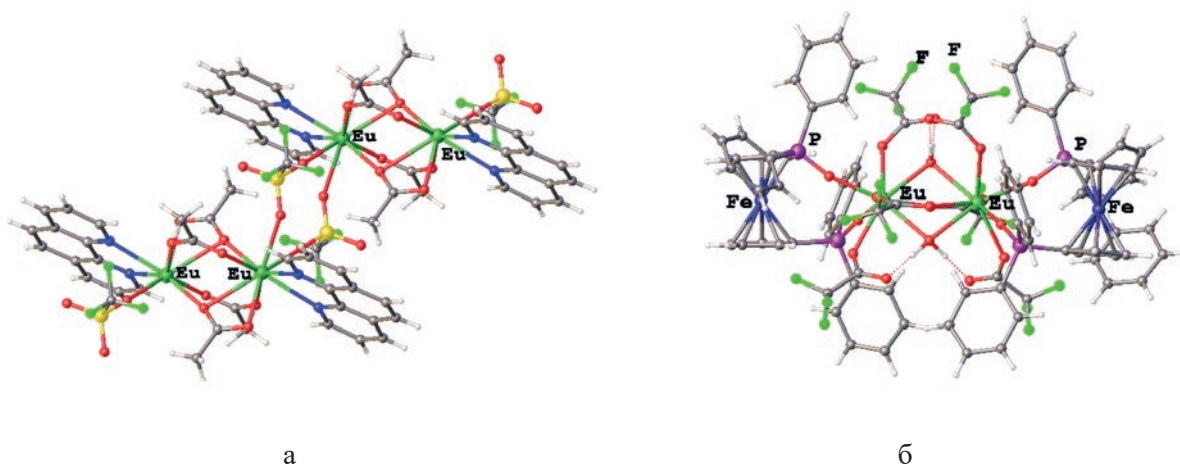


Рис.1 Строение координационного полимера $[\text{Eu}(\text{phen})(\text{OAc})_2(\text{Otf})]_n$ (а) и молекулярного комплекса $[\text{Eu}_2(\text{OOCCF}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dppfO}_2)_2]$ (б).

Изучение антимикробактериальных свойств полученных комплексов в отношении модельного непатогенного штамма *M.smegmatis* показало, что активность комплекса определяется типом связывания лиганда в координационном соединении.

[1] Bao G. Lanthanide complexes for drug delivery and therapeutics// Journal of Luminescence. 2020. V. 228, P. 117622.

[2] M.A.Uvarova, M.E.Nikiforova, M.A.Shmelev et al. Lanthanide furoate complexes as promising systems with double effects//Inorganica Chimica Acta. 2024. Vol. 567, P. 122066.

TADF-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ(I), ПРОЯВЛЯЮЩИЕ МЕХАНОХРОМИЗМ

Захаров К.С., Брага Е.В., Гусев А.Н.

Институт биохимических технологий, экологии и фармации
ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского»,
Симферополь, Россия
kostya.zakharov002@mail.ru

Синтезированы и исследованы координационные соединения меди(I) $[\text{CuX}(\text{PPh}_3)_2(\text{L})]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; PPh_3 =трифенилфосфин; L =3-пиридин-4-ил-5-фенил-1*H*-1,2,4-триазол) [1]. Комплексы демонстрируют высокие квантовые выходы люминесценции в видимой области при 298 и 77 К. Установлено, что соединения обладают TADF-люминесценцией и обратимым механохромизмом при переходе из кристаллического состояния в аморфное. Кристаллическая структура и природа эмиссии соединений были определены с помощью рентгеноструктурного анализа (рис. 1) и фотофизических исследований (рис. 2). На основе данных комплексов изготовлена серия легированных высокоэффективных OLED с зеленым излучением (рис. 3). Комплексы 1-3 являются перспективными материалами для создания органических электролюминесцентных устройств.

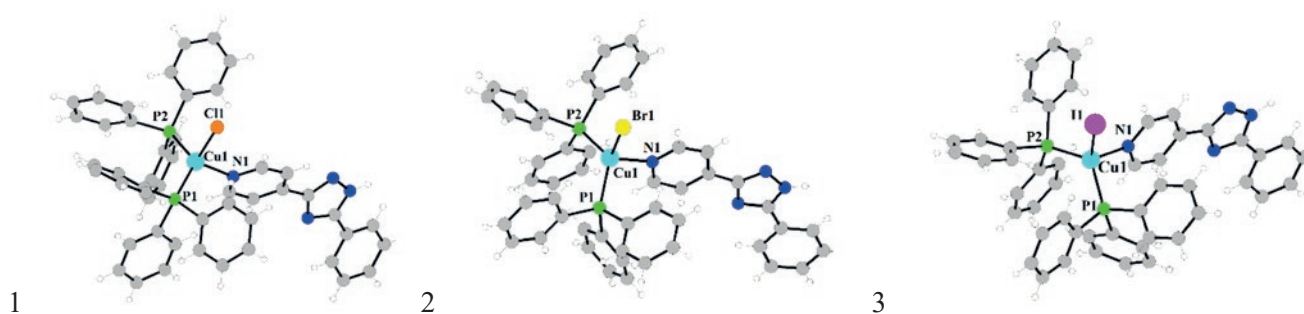


Рис. 1. Структура комплексов 1, 2, 3

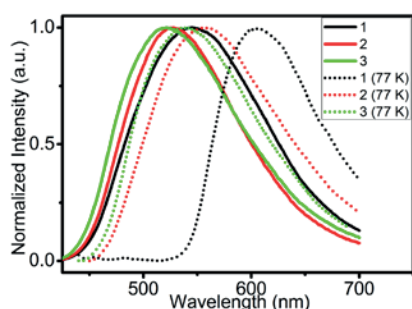


Рис. 2. Спектры люминесценции КС 1, 2, 3 при 298 и 77 К

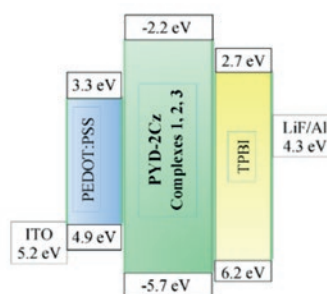


Рис. 3. Структура OLED на основе КС 1, 2, 3

Работа выполнена под научным руководством Браги Елены Владимировны.

[1] Gusev, A. Mononuclear copper(I) complexes bearing a 3-phenyl-5-(pyridin-4-yl)-1,2,4-triazole ligand: synthesis, crystal structure, TADF-luminescence, and mechanochromic effects/ A. Gusev, E. Braga, E. Zamnius, A. Ali, G. Baryshnikov, M. Kiskin, W. Linert// Dalton Transactions – 2023. – Vol. 52. – P. 14995–15008.

НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНИДОВ С ФУРАН-СОДЕРЖАЩИМ ДИКЕТОНАТНЫМ ЛИГАНДОМ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ТЕРМОМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

**Иванова А.А.¹, Поликовский Т.А.², Гончаренко В.Е.^{2,3},
Тайдаков И.В.², Белоусов Ю.А.^{1,2}**

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

²Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

³Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,
факультет Химии, Москва, Россия
anna.ivanova.chem@outlook.com

Получены комплексы состава $[\text{LnL}_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$, $[\text{LnL}_3(\text{TPPO})_2]$, $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Gd}, \text{Sm}$, $\text{Tb}_{0.94}\text{Eu}_{0.06}$, где в качестве лиганда L был выбран 4,4,4-трифтор-1-(фуран-2-ил) бутан-1,3-дион, так как энергия его триплетного уровня (20500 см^{-1}) близка к энергии резонансного уровня катионов Tb^{3+} (20400 см^{-1}). Все полученные образцы однофазны и изоструктурны, что доказано методами РФА, ИК-спектроскопии.

Были изучены люминесцентные и термометрические свойства смешаннометаллических комплексов $[\text{Tb}_{0.94}\text{Eu}_{0.06}\text{L}_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2]$ и $[\text{Tb}_{0.94}\text{Eu}_{0.06}\text{L}_3(\text{TPPO})_2]$. Показано, что в случае бис комплекса температурная чувствительность имеет рекордно широкий диапазон значений около $3 \text{ \%}/\text{K}$ от 180 до 320 K [1]. Добавление еще одной молекулы лиганда в координационную сферу комплекса (замена NO_3^- на L^-) приводит к значительному улучшению люминесцентных свойств комплекса, увеличение температурной чувствительности в 3,3 раза и сдвиг ее максимума в область более низких температур с 250 до 150 K. Также было доказано наличие СТ состояния в случае трис комплексов, вследствие чего константа переноса энергии k_{ET} проявляла необычное поведение, а кинетики затухания люминесценции описывались биэкспоненциальной зависимостью.

Полученные результаты позволяют создать новые высокоэффективные люминесцентные термометры, разработанные специально для сложных применений, включая криобиологию и микрофлюидику.

[1] *Ivanova A.A., Polikovskiy T. A., Gontcharenko V. E. et al. /Precision across temperatures: Eu/Tb luminescent thermometer with exceptionally high and stable sensitivity from 180 to 320 K // Sensors and Actuators, A: Physical. — 2024. — Vol. 379. — P. 115969.*

УПРАВЛЯЕМОЕ МОНО- И ДВОЙНОЕ ВНЕДРЕНИЕ СУЛЬФОНИЛАМИДНОГО ФРАГМЕНТА ПО СВЯЗИ Ni–S ДИТИОКАРБАМАТОВ НИКЕЛЯ(II)

Игнатов Е.В.^{1,2}, Байков С.В.¹

¹Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

²Институт химии и химико-фармацевтических технологий АлтГУ, Барнаул, Россия
evgeniy.ignatov2000@yandex.ru

Дитиокарбаматы никеля(II) представляют значительный интерес, поскольку находят широкое применение в материаловедении [1], а также в медицинской и аналитической химии [2]. Среди различных способов модификации дитиокарбаматов никеля(II) особое место занимает реакция внедрения электронодефицитных фрагментов по связи(-ям) Ni–S. Ранее было описано внедрение фрагмента NTs с использованием PhI=NTs в качестве источника сульфониламидного фрагмента [3]. Однако данная синтетическая процедура имеет ряд недостатков, например, образование иодбензола в качестве побочного продукта. Нами разработана атом-экономная методика управляемого внедрения одного или двух сульфониламидных фрагментов с использованием сульфонилизидов в качестве источников сульфониламидных фрагментов (рис. 1).

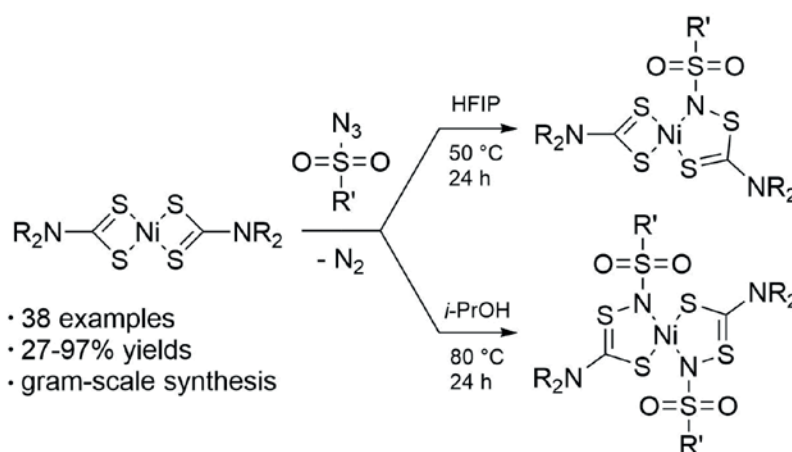


Рис. 1. Управляемое внедрение сульфониламидных фрагментов по связи(-ям) Ni–S

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда
грант 23-13-00033

[1] Sarker J.C., Hogarth G. Dithiocarbamate Complexes as Single Source Precursors to Nanoscale Binary, Ternary and Quaternary Metal Sulfides. *Chem. Rev.* 2021, 121, 6057–6123.

[2] Hogarth G. Metal-Dithiocarbamate Complexes: Chemistry and Biological Activity. *Mini-Rev. Med. Chem.* 2012, 12, 1202–1215.

[3] Hogarth G., Holman K.T., Pateman A., et al. Multiple Nitrene Insertions into Metal–Sulfur Bonds of Dithiocarbamate Complexes: Synthesis of Sulfido-Amido and Zwitterionic Tetraamido Complexes. *Dalton Trans.*, 2005, 16, 2688–2695.

СИНТЕЗ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ЦЕНТРОБЕЖНОЙ СВС-МЕТАЛЛУРГИИ И ФОРМИРОВАНИЕ НА ИХ ОСНОВЕ МЕТАЛЛОКОМПОЗИТОВ ОКСИДНОЕ ВОЛОКНО/ВЭС

Икорников Д.М.^{1*}, Сивакова А.О.¹, Санин В.Н.¹, Милейко С.Т.²

¹Лаб. «Жидкофазных СВС-процессов и литых материалов» ИСМАН, г. Черноголовка, МО.

²Лаборатория спектроскопии дефектных структур ИФТТ РАН, г. Черноголовка, МО.

* denis-ikornikov@yandex.ru

Для дальнейшего развития и создания нового поколения энергетических установок турбинного типа требуется создание материалов способных к длительной эксплуатации при температурах выше чем эксплуатируемые коммерческие сплавы на основе никеля (1100 °С).

Наиболее перспективными базовыми материалами для дальнейшего увеличения рабочих температур таких установок, являются использование металлов с более высокой температурой плавления (Мо и Nb), структурно упрочнённых дисперсионными выделениями на различной основе (силициды, интерметаллиды, карбиды). Это должно обеспечивать совокупность достижения нескольких важных характеристик: жаропрочность (сопротивление ползучести), трещиностойкость, сопротивление окислению (коррозии).

В последние годы было продемонстрировано, что одним из перспективных направлений развития материалов для высокотемпературной эксплуатации является тугоплавкие высокоэнтروпийные сплавы (ТВЭС) (Refractory high-entropy alloys (RHEAs) [1] так, как они формируются преимущественно из тугоплавких элементов (Nb, Mo, W, Ti, Zr, Cr, V и др.). Вследствие высокой температуры плавления составляющих элементов ТВЭС проявляют высокие прочностные характеристики при повышенных температурах. Однако, температуры плавления составляющих элементов ТВЭС относительно высоки и сильно отличаются друг от друга, что создает множество технологических проблем их получения. Общими недостатками существующих методов получения ТВЭС являются необходимость использования чистых исходных металлов, высокая энергоёмкость процессов и очень низкая производительность, способная удовлетворить только на стадии научных исследований.

В рамках настоящего доклада будут представлены первые результаты исследований направленных на решение 2х задач: (1) Синтезировать литые ТВЭС на основе системы Мо-Nb-Ta легированных металлами (Cr, V, Zr, Hf, Ti, Dy) методами СВС-металлургии из оксидного сырья и (2) Исследовать возможность формирования металлокомпозитов и совместимость оксидного волокна и высокоэнтропийной матрицы из синтезированных сплавов для получения нового класса металлокомпозитов способных к длительной эксплуатации, в условиях воздействия высокой температуры (1200 °С и более).

**Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-13-00065,
<https://rscf.ru/project/24-13-00065/>**

[1] O.N. Senkov, D.B. Miracle, K.J. Chaput, J.-P. Couzinie. Development and exploration of refractory high entropy alloys—a review, J. Mater. Res. 33 (19) (2018) 3092–3128.

РАЗРАБОТКА И ОПТИМИЗАЦИЯ БАРЬЕРНОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ Al_2O_3 - TiO_2 ДЛЯ СОХРАНЕНИЯ СЕРЕБРЯНЫХ ИЗДЕЛИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОЛОГИИ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ

Исубгаджиев Ш.М.^{1,2*}, Амашаев Р.Р.¹, Абдулагатов И.М.¹

¹ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет»

²ООО «Технологии АСО покрытий»

* *isubgadjiev2001@mail.ru*

Серебряные изделия в процессе длительного хранения подвергаются воздействию негативных факторов окружающей среды, что приводит к развитию коррозионных процессов на их поверхности. Поверхностные окислительно-восстановительные процессы вызывают изменения внешнего вида и утрату первоначальной привлекательности изделий. Одним из эффективных подходов к предотвращению коррозии является применение тонкопленочных покрытий на основе оксидов металлов, которые обладают отличными барьерными и защитными свойствами.

В данной работе в качестве защитных покрытий на серебряных изделиях использовались нанопленки на основе смеси оксида алюминия (Al_2O_3) и диоксида титана (TiO_2), полученные методом атомно-слоевого осаждения (АСО). Технологический процесс формирования покрытий методом АСО был оптимизирован, что позволило получить практически невидимые пленки, которые не изменяют внешний вид изделий и сохраняют их эстетические качества.

Также полученные пленки Al_2O_3 - TiO_2 разных толщин на поверхности образцов из серебра в сравнении с образцами серебра без покрытий были испытаны на устойчивость в агрессивной среде на основе раствора серы в толуоле (рисунок 1).



Рис. 1. Результаты выдержки серебряных жетонов с защитным покрытием и без защитного покрытия в агрессивной среде: (а) до погружения в раствор серы, (б) после выдержки в растворе серы.

Результаты исследований продемонстрировали высокую устойчивость пленок Al_2O_3 - TiO_2 на поверхности серебряных изделий (Ag 99.99%) к раствору серы после выдержки в течение 14 часов. Первые признаки появления характерных точечных пятен на поверхности покрытых образцов серебра наблюдались лишь после 5 ч выдержки. После 6 часов выдержки покрытых изделий, наблюдалось существенное увеличение площади характерного темного слоя сульфида серебра, тогда как на образцах без защитного покрытия, потемнение происходило уже через 30 секунд погружения в раствор серы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям, (проект 303623), а также в рамках Госзадания (FZNZ-2020-0002).

СТРОЕНИЕ, ПОЛИМОРФИЗМ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ КАЛИЕВЫХ СОЛЕЙ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Калле П., Беззубов С.И., Чураков А.В.

*Лаборатория Кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН
kalle@igic.ras.ru*

Многие соли жирных кислот, в частности калиевые, имеют большое значение в промышленности и биохимических процессах. Тем не менее, данные о твердофазном строении этих простых соединений зачастую отсутствуют или являются противоречивыми. Лишь недавно нами были установлены кристаллические структуры и исследовано термическое поведение ацетата и сорбата калия [1, 2]. В продолжение этой работы изучена кристаллохимия калиевых солей насыщенных жирных кислот с длиной цепи от C3 до C6. Проведены разнотемпературные дифракционные эксперименты для монокристаллов и порошков солей, в ходе которых были обнаружены структурные фазовые переходы и установлены кристаллические структуры температурных полиморфов солей. Показано, что с увеличением длины цепи уменьшается количество фазовых переходов, связанных с вращением алкильного фрагмента. Для изучения влияния катиона на полиморфизм солей были исследованы ацетаты натрия и рубидия. Для ацетата натрия было обнаружено четыре полиморфа, стабильных при комнатной температуре. По-видимому, один из них является более выгодным термодинамически, так как образуется при медленном остывании расплава, а остальные кристаллизуются в смеси при быстром охлаждении водного раствора или расплава. Ацетат рубидия оказался наиболее гигроскопичным в сравнении с калиевой и натриевой солью, однако при комнатной температуре гидратов найдено не было. У ацетата натрия обнаружен один низкотемпературный фазовый переход ($T = 255$ K), а у ацетата рубидия – один высокотемпературный ($T = 498$ K). Ацетат калия как промежуточный член ряда, имеет как низко- так и высокотемпературный фазовые переходы.

Таким образом, в данной работе проведено комплексное исследование ряда солей жирных кислот. С помощью рентгеноструктурного анализа и рентгенографии порошка при разных температурах были установлены кристаллические структуры полиморфов и изучены фазовые переходы солей. Полученные фундаментальные сведения и закономерности могут быть использованы для изучения иных систем с алкильными цепочками разной длины, таких как самособирающиеся монослои на основе алкантиолов или алканоаты других металлов.

[1] P. Kalle, S. I. Bezzubov, L. G. Kuz'mina, A. V. Churakov, Cryst. Growth Des. 2024, 24, 21, 9173–9181

[2] P. Kalle, S. I. Bezzubov, E. V. Latipov, A. V. Churakov, Inorg. Chem. 2025, 64, 4, 2146–2153

ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

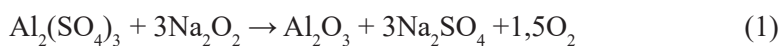
Кара А.В., Фидинчик Е.Ю.

ФГБНУ «НИИ «Реактивэлектрон», г. Донецк, РФ
annushka_kara@mail.ru

На сегодняшний день существует множество различных методов получения сложных оксидов со структурой шпинели. В промышленных масштабах, шпинели получают керамическим методом, однако из-за большой длительности и энергоёмкости синтеза, в настоящий момент, рассматриваются альтернативные методы получения шпинелей, такие как: золь-гель, криохимический, гидротермальный методы, а также синтез с использованием микроволнового нагрева, метод соосаждения и самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Самораспространяющийся высокотемпературный синтез является простым, быстрым и экономически эффективным методом синтеза за счет использования тепла экзотермической твердофазной реакции для поддержания самой реакции. В качестве прекурсоров, при синтезе шпинелей, обычно используют соли металлов (цитраты, нитраты, ацетаты и т.д.), или оксиды [1].

Цель работы - получение сложных оксидов со структурой шпинели методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в тройных сульфатно-пероксидных системах типа $\text{MeSO}_4\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Na}_2\text{O}_2$ (где Me - Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}).

Схему образования шпинелей методом СВС можно представить следующими химическими реакциями:



Начало взаимодействия в системах $\text{MeSO}_4\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Na}_2\text{O}_2$ фиксируется на кривой ДТА при 250-260 °С в виде сильного экзотермического эффекта, который сопровождается резкой потерей массы, обусловленной выделением пероксидного кислорода. Независимо друг от друга сульфаты начинают реагировать с пероксидным соединением натрия при стандартной для них температуре 250 °С, что позволяет сделать вывод об отсутствии влияния солей в системах одна на другую.

Фазовый состав полученных в результате СВС продуктов, определяли с помощью рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре HAOYUAN DX-27 MINI (Cu-Kα излучение 1,54056 Å) с шагом сканирования 0,02°, в интервале значений θ от 10° до 60° (ИОНХ РАН, г. Москва). Во всех продуктах присутствуют пики шпинели MeAl_2O_4 .

Исследование микроструктуры полученных шпинелей проводили на растровом электронном сканирующем микроскопе TESCAN AMBER GMH (ИОНХ РАН, г. Москва). Полученные микрофотографии свидетельствуют об образовании наноразмерных частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки в рамках государственного задания ФГБНУ «НИИ «Реактивэлектрон»

[1] Радищевская, Н.И., Назарова, А.Ю., Львов, О.В., Казацкий, Н.Г. Синтез неорганических кобальтсодержащих пигментов шпинельного типа методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – Москва, 2020. - №2. – С. 21-28.

МНОГООБРАЗИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИТРАТОВ И ПЕРХЛОРАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С АМИДАМИ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

**Караваяев И.А.¹, Савинкина Е.В.¹, Малушко Е.Б.¹, Полухин М.С.¹,
Родригес Рикардо П.А.¹, Пастухова Ж.Ю.¹, Брук Л.Г.¹, Фомичев В.В.¹,
Бузанов Г.А.², Кубасов А.С.², Григорьев М.С.³, Ретивов В.М.⁴**

¹МИРЭА–Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

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

³Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва, Россия

⁴Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт», Москва, Россия
mister.karavaev@inbox.ru

Координационные соединения переходных и редкоземельных элементов находят широкое применение в современной прикладной химии, а также прикладном материаловедении поскольку могут быть использованы в качестве компонентов катализаторов в органическом и нефтехимическом синтезе, в технологии получения новых люминесцентных и магнитных материалов, наночастиц оксидов, оксосульфидов, оксогалогенидов и различных других соединений, сочетающих в себе ряд уникальных физико-химических свойств.

В настоящей работе представлен подбор оптимальных условий синтеза, выделения и идентификации координационных соединений на основе нитратов и перхлоратов некоторых переходных элементов (кобальта, никеля, ванадия и серебра), а также редкоземельных элементов с различными амидными лигандами, такими как формамид, карбамид, ацетамид, метилкарбамид, 1,3-диметилкарбамид, N,N-диметилформамид, N,N-диметилацетамид.

Фазовый и химический состав, а также кристаллическое и молекулярное строение выделенных продуктов осуществляли совокупностью методов анализа, а именно, элементный анализ, комплексонометрическое титрование, ICP-MS, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, ESI-масс-спектрометрия, рентгеноструктурный анализ, термический анализ (термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия).

В результате работы было получено около 130 новых ранее не описанных координационных соединений, которые служили прекурсорами при синтезе наночастиц оксидов либо оксохлоридов соответствующих элементов. Было показано влияние природы лиганда на температуру формирования конечных фаз, а также на процесс термодеструкции. Полученные в результате термического разложения наночастицы были охарактеризованы такими методами как рентгенофазовый анализ, SAXS, просвечивающая электронная микроскопия. Была показана возможность применения некоторых наночастиц оксидов в качестве катализаторов реакции эпоксидирования аллилового спирта в глицидол, а самих координационных соединений в качестве компонентов при синтезе тонкопленочных электретных материалов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00576)

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ТВЕРДЫХ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСАХ РОДИЯ(III) И ИРИДИЯ(III)

Киселева М.А., Беззубов С.И.

*Лаборатория Кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН
makiseleva@igic.ras.ru*

Тщательный подход к разработке циклометаллированных комплексов иридия(III) на молекулярном уровне позволил создать эффективные эмиттеры в видимой области спектра, в то время как люминофоры в синей и красной областях на их основе до сих пор не демонстрируют приемлемых значений эффективности. Для аналогичных комплексов родия(III) лишь недавно было получено соединение, продемонстрировавшее коммерчески значимую эффективность эмиссии в светодиоде. В последнее время становится очевидно, что именно отсутствие корреляций между оптическими характеристиками соединений и особенностями их кристаллической упаковки не позволяет достичь желаемых люминесцентных свойств, поскольку в оптоэлектронных и фотовольтаических устройствах такие комплексы находятся в твердом (агрегированном) состоянии, а основное изучение соединений происходит в растворе.

Для изучения влияния слабых межмолекулярных (π -стэкинг, галоген–галогеновые, C–H $\cdots$ π) взаимодействий на оптические свойства комплексов иридия(III) и родия(III) были синтезированы 4 серии разнолигандных комплексов родия(III) и иридия(III): первая пара с 2-фенилпиридином (ppy) в качестве модельного C^N-лиганда и различными ароматическими β -дикетонами и вторая с незамещенными или галогензамещенными 2-арилбензимидазолами (C^N-лиганды) и ацетилацетоном. При помощи электронной спектроскопии поглощения установлена зависимость положения длинноволновых полос в спектрах комплексов от металла и β -дикетонатного лиганда. Кроме того, обнаружен первый пример циклометаллированного комплекса родия(III), обладающего эмиссией, вызванной агрегацией. Выявлена ключевая роль π -стэкинга в образовании эмиссионного лиганд-центрированного состояния для фенилпиридиновых комплексов.

В рамках изучения второй пары серий комплексов родия(III) и иридия(III) было установлено, что введение галогеновых заместителей в *пара*-положение относительно металлизированного атома углерода не приводит к кардинальному изменению кристаллических упаковок комплексов или люминесцентного поведения. Основным структурообразующим взаимодействием в комплексах обоих металлов является π -стэкинг между бензольными кольцами бензимидазольного фрагмента. Данная упаковка приводит к проявлению эмиссии для комплексов иридия(III), при этом, по всей видимости, тушит люминесценцию в циклометаллированных соединениях родия(III). Однако для комплекса родия(III) с незамещенным 2-арилбензимидазолом было получено 2 полиморфа: нелюминесцирующая фаза, в упаковке которой молекулы связаны посредством π -стэкинга, и модификация, образованная при помощи C–H $\cdots$ π взаимодействий, демонстрирующая эмиссию в твердом состоянии.

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ НАНОДИСПЕРСНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОВЗРЫВА ПРОВОДНИКА

Киселевич А.Г.^{1,2}, Соснов Е.А.¹

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия

²АО «НИИ «Феррит-Домен», Санкт-Петербург, Россия
anastasia.kiselevich@yandex.ru

Керамические подложки на основе оксида алюминия широко применяются при производстве интегральных микросхем, емкостных и резистивных систем и различных датчиков на их основе. При этом функциональные свойства изделий, созданных на базе керамических подложек, существенно зависят от размера зерна Al_2O_3 (и, соответственно, шероховатости используемой подложки). Поэтому использование для изготовления алюмооксидной керамики наноразмерного сырья может способствовать снижению зернистости керамики и повышению качества создаваемых на ее поверхности электронных компонентов. Одним из методов получения наноразмерного Al_2O_3 , пригодного для формирования керамики, является метод электровзрыва проводника (ЭВП) в кислородсодержащей атмосфере [1, 2].

Исследования осуществляли на нанодисперсном порошке (размер частиц 36–46 нм) γ -модификации Al_2O_3 , полученным по технологии ЭВП и содержащим до 10 % примеси металлического алюминия. Рентгенофазовый анализ показал наличие в материале двух фаз оксида алюминия: заявленной γ - Al_2O_3 и метастабильной θ - Al_2O_3 , устойчивой при нагреве вплоть до 1000 °С. Иных переходных форм [3] в составе материала не установлено.

При проведении дифференциальной сканирующей калориметрии (диапазон температур 25–1600 °С) подтверждено наличие в составе материала металлического алюминия – в кислородсодержащей среде последний при 595 °С начинает окисляться до Al_2O_3 [4], чего не наблюдается при прогреве в инертных средах. В области 1300 °С независимо от условий проведения ДСК наблюдается фазовый переход γ - и θ - Al_2O_3 в форму корунда (α - Al_2O_3).

[1] Лебедев С.В. О механизме электрического взрыва металла. // Теплофизика высоких температур 1980. – Т.18, № 2. – С.273-279.

[2] Лернер М.И., Сваровская Н.В., Псахье С.Г., Бакина О.В. Технология получения, характеристики и некоторые области применения электровзрывных нанопорошков металлов. // Российские нанотехнологии. 2009. Т.4, № 11-12. – С.56-68.

[3] Garbuz V.V., Petrova V.A., Silinskaya T.A., et al. Specific surface area, crystallite size and thermokinetic of oxide formation $\gamma \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 nano powders at 570–1470 K // Поверхность. вып. 12 (27). Киев, 2020. С.146-152.

[4] Назаренко О.Б., Амелькович Ю.А., Сечин А.И., Назаренко С.Ю. Исследование термической устойчивости нанопорошков алюминия и железа. // Вестник науки Сибири. 2013. № 3 (9). – С.28-33.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЛОЗО-БОРАТНЫХ АНИОНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Клюкин И.Н., Колбунова А.В., Жижин К.Ю.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, Москва Ленинский проспект д 31,
klukinil@igic.ras.ru

Кластерные анионы бора общего вида $[B_n H_{n-1}]^{2-}$ $n=6-12$ находят применение в различных областях, таких как медицина, катализ, энергетика. Одним из активно развивающихся направлений, является создание твердых электролитов на основе солей кластерных анионов бора. В связи с этим электрохимические свойства кластерных анионов бора, в частности окислительно-восстановительные потенциалы являются объектом активного исследования как практического, так и теоретического.

Целью данной работы являлось создание оптимального протокола для моделирования электрохимических свойств кластерных систем. В качестве целевых систем были исследованы производные общего вида $[B_n H_{n-1} X]^y$ ($n=10,12$; $X=H, NH_3, OH, SH$; $y=2-,1-$). В ходе работы было протестировано различные функционалы электронной плотности, а также метод связанных кластеров DLPNO-CCSDT. Все расчеты проводились с учетом сольватационных эффектов. В качестве растворителей использовались CH_2Cl_2 , CH_3CN , H_2O . Было показано, что производные додекаборатного аниона обладают более высоким значением электрохимического потенциала, по сравнению с аналогичными производными кллозо-декаборатного аниона. Гидроксипроизводные обладали наименьшим значением электрохимического потенциала, и таким образом, проявляют наибольшую склонность к окислению среди всех рассмотренных производных. Аммонийные производные обладают наиболее высоким значением электрохимического потенциала среди всех рассмотренных производных.

Для полученных радикалов $[B_n H_{n-1} X]^y$ ($y=1-,0$) было проанализировано строение молекулярных орбиталей, спиновой плотности, характер экзо-полиэдрических связей B-X.

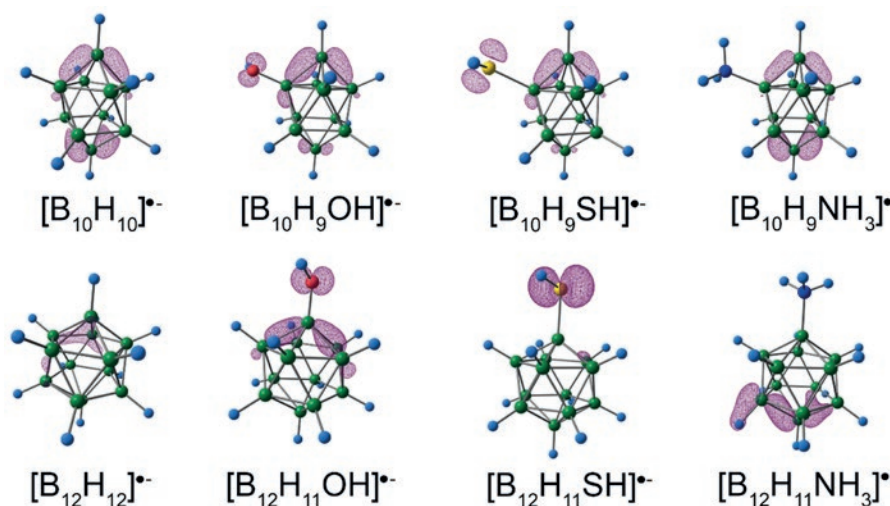


Рис. 1. Распределение спиновой плотности в $[B_n H_{n-1} X]^y$.
Значение изоповерхности равнялось 0.012.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ 25-23-00530.

ОКТАГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫЕ ФТАЛОЦИАНИНЫ КОБАЛЬТА И ЦИНКА: СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА

Клямер Д.Д.¹, Камдина Т.А.^{1,2}, Сухих А.С.¹

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

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

klyamerdarya@yandex.ru

Среди металлоорганических полупроводников фталоцианины металлов (MPc) представляют особый интерес из-за высокой термической и химической стабильности в сочетании с их уникальными электрофизическими свойствами [1]. Путем изменения молекулярной структуры комплексов можно получать фталоцианины с различными свойствами. Галогензамещенные фталоцианины металлов (MPcHal_n), благодаря электроноакцепторным заместителям в макроцикле, обладают высоким сенсорным откликом на аммиак, сероводород, оксиды азота в интервале концентраций от 1 ppb до 1000 ppm [2].

В данной работе синтезированы октахлорзамещенные фталоцианины MPcCl₈ (Hal = F, Cl; M = Co, Zn) путем кипячения исходных фталонитрилов и солей металлов в 1-хлорнафталине, выращены монокристаллы комплексов и определены их кристаллические структуры. Были исследованы структурные особенности и спектральные характеристики комплексов, получены пленки MPcCl_n методом физического осаждения из газовой фазы, а также при помощи центрифугирования растворов соединений в тетрагидрофуране. Изучены структурные особенности полученных пленок октахлорзамещенных фталоцианинов металлов, исследован сенсорный отклик на низкие концентрации сероводорода, аммиака и оксида азота.

Проведен сравнительный анализ полученных данных с результатами исследования характеристик слоев аналогичных октафторзамещенных фталоцианинов кобальта и цинка, показано, что хлорзамещенные комплексы проявляют больший сенсорный отклик по отношению к H₂S, NH₃ и NO₂ по сравнению с фторзамещенными аналогами. Также было исследовано влияние способа получения пленок MPcCl_n на их электрофизические и сенсорные свойства. По результатам исследования продемонстрировано, что слои некоторых производных хлорзамещенных фталоцианинов кобальта и цинка обладают обратимостью при комнатной температуре, хорошей чувствительностью, низкими пределами обнаружения аналитов (<1 ppm), малыми временами отклика и релаксации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант-24-73-10058

[1] Cranston R.R., Lessard B.H. Metal phthalocyanines: thin-film formation, microstructure, and physical properties. RSC Adv., 2021, 11, 21716-21737.

[1] Klyamer D., Bonegardt D., Basova T. Fluoro-substituted metal phthalocyanines for active layers of chemical sensors. Chemosensors, 2021, 9(6), 133

СТРОЕНИЕ И НЕЙРОПРОТЕКТОРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ I И II ГРУППЫ С 4-Н-ПИРАНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Козин С.В.^{1,2}, Кравцов А.А.^{1,2}, Киндоп К.В.¹, Козлова Е.А.¹

¹ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

²ФГБУН Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

kozinsv85@mail.ru

В работе методом рентгеноструктурного анализа изучена структура комената лития, комената и хелидоната магния, комената кальция.

Коменат лития $[\text{Li}(\text{HCom})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ представляет собой гидратный комплекс с четырьмя молекулами воды, причём три молекулы воды дополняют первое координационное окружение катиона Li^+ при его координации через бидентатный фрагмент коеновой кислоты, а ещё 1 молекула связана также короткими межмолекулярными контактами и начинает формировать вторую координационную сферу катиона Li^+ . Ион Li^+ находится в пятикоординированном кислородном окружении, образованном внутрисферно координированными молекулами воды, а также атомами гидроксильной и карбонильной групп лиганда. Соединение кристаллизуется в хиральной (нецетросимметричной) пространственной группе симметрии ромбической системы $\text{Pna}21$ в виде гидрата [1]. Комплексное соединение – коменат магния $[\text{Mg}(\text{HCom})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется с восемью молекулами воды, причём шесть молекул являются гидратной оболочкой катиона Mg^{2+} , а ещё 2 молекулы связывают аквакацион $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ с ионизированными молекулами лиганда межмолекулярными водородными связями.

В молекуле комената кальция $[\text{Ca}(\text{Com})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ лиганд ионизирован по карбоксильной группе и представляет собой моноанион остатка коеновой кислоты. Катион Ca^{2+} имеет координационное число равное 8. Внутрисферное координационное окружение металла образовано восемью атомами кислорода, четыре из которых приходятся на молекулы воды, а остальные четыре атомами кислорода гидроксильной и карбонильной групп приходятся на два лиганда.

В комплексном соединении хелидоната магния $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3 \cdot (\text{Chel})_2(\text{HChel})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ кристаллографически независимая область содержит два катиона $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, анионы Chel^{2-} и HChel^- , а также три внешнесферные молекулы воды. В структуре все молекулы воды (как внутри-, так и внешнесферные) выступают как доноры двух водородных связей либо по отношению к другим молекулам H_2O , либо к атомам кислорода органических анионов.

Все изученные в работе комплексные соединения снижали уровень гибели нейронов мозжечка на моделях клеточной ишемии- глутаматной токсичности и кислородо-глюкозной депривации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ/КНФ № 24-23-20060

«Комплексы магния с 4-Н-пирановыми кислотами: синтез, исследование структуры и устойчивости, нейропротекторные свойства».

[1] Kozin S, Kravtsov A, Ivashchenko L. et al. Structure and Neuroprotector Properties of a Complex Compound of Lithium with Comenic Acid. Int J Mol Sci. 2023 Dec 24;25(1):286. doi: 10.3390/ijms25010286.

СЛОИСТЫЙ ОКСОГИДРОКСОГЛИЦИНАТ ЕВРОПИЯ КАК ПРЕДСТАВИТЕЛЬ КЛАССА АНИОНООБМЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Козлова А.А., Теплоногова М.А.

*Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН
aanfisa.kozlova@yandex.ru*

Слоистые гидроксиды РЗЭ – хорошо изученные представители класса анионообменных материалов. Способность к анионному обмену позволяет функционализировать слоистые гидроксиды РЗЭ различными органическими анионами. Недавно в нашей лаборатории в результате взаимодействия оксидов РЗЭ с растворами глицина были получены слоистые оксогидроксиоглицинаты РЗЭ, кристаллическая структура которых сходна со структурой слоистых гидроксидов РЗЭ. Сходство кристаллических структур позволяет предположить способность к анионному обмену слоистых оксогидроксиоглицинатов РЗЭ, что открывает новые возможности их функционализации.

Целью работы стало изучение анионообменных свойств новых слоистых оксогидроксиоглицинатов РЗЭ.

Синтез слоистых оксогидроксиоглицинатов осуществляли в ходе обработки оксидов РЗЭ в 0,2 М водных растворах глицина при 60-120 °С в течение 24 ч. Анионный обмен между полученным слоистым оксогидроксиоглицином европия и водными растворами бутан-, гексан-, октан-, декансульфонатов натрия, додецилсульфата натрия проводили при перемешивании при комнатной температуре.

Согласно результатам рентгеновской дифракции, межплоскостное расстояние в продуктах анионного обмена с октансульфонатом, декансульфонатом и додецилсульфатом натрия, больше межплоскостного расстояния в исходном оксогидроксиоглицине, что указывает на успешность анионного обмена. Толщина частиц продукта анионного обмена с додецилсульфатом увеличилась по сравнению с толщиной частиц исходного слоистого оксогидроксиоглицина европия (рис. 1), что косвенно свидетельствует об увеличении межслоевого расстояния. ИК-спектр подтверждает наличие додецилсульфата в структуре продукта анионного обмена с додецилсульфатом натрия. Таким образом, установлено, что новые слоистые оксогидроксиоглицинаты европия способны к анионному обмену с длинноцепочечными алкансульфонатами и алкансульфатами.

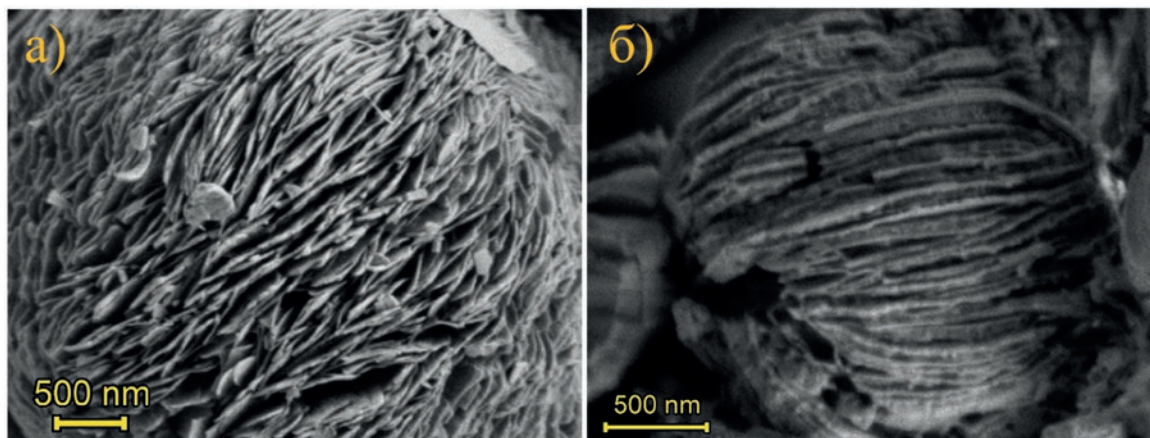


Рис. 1. РЭМ-изображения слоистого оксогидроглицината европия
а) до и б) после анионного обмена с додецилсульфатом натрия.

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБОКСОНИЕВЫХ ИОНОВ НА ОСНОВЕ КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТА $[B_{12}H_{12}]^{2-}$

Колбунова А.В.^{1,2}, Ключкин И.Н.¹, Жижин К.Ю.¹

¹Лаборатория химии бора и гидридов, ИОНХ РАН, Москва

²Физтех-школа электроники, фотоники и молекулярной физики, МФТИ, МО, Долгопрудный
zdimchi391@mail.ru

Производные кластерных соединений бора (высших *клозо*-боратов, карборанов, металаборанов) являются перспективными молекулярными платформами, на основе которых возможно создание веществ для медицинских приложений, катализа; компонентов ионных жидкостей и др. По этой причине разработка новых методов функционализации кластерных соединений является одним из основных направлений в области химии бора. В данной работе были предложены подходы к синтезу карбоксониевых производных *клозо*-додекаборатного аниона. Производные $[1,2-B_{12}H_{10}O_2CR]^-$ могут быть получены посредством электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения (EINS) в $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ или *ипсо*-замещения в анионах $[B_{12}H_{11}OC(O)R]^{2-}$.

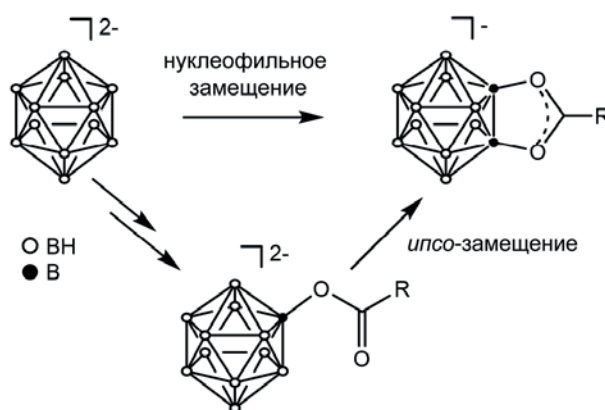


Схема 1. Синтез карбоксониевых производных аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$

Полученные продукты были охарактеризованы методами мультаядерной ЯМР-спектроскопии (1H , ^{11}B и ^{13}C), ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа.

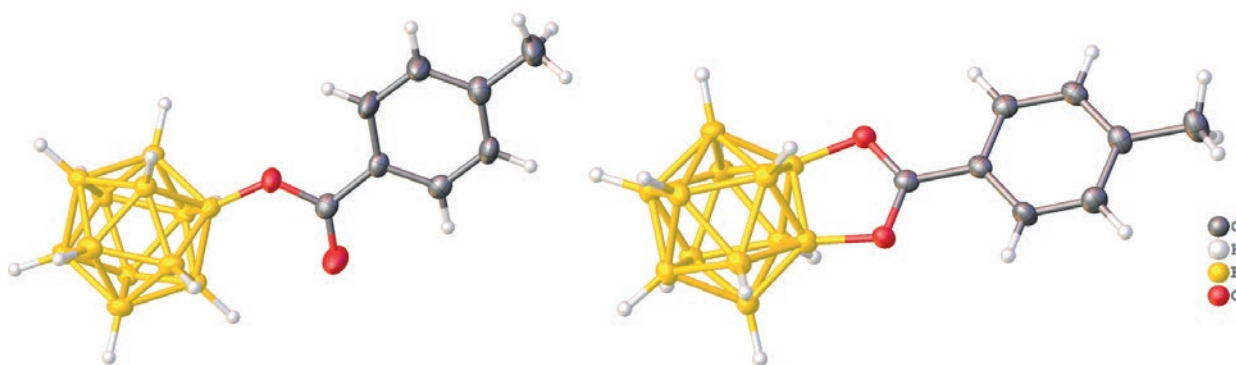


Рис.1. Строение анионов $[B_{12}H_{11}OC(O)C_6H_4CH_3]^{2-}$ и $[1,2-B_{12}H_{10}O_2CC_6H_4CH_3]^-$ по данным РСА

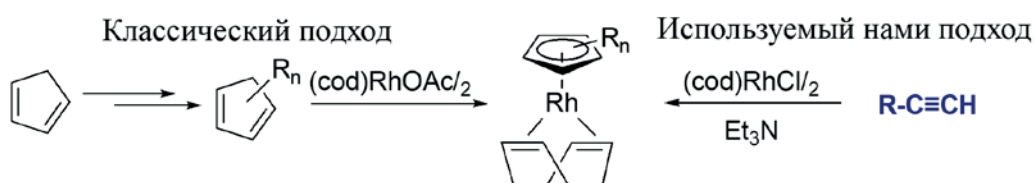
Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования
Российской Федерации в рамках государственного задания ИОНХ РАН

ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РОДИЯ, ПОСТРОЕННЫЕ ИЗ АЛКИНОВ

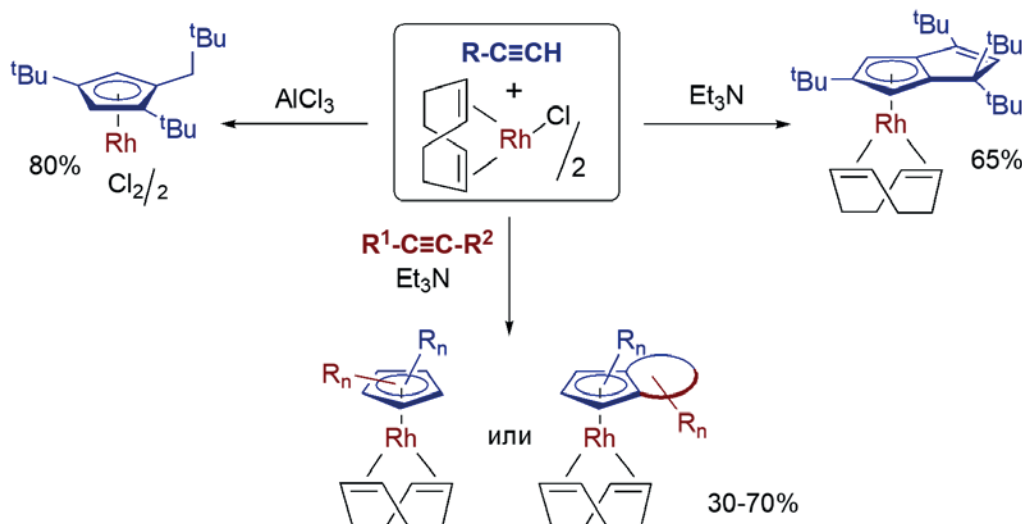
Колос А.В., Нелюбина Ю.В., Перекалин Д.С.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия
Kolos.Andreij@gmail.com

Циклопентадиенильные комплексы родия широко применяются в современном катализе [1]. Классический подход к получению таких комплексов заключается в многостадийном синтезе замещенного циклопентадиена и последующей его координации к металлу. Мы обнаружили, что для получения циклопентадиенильных комплексов можно успешно использовать циклизацию алкинов в координационной сфере родия. Такой подход позволяет в одну-две стадии получить комплексы недоступные с помощью стандартного подхода.



При использовании *трет*-бутилацетилена в зависимости от условий реакции может образовываться продукт, содержащий либо три, либо четыре молекулы алкина [2-3]. Если в реакцию ввести дополнительно интернальный алкин, то он так же может принять участие в циклизации и в зависимости от природы используемых ацетиленов образуются либо продукт тримеризации, либо бициклический продукт тетрамеризации.



Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 23-13-00345

[1] A. V. Kolos, D. S. Perekalin, *Mendeleev Commun.*, 2021, **31**, 1–7.

[2] A. V. Kolos, Y. V. Nelyubina, B. Sundararaju and D. S. Perekalin, *Organometallics*, 2021, **40**, 3712–3719.

[3] A. V. Kolos, Y. V. Nelyubina, E. S. Podyacheva and D. S. Perekalin, *Dalton Transactions*, 2023, **52**, 17005–17010.

СИНТЕЗ, ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОВАЛЕНТНЫХ КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА (I, II)

Коржова А.Н.¹, Глазунова Т.Ю.¹, Лесникова А.С.¹, Лермонтова Э.Х.²,
Гончаренко В.Е.^{4,5}, Фионов А.В.¹, Воробьева А.А.³

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

² Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, 119071, Москва, Россия

³ Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

⁴ Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

⁵ Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,
факультет Химии, Москва, Россия
aminakorzhova@yandex.ru

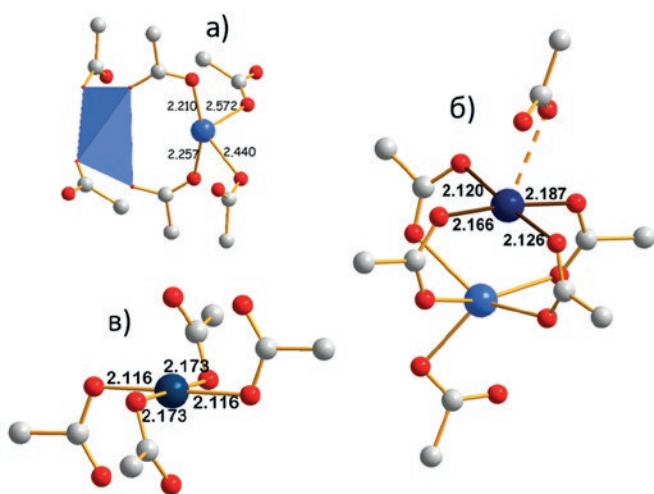


Рис. 1 Фрагменты кристаллических структур

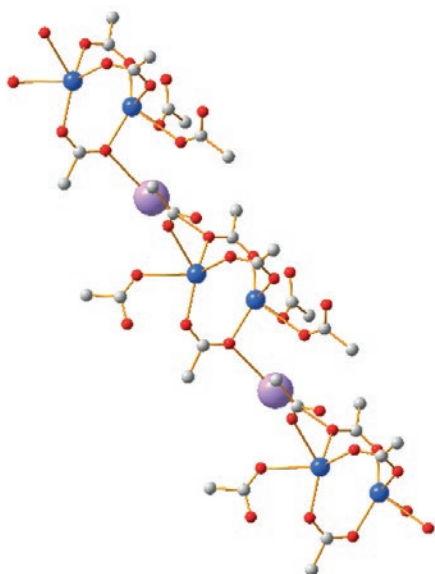


Рис. 2 Фрагмент кристаллической структуры
 $\text{CsAg}_3(\text{TFA})_4(\text{TFAH})_6$

В рамках данной работы получено 5 различных типов трифторацетатных комплексов серебра (I) и (II) различной размерности: $\text{CsAg}_3(\text{TFA})_4(\text{TFAH})_6$ (I), $\text{A}_3\text{Ag}_4(\text{TFA})_8(\text{H}_2\text{O})_x$ (II) (где $\text{A} = \text{K}$, $x = 1$; $\text{A} = \text{Cs}$, Rb , $x = 0$); $\text{K}_2\text{Ag}_3(\text{TFA})_6(\text{H}_2\text{O})(\text{TFAH})$ (III), $\text{Cs}_2\text{Ag}_3(\text{TFA})_6$ (IV) и $\text{K}_3\text{Ag}(\text{TFA})_5(\text{TFAH})(\text{H}_2\text{O})_2$ (V), $\text{CF}_3\text{COO} = \text{TFA}$. В полученных структурах различаются три основных типа структурных фрагментов серебра: “плоский фонарик” (а), “объемный фонарик” (б) и практически правильный “квадрат” (в).

В структурном фрагменте (а) могут содержаться только атомы серебра(I), связанные двумя трифторацетатными группами. В структурном фрагменте (б), как правило, сосуществуют атомы серебра(I) и (II), при этом различное координационное окружение позволяет локализовать атомы серебра по степеням окисления. В квадратном окружении может находиться исключительно серебро(II) (в).

В соединении I присутствует только серебро(I) в координационном окружении, которое можно отнести к (а), но в данном случае мостиковыми являются три трифторацетатные группы (рис. 2).

В результате взаимодействия Ag_2O_2 с трифторуксусной кислотой CF_3COOH при варьировании температуры, концентрации кислоты, соотношения реагентов и времени проведения синтеза были получены трифторацетатные комплексы серебра с различной концентрацией серебра(II), что достигается различными способами упаковки структурных единиц (II - V).

Строение изотипных соединений $\text{A}_3\text{Ag}_4(\text{TFA})_8(\text{H}_2\text{O})_x$ (II), в которых только один из 4 атомов серебра находится в степени окисления (II), можно описать как цепочечное, где чередуются плоские фонарики характерные для серебра(I) (а) и объемные фрагменты, составленные из атомов серебра(I) и (II) (б), соединенные трифторацетатными группами (рис. 3). ЭПР спектр трифторацетата серебра (I, I, I, II) указывает на

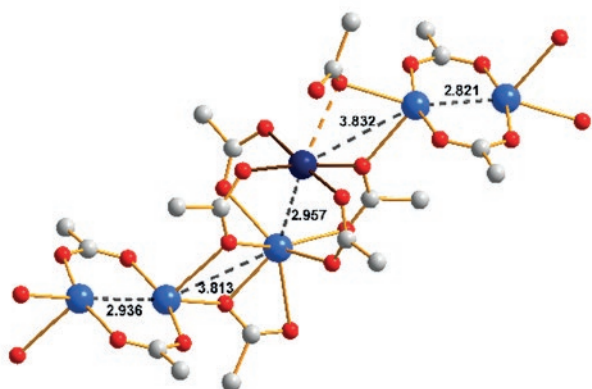


Рис. 3 Фрагмент кристаллической структуры $K_3Ag_4(TFA)_8(H_2O)$

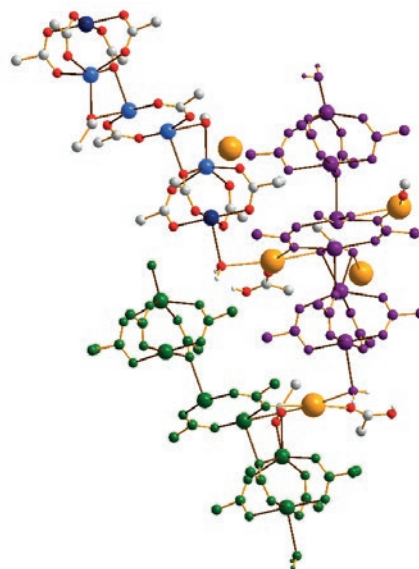


Рис. 4 Фрагмент кристаллической структуры $K_2Ag_3(TFA)_6(H_2O)(TFAH)$

анизотропию g -фактора, что характерно для соединений с цепочечной структурой. ($g_{||} = 2.310 \pm 0.005$ и $g_{\perp} = 2.060 \pm 0.005$). Для **II** (где $A = K, Cs$) были исследованы магнитные свойства путем измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости в диапазоне температур 2-300 К и полевой зависимости намагниченности. Был оценен магнитный момент $1.73 \mu_B$ на формульную единицу, сопоставимый с теоретическим значением для $Ag(II)$.

Кристаллическая структура **III**, как видно из рисунка 4, образована тримерами, задействованными в образовании бесконечных цепей в предыдущем соединении. Степень окисления серебра в данном случае можно описать как I, I, II.

Соединение состава **IV** так же характеризуется степенью окисления I, I, II; однако оно построено чередованием таких структурных фрагментов как “плоские фонари” и “квадраты”.

В кристаллической структуре **V** присутствуют только атомы серебра(II) в кислородном окружении, соответствующем типу (в) (рис. 6). Для **V** исследованы магнитные свойства путем измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости в диапазоне температур 2-300 К и полевой зависимости намагниченности, оценен магнитный момент $1.74 \mu_B$ на формульную единицу, сопоставимый с теоретическим значением для $Ag(II)$.

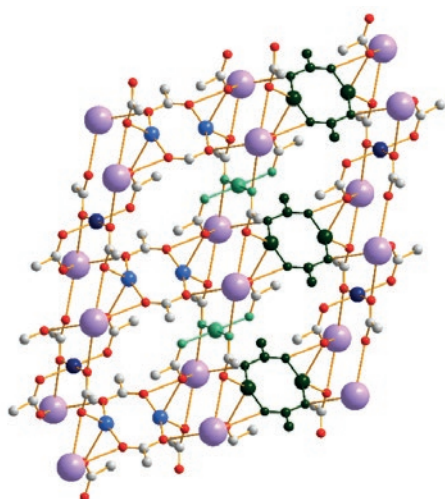


Рис. 5 Фрагмент кристаллической структуры $Cs_2Ag_3(TFA)_6$

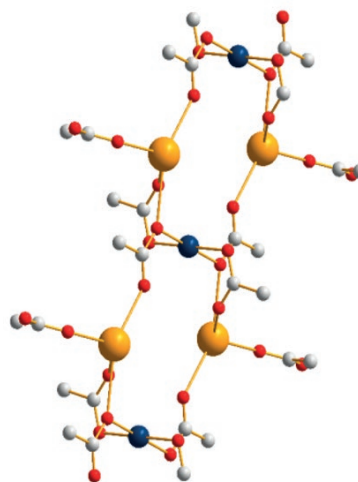


Рис. 6 Фрагмент кристаллической структуры $K_3Ag(TFA)_5(TFAH)(H_2O)_2$

ХИМИЧЕСКОЕ КОНСТРУИРОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ(II)

Кошенкова К.А., Луценко И.А.

Лаборатория новых антибактериальных координационных соединений ИОНХ РАН
ksenia-18.11.99@mail.ru

Благодаря уникальному химическому и структурному разнообразию координационные соединения на основе металлов играют важную роль в современной неорганической и бионеорганической химии. Одним из подходов к созданию металлосодержащих лекарственных препаратов является комбинация в одной молекуле нескольких фрагментов с предполагаемой биологической активностью. Данный путь направлен на создание препарата, который будет обладать мультитаргетным действием, т.е. одновременно воздействовать на разные мишени.

Цель данного исследования заключалась в разработке подходов к созданию карбоксилатных гетерометаллических комплексов меди(II) с олигопиридинами (1,10-фенантролин(phen), 4,4'-бипиридин (bpy), дипиридилэтилен (dpe)), определении структуры, изучении физико-химических свойств и биологической активности.

В результате различных синтетических вариаций были получены гетерометаллические комплексы различного состава и строения: 1. На основе биядерного цитратного комплекса $[\text{Cu}_2(\text{Hcitrate})_2(\text{phen})_2]$ (1) получена серия семиядерных $\{\text{Cu-Ln}\}$ соединений $[\text{Cu}_4\text{Ln}_3(\text{citrate})_4(\text{phen})_8]$, где Ln = Eu (2), Gd (3), Tb (4), Sm (5). 2. Введение в реакцию с ацетатами меди и серебра, лимонной кислоты и мостиковых N-доноров – bpy и dpe привело к сборке $\{\text{Cu-Ag}\}$ полимеров $[\{\text{Cu}_2(\text{citrate})_2(\text{H}_2\text{O})\}\{\text{Ag}(\text{bpy})_2\}]_n \cdot 18n\text{H}_2\text{O}$ (6) и $[\{\text{Cu}_2(\text{citrate})_2\}\{\text{Ag}(\text{dpe})_4\}]_n \cdot 13n\text{H}_2\text{O}$ (7). 3. В реакции «one pot» между ацетатом меди(II), пивалатом лития с пивалиновой кислотой (H piv) и phen получен полимерный восьмиядерный гетеролиптический комплекс $[\text{Cu}_6\text{Li}_2(\text{piv})_{10}(\text{OAc})_4(\text{phen})_2]_n$ (8); добавление в реакционную смесь 3-фуранкарбоновой (H fur) или м-хлорбензойной кислоты (H benz) приводит к образованию четырехядерных комплексов $[\text{Cu}_2\text{Li}_2(\text{L})_6(\text{phen})_2]$, где L = fur (9), benz (10).

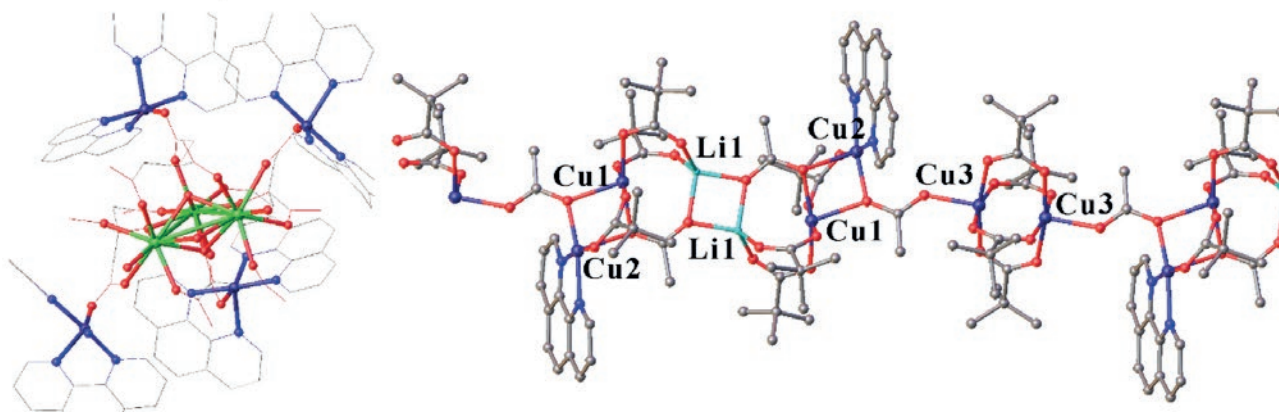


Рис. 1. Структура комплекса 2 (слева) и фрагмент полимерной цепи 8 (справа)

Полученные соединения были исследованы на антимикробную активность в отношении модельного непатогенного штамма *M. smegmatis*.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ БИС-ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III) МЕТОДАМИ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ

Краснов Л.В.¹, Татарин С.В.¹, Минин М.И.^{1,2}, Беззубов С.И.¹

¹Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН

²МГУ имени М. В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

lewa.krasnovs@gmail.com

Циклометаллированные комплексы иридия(III) являются эффективными фосфоресцирующими хромофорами, широко применяемыми в органических светодиодах (PhOLEDs), фотокатализе, биомедицине и оптоэлектронике. Однако их рациональный дизайн требует значительных затрат времени и ресурсов, поскольку существующие квантово-химические методы часто оказываются недостаточно точными и требуют больших вычислительных мощностей.

В данной работе разработаны методы машинного обучения для прогнозирования длины волны излучения ($\lambda_{\max}$) и квантового выхода фотолюминесценции (PLQY) бис-циклометаллированных комплексов иридия(III). Создана база данных IrLumDB, содержащая экспериментальные люминесцентные характеристики 1287 соединений. В качестве входных данных используются только SMILES лигандов, что упрощает предсказания.

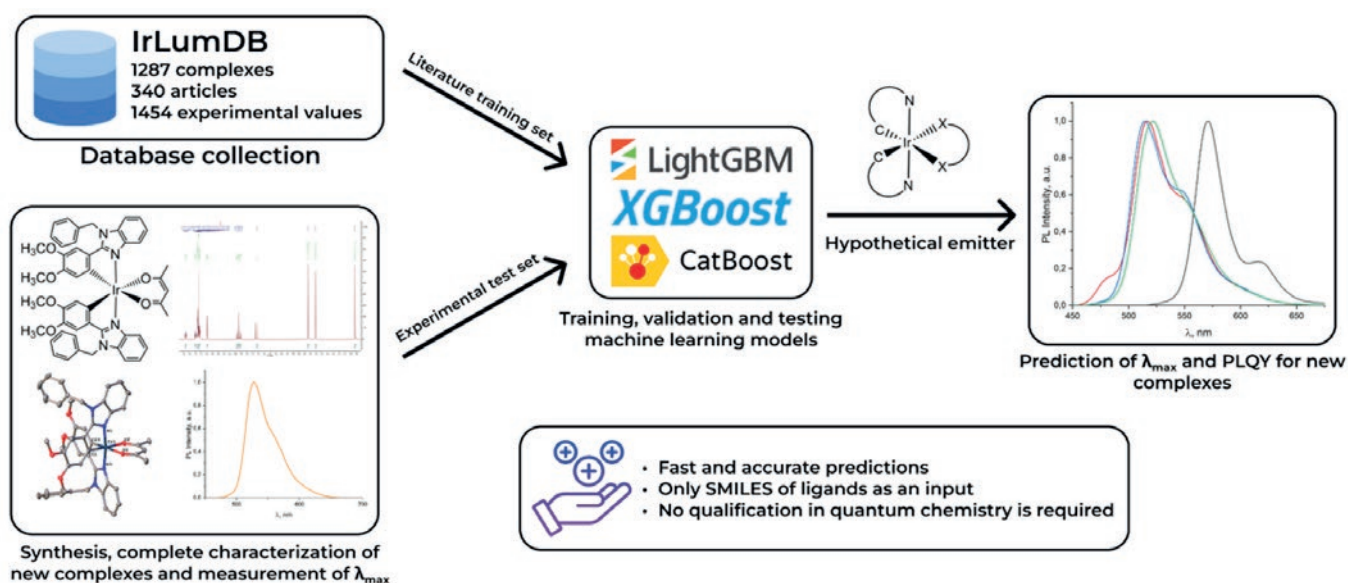


Рис. 1. Общая стратегия предсказания длины волны люминесценции и квантового выхода бис-циклометаллированных комплексов иридия(III).

Разработанные ML-модели позволяют: прогнозировать: $\lambda_{\max}$ с Mean absolute error (MAE) = 18.3 нм, PLQY с MAE = 0.129, а также классифицировать комплексы по их значению PLQY с точностью 72.4%.

Модели прошли успешную валидацию на экспериментальных данных для 33 новых комплексов, показав точность, сопоставимую с передовыми DFT-методами. Разработанный подход позволяет существенно сократить время на скрининг новых эмиттеров, автоматизировать процесс поиска перспективных соединений и повысить эффективность их дизайна.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 24-73-10232.

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НА СВОЙСТВА КОФЕЙНОЙ И ХЛОРОГЕНОВОЙ КИСЛОТ

Ксенофонтова Т.Д.^{1,2}, Барановская В.Б.^{1,2}

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

²НИТУ «МИСИС»

KsenofontovaT@bk.ru

Кофейная и хлорогеновая кислоты представляют собой природные органические соединения, обладающие выраженными антиоксидантными и хелатирующими свойствами, что делает их востребованными в биомедицине, фармацевтике и аналитической химии. Их способность к комплексообразованию с металлами существенно изменяет физико-химические характеристики, влияя на растворимость, спектральные свойства, антиоксидантную активность, биодоступность и термическую устойчивость [2]. Несмотря на известную способность этих кислот к координации металлов, детальные исследования изменений их свойств при образовании комплексов остаются актуальными. Изучение таких изменений позволит лучше понять механизмы их взаимодействия и расширить перспективы практического применения данных соединений.

В данной работе осуществлён синтез новых комплексов кофейной и хлорогеновой кислот с Ni и Co, проведена их характеристика с использованием методов УФ- и ИК-Фурье спектроскопии. Кроме того, исследована устойчивость полученных соединений при изменении уровня pH и воздействии температурных факторов, что позволяет оценить их стабильность и потенциальные области применения.

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

[1] *Santana-Gálvez J., Cisneros-Zevallos L., Jacobo-Velázquez D.A.* Chlorogenic Acid: Recent Advances on Its Dual Role as a Food Additive and a Nutraceutical against Metabolic Syndrome // *Molecules*. 2017. T. 22, № 3. С. 358.

[2] *Kalinowska M., Gryko K., Gołębiewska E., Świdorski G., Lewandowska H., Pruszyński M., Zawadzka M., Kozłowski M., Sienkiewicz-Gromiuk J., Lewandowski W.* Fe(III) and Cu(II) Complexes of Chlorogenic Acid: Spectroscopic, Thermal, Anti-/Pro-Oxidant, and Cytotoxic Studies // *Materials*. 2022. T. 15. С. 6832.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ Pt(II) И Pd(II) С КОФЕИНОМ

Лопашина Е.П., Рябинкин Р.А., Годзишевская А.А., Курасова М.Н.

*Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы
lizalopashinova@yandex.ru*

В настоящее время большое внимание уделяется новым комплексным соединениям на основе платиновых металлов и биологически активных лигандов, способных проявлять широкий спектр свойств, включающий в себя каталитическую и противоопухолевую активности [1]. В то же время кофеин является безопасным ксантиновым алкалоидом, позитивно влияющим на организм человека [2]. Однако, получение соединений на основе Pd(II) и Pt(II) с использованием кофеина (1,3,7-триметилксантин) ранее не были описаны.

В качестве исходных веществ для синтеза координационных соединений были использованы: кофеин, тетрахлороплатинат(II) калия и тетрахлоропалладат (II) калия. Мольное соотношение компонентов для синтеза составило 2:3. Кристаллический кофеин растворили в 50 %-ом этиловом спирте без нагревания при постоянном перемешивании. К полученному раствору добавлялись кристаллы соответствующих солей платиновых металлов. Полученный раствор выдерживали в течение часа при комнатной температуре на магнитной мешалке. Полное испарение растворителя из реакционной смеси фиксировалось через 5 дней (комнатная температура). В результате наблюдалось образование мелких кристаллов желтого цвета. Полученные кристаллы многократно обрабатывали водно-ацетоновой смесью и диэтиловым эфиром на фильтре Шотта для удаления непрореагировавших исходных веществ и избытка влаги. Выделенные комплексные соединения растворимы в этиловом спирте (96%), хлороформе, малорастворимы в воде и нерастворимы в диэтиловом эфире, четыреххлористом углероде и ацетоне.

В ИК-спектрах металлосодержащих образцов наблюдается смещение пика, соответствующего валентным колебаниям связей C=O (1707 и 1704 см⁻¹ по сравнению с 1692 см⁻¹ чистого кофеина), что позволяет предположить наличие взаимодействий между катионами металлов и карбонильной группой кофеина.

Результаты дифференциально-термического анализа синтезированных соединений свидетельствуют о разрушении структуры комплекса и полном удалении органической составляющей при 431 °C для Pt(II)- и при 460 °C для Pd(II)-содержащих соединений кофеина с образованием платиновой и палладиевой черни. Предполагаемая формула полученных соединений Me(Kf)₂ без содержания воды.

[1] Yousuf, I., Bashir, M., Arjmand, F., & Tabassum, S. (2021). Advancement of metal compounds as therapeutic and diagnostic metallodrugs: Current frontiers and future perspectives. *Coordination Chemistry Reviews*, 445, 214104.

[2] Ősz, B. E., Jitcă, G., Ștefănescu, R. E., Pușcaș, A., Tero-Vescan, A., & Vari, C. E. (2022). Caffeine and Its Antioxidant Properties-It Is All about Dose and Source. *International journal of molecular sciences*, 23(21), 13074

КОМПЛЕКСЫ ИНДИЯ(III) С ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

Майоров Н.С., Егоров П.А., Медведев А.Г., Приходченко П.В.

*Лаборатория пероксидных соединений и материалов на их основе
ИОНХ РАН, Москва
mayorov.n.s@gmail.com*

Координационные соединения с пероксидом водорода практически не представлены в современной литературе. Это связано с низкой основностью пероксида водорода вследствие взаимного ослабления координирующей способности соседними электроотрицательными атомами кислорода, из-за чего пероксид водорода является слабым лигандом и в равновесных условиях проигрывает конкуренцию большинству полярных растворителей, в том числе воде [1]. Вместе с тем известно, что комплексы металлов с пероксидом водорода являются интермедиатами в реакциях окисления различных органических соединений и некоторых биохимических процессах [2]. Недавно был предложен новый подход к получению комплексов пероксида водорода, заключающийся в использовании безводного пероксида водорода как лиганда, и как среды для проведения реакции [3]. Координация пероксида водорода к SnCl_4 была показана методом ^{17}O и ^{119}Sn ЯМР-спектроскопии, а добавление в систему 18-краун-6 позволило стабилизировать, выделить и структурно охарактеризовать комплексы $[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 18\text{-краун-6}$, $[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 18\text{-краун-6}$.

В данной работе нами был применен вышеописанный подход для получения комплексов индия(III) с пероксидом водорода. Из системы, полученной смешиванием хлорида индия, пероксида водорода 99.9 мас.% и 18-краун-6 выделен и структурно охарактеризован октаэдрический комплекс $[\text{mer-InCl}_3(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 18\text{-краун-6}$. Взаимодействие предварительно полученного кристаллического аддукта хлорида индия с 18-краун-6 $[\text{fac-InCl}_3(18\text{-краун-6})]$ с пероксидом водорода 99.9 мас.% приводит к образованию безводного комплекса $[\text{InCl}_2(18\text{-crown-6})]^+[\text{InCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)]^-$, в котором лиганд H_2O_2 координирован с анионом $[\text{InCl}_4]^-$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 25-13-68057)

[1] DiPasquale, A. G. Hydrogen Peroxide: A Poor Ligand to Gallium Tetraphenylporphyrin / A. G. DiPasquale, J. M. Mayer // J. Am. Chem. Soc., 2008, Vol. 130, I. 6. P. 1812-1813.

[2] Peroxides in Metal Complex Catalysis / Z. Ma [et al.] // Coord. Chem. Rev, 2021, Vol. 437 (15).

[3] Synergism of primary and secondary interactions in a crystalline hydrogen peroxide complex with tin / A. G. Medvedev [et. al] // Nat. Comm. 2024, 15, 5758.

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА КАРБОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ(II) И ПЛАТИНЫ(II) С N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Макаревич Ю.Е.^{1,2}, Якушев И.А.¹

¹Лаборатория Металлокомплексного катализа ИОНХ РАН

²Российский химикотехнологический университет
имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия
jul.mcr@yandex.ru

К настоящему времени удалось синтезировать и изучить некоторые катионноанионные комплексы платины(II) [1], причем в результате дальнейших исследований был выделен карбонатный комплекс тетрапиридин-платины (рис.1), полученный в результате окисления кислородом воздуха соответствующего формиатного прекурсора. Интерес к карбонатным комплексам платины и палладия обусловлен сообщениями в литературе о перспективных противораковых свойствах подобных соединений в сочетании с производными фенантролина [2].

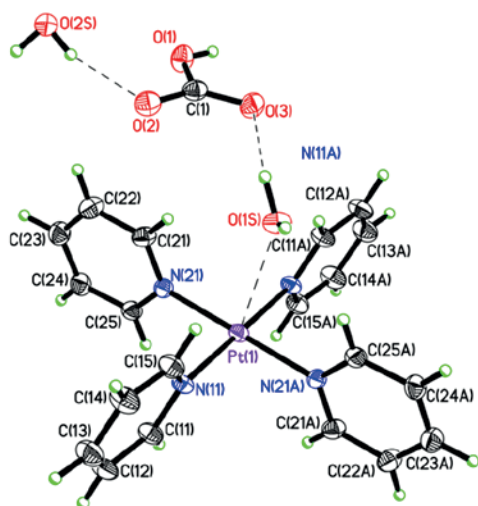


Рис. 1. Строение комплекса Pt(II)

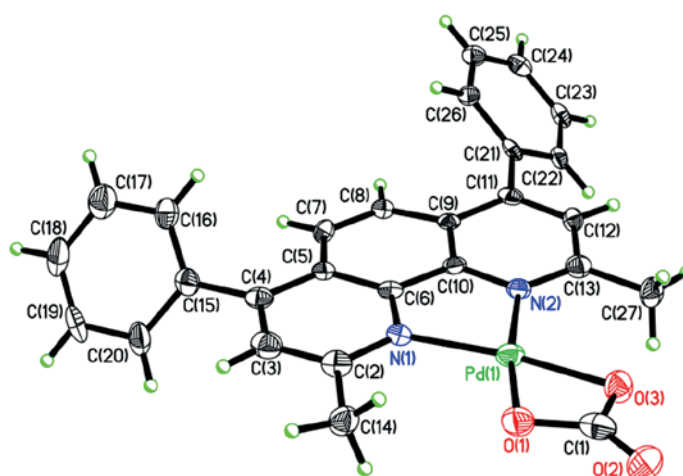


Рис. 2. Строение карбонатного комплекса Pd(II)

Основываясь на этих данных, было принято решение разработать серии аналогичных комплексов с различными производными фенантролина для изучения структуры, стабильности и потенциальной биологической активности. Первым был синтезирован палладиевый комплекс с 2,9диметил4,7дифенил1,10фенантролином (рис.2), который до этого был впервые обнаружен в результате аналогичному выше окислению формиата кислородом воздуха.

**Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России
в рамках государственного задания ИОНХ РАН.**

[1] Якушев И. А., Нестеренко М. Ю. и др. Коорд. Хим., 2023, Т. 49, стр. 5163

[2] Gao E., et al., Eur. J. Med. Chem., 2010, Vol. 45, P. 311–316.

МОНОЯДЕРНЫЙ КОМПЛЕКС ЦИНКА С ТЕТРАДЕНТАТНЫМ N_2O_2 -ДОНОРНЫМ ЛИГАНДОМ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ БИОВИЗУАЛИЗАЦИИ

Мамонтов К.М., Брага Е.В., Сидякин А.И., Гусев А.Н.

Институт биохимических технологий, экологии и фармации (структурное подразделение)
ФГАОУ ВО «КФУ им. В. И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым
pro100_keri4@mail.ru

Флуоресцентная микроскопия требует стабильных и эффективных люминесцентных красителей, особенно на основе биосовместимых соединений. В данной работе синтезирован и исследован новый люминесцирующий комплекс цинка с азометиновым «salen-like» лигандом, представляющим собой две молекулы 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она, «сшитые» молекулой пропан-1,3-диамина. Структура комплекса установлена методами элементного и термогравиметрического анализа, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Исследования показали, что соединение проявляет интенсивную фотолюминесценцию в синей области спектра и обладает высокой стабильностью в растворах. Тестирование на эпидермальных клетках *Allium* сера продемонстрировало эффективность окрашивания клеточных структур, что подтверждает его перспективность в биовизуализации. Комплекс может использоваться в флуоресцентной микроскопии благодаря своей высокой фотостабильности и биосовместимости.

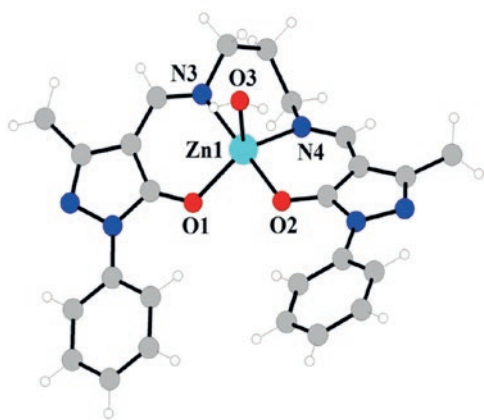


Рис. 1. Молекулярное строение комплекса установлено по данным РСА

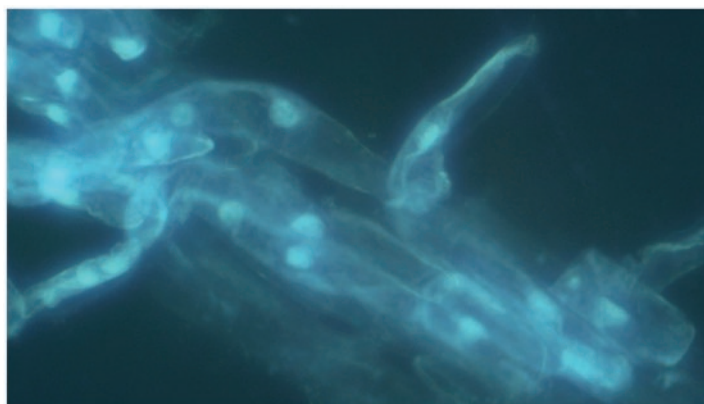


Рис. 2. Флуоресценция клеток *Allium* сера после окрашивания

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 25-23-00143 под руководством Браги Елены Владимировны

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ДИАМАГНИТНОГО РАЗБАВИТЕЛЯ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Co(II) С ДИАНИОНАМИ ЦИКЛОПРОПАН-1,1-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

**Матюхина А.К., Зорина-Тихонова Е.Н., Гоголева Н.В., Блинов Д.О.,
Васильев П.Н., Ефимов Н.Н., Кискин М.А., Еременко И.Л.**

*Лаборатория химии координационных полиядерных соединений, ИОНХ РАН
matyukhinaanya@gmail.com*

Молекулярные магнетики на основе координационных соединений имеют значительные перспективы для проектирования платформ квантовых вычислений и сверхплотного хранения информации, поскольку их спиновые центры окружены органическими лигандами, что предотвращает нежелательные колебательные эффекты, а обменное взаимодействие между парамагнитными центрами легко контролировать, варьируя расстояние между ними [1]. Одним из способов направленного контроля магнитного поведения является систематическое разбавление путем введения диамагнитного гетерометалла [2, 3].

В данной работе была синтезирована серия соединений с дианионами циклопропан-1,1-дикарбонической кислоты (H_2cpdc) и катионами диамагнитных гетерометаллов. В комплексах атомы Co(II) имеют псевдо-октаэдрический полиэдр, но природа «разбавителя» в различной степени сказывается на искажении полиэдра, что отражается на магнитных параметрах. Квантово-химические *ab initio* расчеты электронной структуры ионов Co^{2+} в полученных комплексах, подтвержденные экспериментальными данными, показали наличие зависимостей между строением соединений и механизмами медленной магнитной релаксации. В островных соединениях $[Co_{0.31}Zn_{0.69}(cpdc)_2(H_2O)_2][Co_{0.31}Zn_{0.69}(H_2O)_6] \cdot 2H_2O$ и $(NBu_4)_{0.5}[Co(cpdc)_2(H_2O)_2][LuK_{0.5}(H_2O)_{10}] \cdot 4H_2O$ все ионы Co^{2+} имеют легкоплоскостной тип анизотропии, и релаксация реализуется по комбинации механизмов Рамана и прямого. Напротив, для полимерных комплексов $\{[Co_3Rb_6(cpdc)_6(H_2O)_{12}] \cdot 6H_2O\}_n$ и $[CoCs_2(cpdc)_2(H_2O)_6]_n$ с легкоосевой анизотропией ионов Co^{2+} наблюдается значительный вклад релаксации Орбаха в общий механизм. В необычном по своему строению слоистом полимере $\{[CoCa_2(cpdc)_3] \cdot 3H_2O\}_n$ кристаллическое поле ионов Co^{2+} имеет D_{3d} симметрию и практически нулевой вклад ромбической компоненты ($\Delta a_x = -12.45 \text{ см}^{-1}$, $|\Delta rh| = -0.05 \text{ см}^{-1}$) из-за слабого Ян-Теллеровского эффекта. Тем не менее, снятие вырождения приложенным магнитным полем (0.1 Тл), позволяет наблюдать медленную релаксацию через комбинацию механизмов Орбаха и Рамана.

[1] Gu L., Wu R. Origins of Slow Magnetic Relaxation in Single-Molecule Magnets. — Phys. Rev. Lett., 2020, 125, 117203.

[2] Nehr Korn J., Valuev I.A., Kiskin M.A. et al. Easy-plane to easy-axis anisotropy switching in a Co(II) single-ion magnet triggered by the diamagnetic lattice. — J. Mater. Chem. C, 2021, 9, 9446.

[3] Matyukhina A.K., Zorina-Tikhonova E.N., Blinou D.O. et al. The influence of pseudo-tetrahedral coordination environment of Co^{2+} ion in polymeric dimethylmalonates on the magnetic anisotropy and slow magnetic relaxation. — J. Magn. Magn. Mater, 2025, 614, 172650.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ГЕКСАКООДИНИРОВАННОГО Co(II) НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНОГО БИС-ГИДРАЗОНА 1,1'-ДИАЦЕТИЛФЕРРОЦЕНА

Мелихов М.В.

Южный Федеральный Университет, Ростов-на-Дону, Россия
mmelihov@sfedu.ru

Для исследования влияния природы ацидолиганда на величину параметра магнитной анизотропии (D) были синтезированы комплексы гексакоординированного Co(II) на основе продукта конденсации пирдин-2-альдегида с бис-гидразоном 1,1'-диацетилферроцена (L) (схема 1).

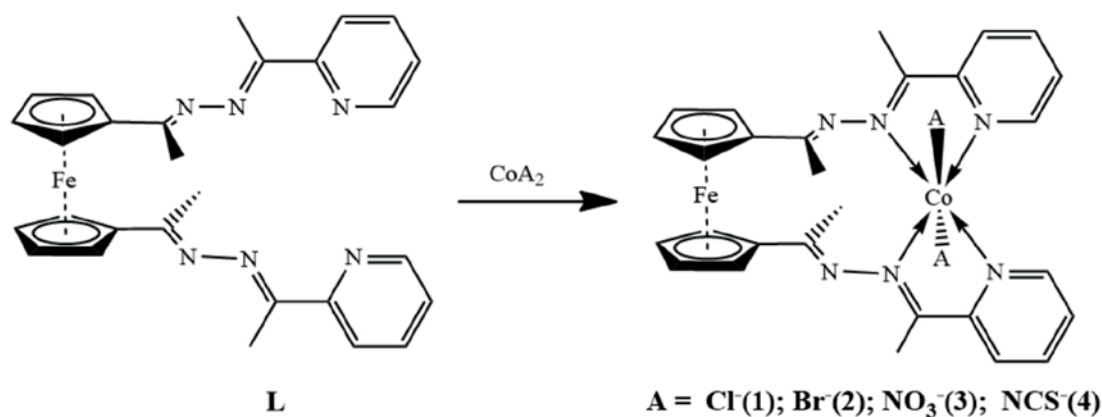


Схема 1. Синтез комплексных соединений

Состав и строение комплексов были установлены методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Результаты исследования показали, что состав исследуемых соединений отвечает общей формуле $[\text{CoLA}_2]$, где L - тетрадентатный N4-донорный лиганд. Координационный полиэдр Co(II) в комплексах 1 - 4 представляет собой искаженный октаэдр, в экваториальной плоскости которого лежат четыре атома азота лиганда L, а вершины занимают ацидолиганды A. Для количественной оценки степени искажения координационного узла по сравнению с идеальной октаэдрической и тригонально-призматической структурой использовалась программа SHAPE 2.1, с помощью которой были получены параметры continuous symmetry measures (CSM). Результаты расчетов показали, что строение координационного полиэдра в комплексах Co(II) ближе к октаэдрическому.

Анализ результатов магнетохимического поведения комплексов в постоянном поле показал, что они характеризуются трехосной магнитной анизотропией и значительной ромбичностью ($E/D = 0,237 - 0,299$). Полученные данные находятся в хорошем согласии с квантово-химическими расчетами *ab initio* (CASSCF/NEVPT2). Исследования в переменном поле показали, что металлохелаты 1 и 4 ведут себя как моноионные магниты.

[1] Y.P. Tupolova, I.N. Shcherbakov, L.D. Popov, R.B. Morgunov, D.V. Korchagin, V.E. Lebedev, A.V. Palii, S.M. Aldoshin. Field-induced SIM behaviour of a Co(II) complex with a 1,1'-diacetylferrocene-derived ligand // Dalton Trans. 2020. Vol. 49. P. 15592-15596.

НОВЫЕ ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПИРАЗИНОПОРФИРАЗИНЫ И ХИНОКСАЛИНОПОРФИРАЗИНЫ: СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Михеев И.А.¹, Ягодин А.В.², Мартынов А.Г.², Горбунова Ю.Г.^{1,2}, Цивадзе А.Ю.^{1,2}

¹ФГБУН ИОНХ РАН

²ФГБУН ИФХЭ РАН

ilyamikheev@igic.ras.ru

Поиск новых тетрапиррольных соединений для биомедицинских приложений является одним из наиболее актуальных направлений развития химии макрогетероциклов. В данной работе представлены результаты исследования, посвященного новым окта-карбоксифенил-замещенным пиразинопорфиразинам и хиноксалинопорфиразинам (рис. 1) — их сложноэфирным производным, натриевым солям, кислотам, а также металлокомплексам [1,2].

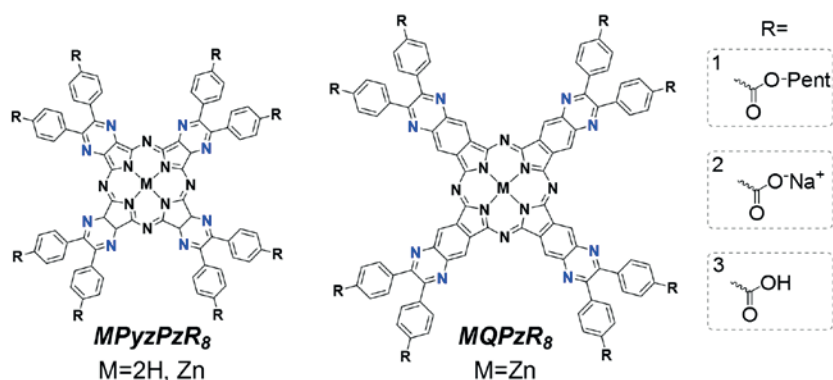


Рис. 1. Структурные формулы новых пиразинопорфиразинов(а) и хиноксалинопорфиразинов(б)

Найдены закономерности изменения агрегационного поведения синтезированных макрогетероциклов в растворе в зависимости от природы заместителей и растворителей, позволяющие управлять фотофизическими свойствами комплексов. Показано, что новый хиноксалинопорфиразин способен выступать в качестве фотосенсибилизатора для генерации синглетного кислорода. В совокупности с поглощением в области терапевтического окна прозрачности, в ближней ИК-области и более высокой стабильностью по сравнению с ранее описанными нафталоцианинами, это определяет перспективы применения полученного хиноксалинопорфиразина в качестве фотосенсибилизатора для ФДТ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 21-73-00222

[1] Yagodin A.V., Mikheev I.A. et al. (2023). Carboxyphenyl-Substituted Pyrazinoporphyrazines - Promising Linkers for Metal-Organic Frameworks. *Macroheterocycles*, 16(3), 218–224. doi: 10.6060/mhc235129m.

[2] Yagodin A.V., Mikheev I. A. et al. (2023). Tetraquinoxalinoporphyrazine – π -extended NIR-absorbing photosensitizer with improved photostability. *Dyes and Pigments*, 216, 111326. doi: 10.1016/j.dyepig.2023.111326.

ГИДРОКСИЛАМИН И ГИДРОКСИЛАМИНОСОЛЬВАТЫ: ПУТЬ ДЛИНОЙ В 160 ЛЕТ

Навасардян М.А.

*Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН
navasardyan@igic.ras.ru*

Гидроксиламин впервые был получен в виде гидрохлорида $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ в 1865 году немецким химиком В.К. Лоссеном.[1] Учитывая форму записи гидрохлорида гидроксиламина, можно назвать его сокристаллом гидроксиламина и хлороводорода – гидроксиламиносольватом хлороводородной кислоты. Спустя почти 145 лет в свет выходит статья [2], в которой сообщается, что в водном растворе гидроксиламин находится в двух таутомерных формах: NH_2OH и NH_3O с соотношением 4:1. За шестнадцать десятков лет количество гидроксиламиносольватов увеличилось почти в двадцать раз: в КБСД (вер. 5.46 Ноябрь 2024) обнаружено 19 записей с гидроксиламином, ещё несколько сокристаллов получено и полностью структурно охарактеризовано в нашей лаборатории кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН. Учитывая результаты исследования [2], можно предположить, что количество структур, содержащих гидроксиламин в привычной форме NH_2OH , будет преобладать над количеством структур, содержащих гидроксиламин в форме оксида аммиака NH_3O и тоже будет иметь соотношение, близкое к 4:1. Однако анализ 19 структур даже в первом приближении показал совершенно противоположную ситуацию. Так, количество структур, в которых гидроксиламин находится в форме NH_2OH равно шести (две структуры 1981 г. остальные после 2020 г.), а 13 записей содержат гидроксиламин в форме NH_3O (первая структура 2012 г, остальные после 2015 г., что свидетельствует о значительном возрастании интереса к гидроксиламиносольватам за последние десять лет. Проведя более глубокий анализ известных структур, выяснилось, что в трех структурах NH_2OH разупорядочен по двум положениям, а длины связей $d(\text{N}-\text{O})$ составляют 1.313 Å (SUCDEC), 1.350 Å (NOLROZ) и 1.480 Å (LAWGOJ). Первые два значения очень плохо коррелируют как с литературными данными (в первой и на сегодняшний день единственной опубликованной структуре гидроксиламина $d(\text{N}-\text{O}) = 1.47(3)$ Å [3]), так и с данными структуры NH_2OH , полученной в нашей лаборатории (PCA при $T = 100 \div 275$ K, $d(\text{N}-\text{O}) = 1.4386 \div 1.4491$ Å). В двух структурах (1981 г., LUDCES, LUDCOC, $d(\text{N}-\text{O}) = 1.447 \div 1.448$ Å) атомы водорода не выявлены, а еще в одной структуре гидроксиламин встречается сразу в двух формах, а атомы водорода «посажены» (BISTAC). Среди остальных структур лишь в восьми случаях водороды выявлены из ряда, в остальных «посажены». Особый интерес представляют две структуры, в которых реализуется фрагмент $(\text{NH}_3-\text{OH}-\text{O}-\text{NH}_3)^+$, образованный NH_3OH^+ и NH_3O посредством симметризованной Н-связи (IDAWOD, UFUBEF).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 24-73-00292.

[1] Lossen W. Ueber das Hydroxylamin // J. für Prakt. Chemie., 1865. Vol. 96, № 1. P. 462–465.

[2] Kirby A.J et al. // Chem. Comm., RSC, 2010. Vol. 46, № 8. P. 1302–1304.

[3] Meyers E.A., Lipscomb W.N. // Acta Crystallogr., 1955. Vol. 8, № 9. P. 583–587.

ОТРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ТОЛСТЫХ ПЛЕНОК Cd_3As_2 МЕТОДОМ ВАКУУМНО-ТЕРМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ

Нечушкин Ю.Б.¹, Маренкин С.Ф.²

¹Национальный исследовательский технологический университет “МИСИС”

²Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН
u.nechushkin@mail.ru

Повышенный интерес к толстым пленкам Cd_3As_2 обусловлен уникальными свойствами объемных кристаллов, демонстрирующих сверхпроводимость и высокую магнитную чувствительность. [1] Особую значимость представляет разработка методов получения качественных пленок повышенной толщины, в которых могут проявляться свойства, характерные для монокристаллов.

Синтез пленок осуществлялся методом вакуумно-термического напыления с применением технологии послойного напыления. Экспериментально была установлена оптимальная толщина единичного слоя ~300-400 нм, при которой происходила релаксация механических напряжений. Это позволило впервые получить качественные пленки толщиной свыше 4600 нм. Исследование морфологии поверхности методом СЭМ показало формирование характерной зернистой структуры (рис. 1), что объясняется механизмом роста Фольмера-Вебера. [2] Комплексный анализ методами РФА и РСМА подтвердил однофазность и требуемый химический состав пленок. Согласно данным СЭМ, АСМ и оптической микроскопии, полученные образцы отличались высоким структурным совершенством без наличия трещин, сколов и пор.

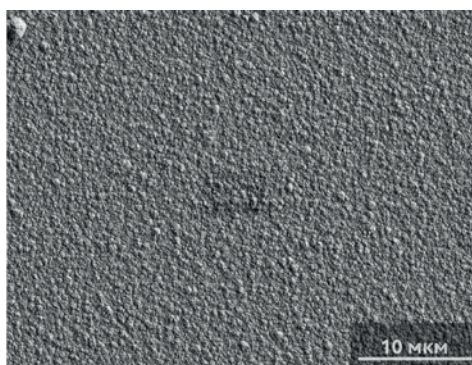


Рис. 1. СЭМ изображение поверхности пленки Cd_3As_2 повышенной толщины.

Разработанная технология открывает перспективы для создания новых функциональных материалов на основе толстых пленок Cd_3As_2 для применения в устройствах спинтроники и квантовых вычислений.

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

[1] Oveshnikov L.N., Davydov A.B., Suslov A.V., Ril' A.I., Marenkin S.F., Vasiliev A.L., Aronzon B.A. Superconductivity and Shubnikov - de Haas effect in polycrystalline Cd_3As_2 thin films // Physical Review Materials. 2018. V. 2. P. 120302.

[2] Yu H., Thompson C. Grain growth and complex stress evolution during Volmer–Weber growth of polycrystalline thin films // Acta Materialia. 2014. V. 67. P. 189–198.

ЗАМЕЩЕННЫЕ МАЛОНОВЫЕ КИСЛОТЫ КАК ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ЛИГАНДЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ Co^{II} И Dy^{III}

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

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия

²Лаборатория химии координационных полиядерных соединений, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

³Лаборатория рентгеноструктурных исследований, ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва
veronikanovikova02@mail.ru

Замещенные малоновые кислоты имеют в своем составе две карбоксильные группы, что способствует реализации их полифункциональности. Выполняя мостиковую или хелатирующую функцию, анионы таких кислот позволяют получать координационные полимеры разнообразной архитектуры. Выбор металлов Co^{II} и Dy^{III} обусловлен их уникальными магнитными свойствами.

В результате работы была получена серия координационных полимеров Co^{II} с анионами замещенных малоновых кислот: аллилмалоновой (H_2Amal) $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Amal})_2(\text{bpy})]_n$ (1), циннамилиденмалоновой (H_2CinAm) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpa})(\text{CinAm})]_n$ (2), $\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})(\text{CinAm})] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMFA} \cdot \text{MeCN}\}_n$ (3), $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpe})(\text{CinAm})]_n$ (4), $\{[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpe})(\text{CinAm})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (5), бензилмалоновой (H_2BzMal) $\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpe})(\text{BzMal})] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeCN}\}_n$ (6), $\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpe})(\text{BzMal})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (7) и диметилмалоновой ($\text{H}_2\text{Me}_2\text{Mal}$) $\{[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpe})_2(\text{Me}_2\text{Mal})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}\}_n$ (8), $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpy})(\text{Me}_2\text{Mal})_2]_n$ (9), $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpa})(\text{Me}_2\text{Mal})_2]_n$ (10), где bpa – 1,2-бис(4-пиридил)этан, bpe – 1,2-бис(4-пиридил)этилен, bpy – 4,4'-бипиридил. Отметим, что 5 было получено из 4 с помощью сольвотермального синтеза, а 6 и 7 являются сольватоморфными аналогами.

Также была получена серия координационных соединений Dy^{III} с анионами малоновой кислоты (H_2Mal) $(\text{Hbpe})^+[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Mal})_2] \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$ (11) и ее замещенных аналогов: диэтилмалоновой ($\text{H}_2\text{Et}_2\text{Mal}$) $\{[\text{Dy}(\text{OAc})(\text{Et}_2\text{Mal})] \cdot \text{bpe}\}_n$ (12), $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})(\text{Et}_2\text{Mal})_2]_n$ (13), диметилмалоновой ($\text{H}_2\text{Me}_2\text{Mal}$) $[\text{Dy}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OAc})_2(\text{Me}_2\text{Mal})_2(\text{bpe})]_n$ (14) и с циклобутан-1,1-дикарбоновой (H_2cbdc) $\{[\text{Dy}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cbdc})_3] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{bpa}\}_n$ (15). Стоит отметить, что 11 является мооядерным соединением.

Для соединений 3, 9, 10 и 12 были изучены магнитные свойства.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К СОЗДАНИЮ МЕТАЛЛ-ИМИДАЗОЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ-ПРЕКУРСОРОВ ПРОЦЕССОВ ГИДРИРОВАНИЯ

Новиков Д.В.,^{1,2} Кошенкова К.А.,² Еременко И.Л.,² Луценко И.А.²

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

²Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН
dima.novikov.2004@mail.ru

В химической промышленности для процессов гидрирования преимущественно применяют катализаторы на основе металлов платиновой группы, которые отличаются высокой активностью, но при этом имеют значительную стоимость. В связи с этим поиск более доступных альтернатив, например, на основе *d*-металлов, таких как Zn, Co, Cu, Fe, остается актуальной задачей.

Цель данного исследования заключалась в разработке методов синтеза координационных соединений на основе *d*-металлов (Cu, Co, Ni) с О-донорными лигандами: (фуранкарбоновые (Hfur), пивалиновые (Hpriv) кислоты, дибензоилметан (DBM)) и имидазолом (Im); определении структуры, изучении физико-химических свойств и каталитической активности для процессов гидрирования.

Различными синтетическими подходами в реакциях ионообменного обмена были получены молекулярные комплексы состава $[M(An)_2Im_2(H_2O)_x]$ ($M = Co^{2+}$ (1), Ni^{2+} (3), Cu^{2+} (5, 6); $An = 3fur$ (1, 6), $2fur$ (5), DBM (3); $x = 0$ (1, 3), 1 (5, 6)), ионные $[M(Im)_6]^{2+} \cdot 2fur$ ($M = Co$ (2), Ni (4)); и необычный четырёхъядерный, содержащий два мостиковых имидазола $[Cu_4priv_6Im_4]$ (7) (рис. 1). Все соединения выделены в виде монокристаллов, их структура определена методом РСА, чистота подтверждена методами элементного анализа и РФА. Каталитическая активность 1, 5-7 была исследована в реакциях каталитического гидрирования.

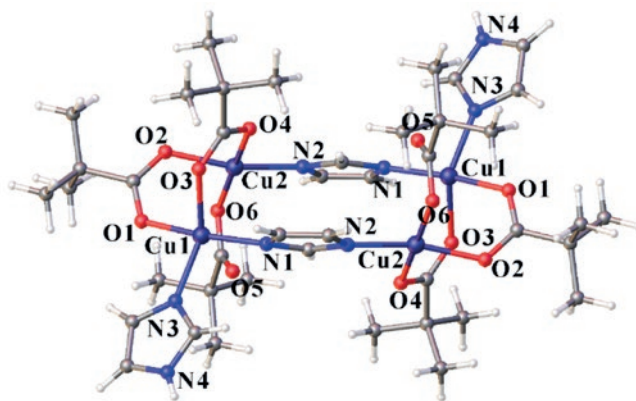


Рис. 1. Структура комплекса 7

По результатам проведенных экспериментов установлено, что в процессах гидрирования связи $-C=C-$ в ДЦПД наиболее активными комплексами оказались 5-6, которые также были протестированы в реакциях восстановления нитробензола до анилина и алкилирования нитробензола изобутанолом со 100 %-ыми выходами целевых продуктов.

Благодарность за исследование каталитической активности доц., к.х.н. Небыкову Д.Н.
(Волгоградский государственный технический университет).

ИЗУЧЕНИЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОГО БИС-ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА ИРИДИЯ(III): ТЕРМО-, ВАПОХРОМИЗМ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

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

¹Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН

² МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет
nihrikova.kate@yandex.ru

Циклометаллированные комплексы иридия(III) зарекомендовали себя как соединения, обладающие уникальными фотофизическими свойствами и являющиеся эффективными эмиттерами. При этом, варьируя заместители в цикле и размер ароматической системы, можно добиться заметных, но ограниченных изменений оптических свойств. Значительного воздействия на свойства комплексов можно добиться за счет изменения геометрии, когда уже на этапе циклометаллирования могут образовываться нетипичные для иридия(III) мономерные тригонально-бипирамидальные комплексы, а не октаэдрические (рис. 1а). В силу своего строения такие комплексы представляют собой не просто половинки октаэдрических димеров, а обладают качественно иными свойствами, связанными с координационной ненасыщенностью и высокой лабильностью центрального иона.

В работе изучены взаимные превращения между двумя формами – мономерной и димерной бис-циклометаллированного комплекса иридия(III) с 1,2-дифенилфенантроимидазолом, а также его термо- и вапохромизм. С помощью РФА показано, что при повышении температуры происходит необратимый переход димера в мономер, что сопровождается изменением цвета порошка. С помощью РФА и спектроскопии диффузного отражения показано, что происходит обратимое взаимодействие порошка мономера с парами ацетонитрила (рис. 1в). Также изучена каталитическая активность комплекса (рис. 1с). Установлено, что комплекс обладает двойной каталитической активностью и участвует в реакции переноса водорода, а также в фотоиндуцированном дегалогенировании.

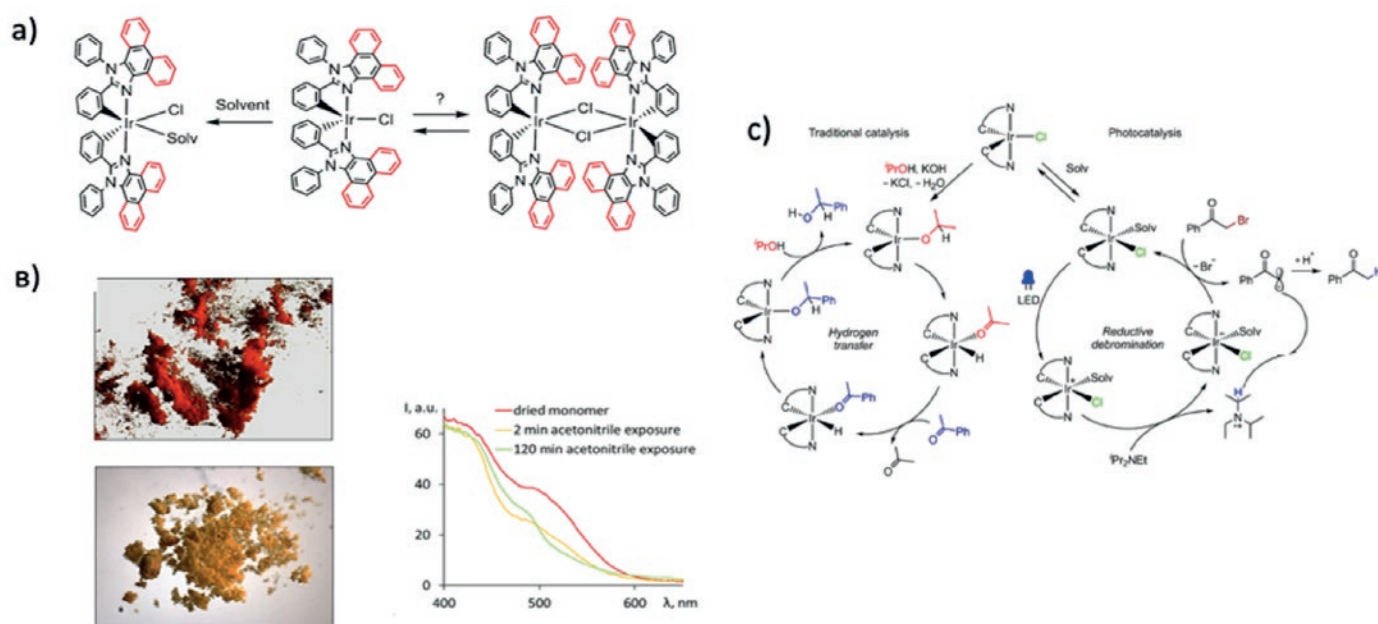


Рис. 1. а) Схема мономер-димерного равновесия и взаимодействия мономера с растворителями;
в) Изменение цвета порошка после взаимодействия с ацетонитрилом и спектры диффузного отражения;
с) Схема механизма протекающих каталитических реакций

СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ТЕРБИЯ(III) И 4,7-ДИЗАМЕЩЕННЫХ 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОВ

Овчинникова А.А.^{1,2}, Демаков П.А.²

¹Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия

²Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
a.ovchinnikova5@g.nsu.ru

1,10-Фенантролин (phen) является типичным хелатирующим лигандом, хорошо связывающимся со многими ионами металлов, в том числе лантаноидов. Благодаря наличию протяженной π -системы, phen может проявлять свойства антенны-фотосенсибилизатора люминесценции ионов Ln^{3+} . Введение в фенантролиновый скелет дополнительных заместителей, в том числе полярных, крупных или хиральных, позволяет создавать новые адсорбционные центры для молекул различной природы, с сохранением люминесцентной активности координационной сетки на основе РЗМ(III).

В ходе работы синтезированы и охарактеризованы пять новых МОКП на основе Tb^{3+} с формулами $[\text{Tb}_2(\text{dmphen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{chdc})_3] \cdot 2\text{DMF}$ (1) (dmphen = 4,7-диметил-1,10-фенантролин; DMF = N,N-диметилформамид), $[\text{Tb}_2(\text{dmphen})_2(\text{NO}_3)_2(\text{chdc})_2] \cdot 2\text{DMF}$ (2), $[\text{Tb}_2(\text{L6})_2\text{Cl}_2(\text{chdc})_2] \cdot \text{DMF}$ (3) (L6 = 4,7-диборнил-1,10-фенантролин), $[\text{Tb}_2(\text{L6})_2\text{Cl}_2(\text{chdc})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4) и $[\text{Tb}_2(\text{L7})_2\text{Br}_2(\text{chdc})_2]$ (5) (L6 = 4,7-ди(N-морфолил)-1,10-фенантролин). Роль мостикового лиганда во всех соединениях играют анионы транс-1,4-циклогександикарбоновой кислоты (H_2chdc).

Исследованы люминесцентные свойства 2 и 5. Обнаружена высокая чувствительность и линейная зависимость эмиссии 2 от нитробензола и его метилированных производных в микромолярном диапазоне концентраций. Таким образом, 2 является перспективным люминесцентным сенсором для подобных субстратов.

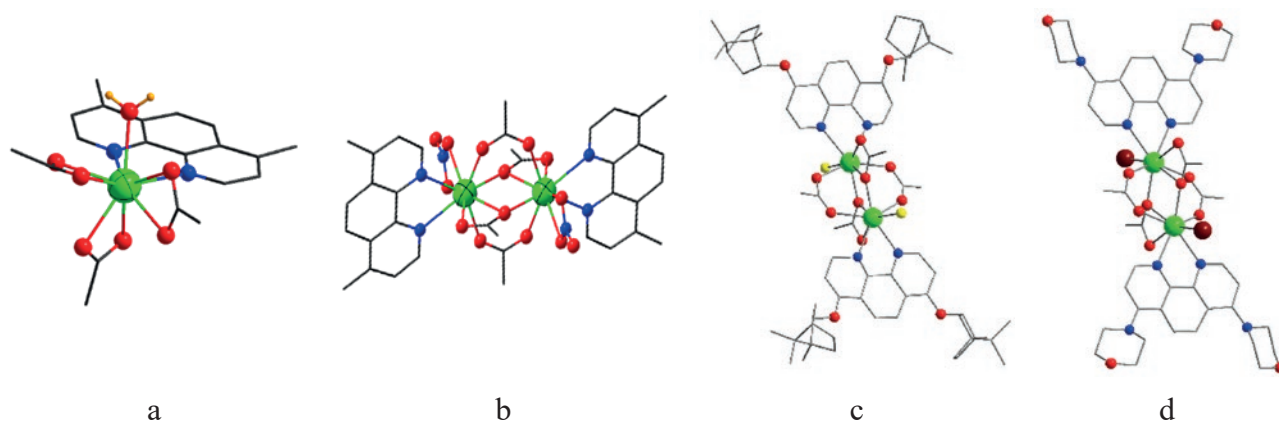


Рис. 1. Координационное окружение Tb(III) в 1 (a), 2 (b), 3 и 4 (c) и 5 (d).

Работа поддержана Российским научным фондом, проект № 23-13-00310.

АКТИВАЦИЯ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ БИФЕНИЛОВ ПУТЕМ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСА С ТРЕХЪЯДЕРНЫМ ЦИКЛИЧЕСКИМ ПИРАЗОЛАТОМ СЕРЕБРА

**Ольбрых А.П.¹, Титов А.А.¹ Коршунов В.М.² Тайдаков И.В.²
Филиппов О.А.¹ Шубина Е.С.¹**

¹Институт элементоорганических соединений им. Несмеянова Российской академии наук,
ул. Вавилова, 28, 119334, Москва, Россия

²Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
Ленинский проспект, 53, 119991 Москва, Россия
arinaolbr@gmail.com

В последнее время активно развивается концепция использования полидентатной кислоты Льюиса - циклического пиразолатного комплекса (ЦПК) серебра(I) в качестве платформы для связывания молекул различного строения. [1]

Опираясь на эту концепцию, мы показали возможность активации триплетной эмиссии органических флуорофоров. [2] Супрамолекулярные аддукты ЦПК с производными 1,1'-бифенила представляют собой колонны, в которых молекулы гостя чередуются с ЦПК (рис. 1А). Вместо слабой флуоресценции в УФ диапазоне (350–370 нм), при возбуждении светом с длиной волны 340–350 нм наблюдается синяя флуоресценция ($\lambda_{эм} = 400–430$ нм), а при $\lambda_{возб} < 320$ нм – зеленая фосфоресценция ($\lambda_{эм} = 480–540$ нм) (рис. 1Б). Установлено, что фосфоресценция управляется тремя основными факторами: спин-орбитальные взаимодействия за счет эффекта тяжелого атома серебра, снижение колебательной релаксации за счет инкапсуляции молекулы-гостя между ЦПК в комплексе и симметрия в кристаллической упаковке. Благодаря сочетанию этих свойств возможно создание функциональных материалов с двойственной эмиссией, что позволят покрывать практически весь видимый диапазон и генерировать белый свет, или создавать защитные метки.

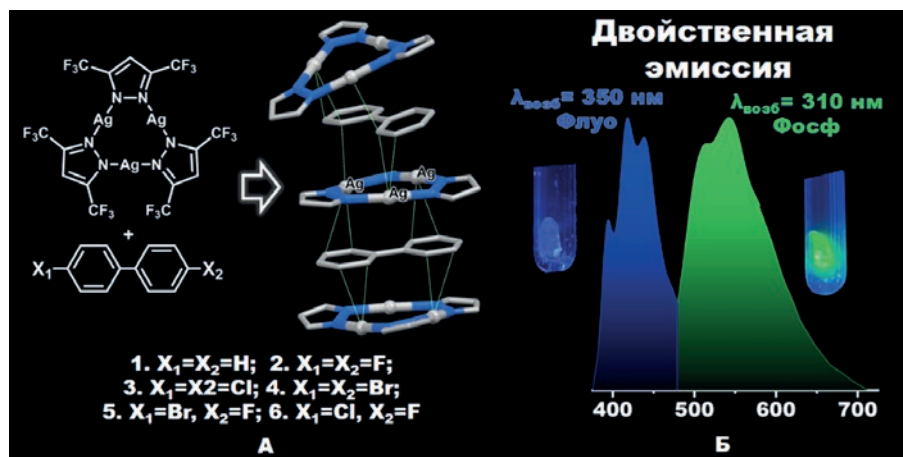


Рис. 1. А: Схема реакции, фрагмент упаковки; Б: спектры люминесценции комплекса 4.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-20262)

[1] Song J.G., Zheng J., Wei R.J., Huang Y.L., Jiang J., Ning G.H., Wang Y., Lu W., Ye W.C., Li D. *Chem.*, 2024, 10, 924-937.

[2] Olbrykh A. P., Tsorieva A. V., Korshunov V. M., Smol'yakov A. F., Godovikov I. A., Korlykov A. A., Taydakov I. V., Titov A. A., Filippov O. A., Shubina E. S. *Inorg. Chem. Front.*, 2025, 12, 812-820.

МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНИТЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ФОТОХРОМНОГО СПИРОПИРАНА С ИОДИДАМИ ДИСПРОЗИЯ И ТЕРБИЯ

Осипов Н.Г., Фараонов М.А., Денисов Н.Н., Конарев Д.В.

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики
и медицинской химии РАН, г. Черноголовка, Россия
nikita.mr.osipov@mail.ru

Фотохромные молекулы спиропиранового типа представляют собой большой класс соединений, которые могут претерпевать превращения между формами мероцианина с замкнутым кольцом (SP) и открытым кольцом (MC) под действием различных внешних раздражителей. Изомер SP почти прозрачен в видимом свете, тогда как изомер MC имеет широкую полосу поглощения из-за сильного π -сопряжения в этой форме при почти плоской форме молекулы. Это обеспечивает не только обратимое изменение цвета при переходе, но и влияет на физические и химические свойства этих соединений.

В данной работе мы исследуем взаимодействие фотохромного 1,3,3-триметилиндолино- β -нафтопирило-спирана (TMI-NPS) с иодидами DyI_3 и TbI_3 : $(TBA^+)((TMI-NPS)_2 \cdot La^{III}I_4)^- \cdot 0.5C_6H_4Cl_2$ (комплексы **1** и **2**, соответственно). Получены кристаллы, установлена кристаллическая структура, исследованы оптические и магнитные свойства. Комплекс **1** является моноионным магнитом с высоким барьером перемagnetизации спинов 470 cm^{-1} в нулевом поле и показывает магнитный гистерезис ниже 8 К. В то же время комплекс **2**, хотя и показывает медленную магнитную релаксацию при приложении внешнего магнитного поля 2000 Ое, но он имеет незначительные барьеры и не показывает магнитного гистерезиса даже при 2 К.

Были проведены исследования фотоиндуцированного переключения спиропирановых лигандов в полученных комплексах в растворе. Так, при использовании зеленого света наблюдалось разложение комплекса, полоса поглощения, относящаяся к координированному лиганду, подавляется более чем в 2 раза, а последующее облучение УФ светом частично восстанавливает комплекс.

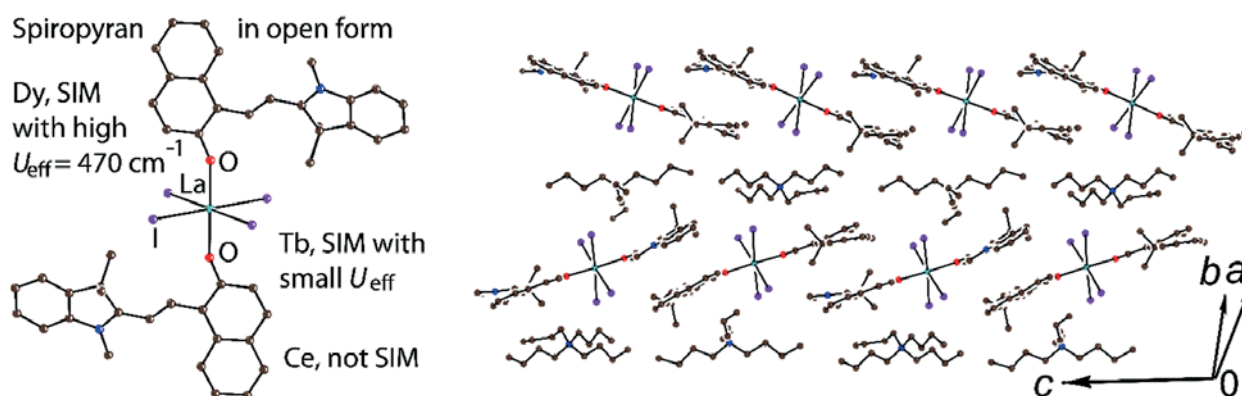


Рис. 1. Молекулярная (слева) и кристаллическая (справа) структура комплекса $(TBA^+)((TMI-NPS)_2 \cdot La^{III}I_4)^- \cdot 0.5C_6H_4Cl_2$

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (регистрационный номер 124013100858-3)

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II) С ФТОРЗАМЕЩЕННЫМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Панина М.В.^{1,2}, Якушев И.А.¹

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

²Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва
maaria381@gmail.com

Комплексные соединения металлов платиновой группы активно изучаются уже не одно десятилетие в связи с широким спектром их применений. Комплексы платины используются в качестве цитотоксически активных веществ, катализаторов, фотоактивных материалов.

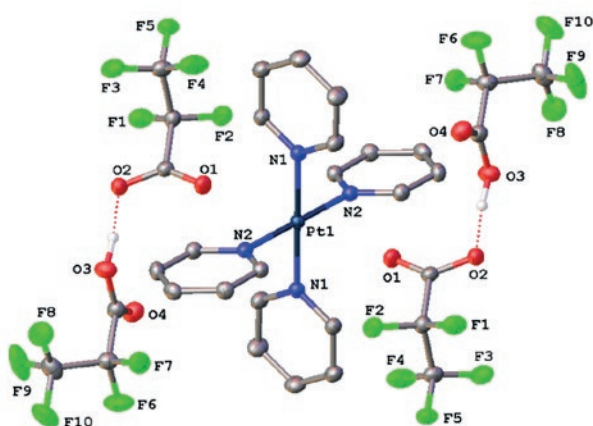


Рис.1. Структура катионно-анионного $[\text{PtPy}_4](\text{OOC}_2\text{F}_5)_2 \cdot 2\text{HOOC}_2\text{F}_5$

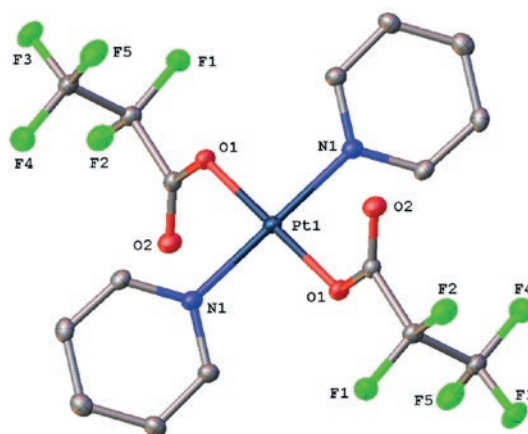


Рис. 2. Структура молекулярного trans $\text{PtPy}_2(\text{OOC}_2\text{F}_5)_2$

Как было показано ранее [1], комплекс $[\text{PtPy}_4](\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ способен вступать в реакции ионного обмена с различными карбоновыми кислотами. Также известно, что термоллиз данного соединения протекает с элиминированием двух молекул пиридина и всех сольватных молекул воды, что приводит к образованию молекулярного карбоксилатного комплекса платины(II) *транс*-строения [2]. Мы установили, что последовательное применение данных подходов с использованием фторзамещенных карбоновых кислот позволяет на первом этапе синтеза получить катионно-анионные комплексы, такие как $[\text{PtPy}_4](\text{OOC}_2\text{F}_5)_2 \cdot 2\text{HOOC}_2\text{F}_5$ (рис. 1), а на втором — уже выделить молекулярные соединения платины(II) с перфторированными карбоксилатными лигандами (рис. 2).

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России
в рамках государственного задания ИОНХ РАН

[1] Yakushev I.A., Nesterenko M.Yu., Dorovatovskii P.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. P. 935.

[2] Panina M.V., Ogarkova N.K., Dorovatovskii P.V. et al. // Mendelev Commun. 2024. V. 34. P. 808.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ СВИНЦА(II) С ПРОИЗВОДНЫМ ПИКОЛИНОГИДРАЗОНАМИДА

Панова Е.В., Сафин Д.А.

Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия
elizaveta.v.panova99@gmail.com

В области неорганической химии комплексы свинца с полидентатными лигандами привлекают внимание исследователей из-за их различных структурных и химических характеристик. Свинцовые комплексы более стабильны, а их химические и физические свойства можно контролировать, поскольку полидентатные лиганды могут образовывать сильные и специфические взаимодействия с ионами свинца. Ввиду этого, понимание природы этих взаимодействий и образующихся комплексов имеет важное значение для расширения химической теории, а также для разработки материалов с практическим применением.

Реакция $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ с раствором N' -(пиперидин-1-карбонотиол)пиколиногидразонамид (HL) в среде метанола приводит к образованию новых супрамолекулярных гетеролептических комплексов $[\text{Pb}_2\text{L}_2(\text{NO}_3)_2]_n$ (1) и $\{[\text{Pb}_3\text{L}_3](\text{ClO}_4)_3\}_n \cdot 3.25n\text{H}_2\text{O}$ (2 $\cdot 3.25n\text{H}_2\text{O}$) (Схема 1) [1].

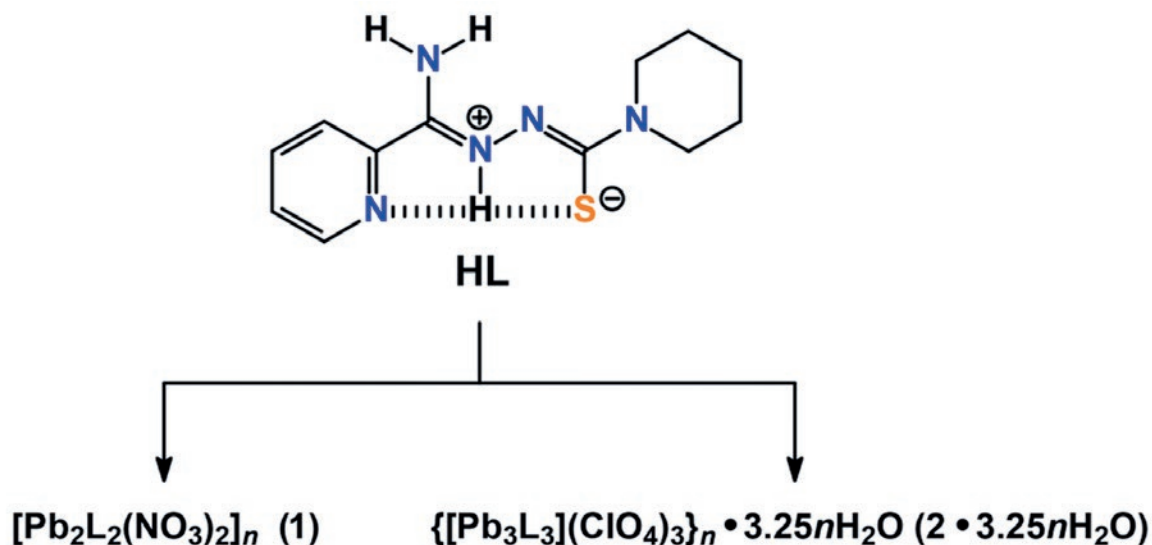


Схема 1. Синтез комплексов 1 и 2 $\cdot 3.25n\text{H}_2\text{O}$.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-00118

[1] M.Ghodrat, I. Garcia-Santos, A. Castiñeiras, R.Fernandez-Vazquez, M.S. Gargari, R. M. Gomila, A. Frontera and D. A. Safin. Anion driven tetrel bonding dictated supramolecular architectures of lead(II) with a zwitterionic form of polydentate N' -(piperidine-1-carboxyl) picolinohydrazonamide, CrystEngComm, 2024, 26, 4357–4366.

СИНТЕЗ ПОЛУСЭНДВИЧЕВЫХ НИКЕЛАКАРБОРАНОВ НА ОСНОВЕ НИДО-КАРБОРАНИЛАМИДИНОВ С ТЕРМИНАЛЬНЫМИ ДОНОРНЫМИ ГРУППАМИ

Пахолков К.Р.^{1,2}, Богданова Е.В.¹, Стогний М.Ю.¹

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

²Высший химический колледж РАН, Москва, Россия

kirillpakholkov2003@gmail.com

Никелакарбораны полусэндвичевого типа активно изучаются в роли катализаторов для ряда органических процессов, например, для реакций циклопропанирования [1]. Известно, что каталитическая эффективность металлокомплекса зависит от способности лиганда стабилизировать атом металла в различных степенях окисления. В связи с этим, целью работы являлся синтез комплексов на основе *нидо*-карбораносодержащих амидинов и определение их окислительно-восстановительных характеристик с помощью метода циклической вольтамперометрии (ЦВА).

Синтез комплексов был осуществлен взаимодействием ряда карбораниламидинов с хлоридом бис(трифенилфосфин)никеля(II). В результате был получен ряд полусэндвичевых комплексов никеля(II) с различной координацией металла с *нидо*-карборановым лигандом. Было обнаружено, что в случае лигандов с терминальными фрагментами R=Me, OMe образуются комплексы, координированные по η^5, κ^1 -типу, а при R=SMe, NMe₂, PPh₂ – с координацией по η^5, κ^2 -типу (рис. 1). Полученные комплексы были исследованы с помощью метода ЦВА, а строение полученных соединений было установлено с помощью рентгеноструктурного анализа.

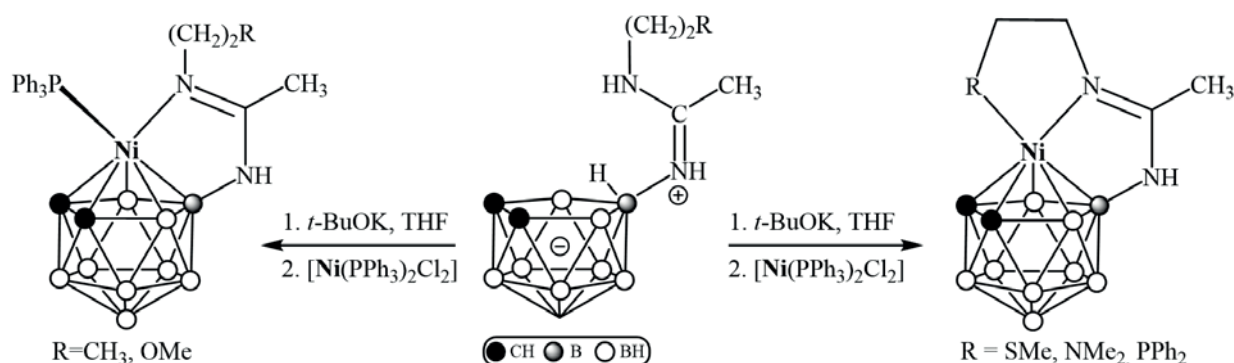


Рис. 1. Синтез никелакарборанов на основе амидиновых лигандов

[1] Wang L., Perveen S., Ouyang Y., Zhang S., Jiao J., He G., Nie Y., Li P. Chem. Eur. J., 2021, 27, 5754-5760.

СИНТЕЗ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ ЛАНТАНОИДОВ И ЦИНКА НА ОСНОВЕ АЦЕТИЛЕНИДНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Пиллюкова Е.А.^{1,2}, Редькин Р.В.^{1,2}, Бондаренко М.А.²

¹Новосибирский государственный университет, факультет естественных наук
ул. Пирогова 2, Новосибирск, Россия

²Институт неорганической химии СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск, Россия
e.pilyukova@g.nsu.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) - класс соединений, в которых атомы металлов объединены в структуры разной размерности за счет координации к мостиковым органическим лигандам.

Возможность направленного дизайна структур открывает путь к варьированию свойств получаемых каркасов, что делает эти полимеры перспективной областью для изучения.

Потенциальные характеристики МОКП с «жесткими» лигандами в виде ацетиленидных карбоновых кислот – высокая пористость и удельная площадь поверхности трехмерных структур. Введение различных функциональных групп может придавать полимерам уникальные каталитические и оптические свойства, а варьирование условий синтеза позволяет получать разнообразные структурные мотивы[1].

В данной работе мы сосредоточили внимание на получении новых каркасов на основе Zn, La, Tb, Gd и Eu с рядом органических ацетиленидных карбоновых кислоты. Всего было получено 12 новых полимеров с различными комбинациями металлоцентра и лиганда.

Таблица 1. Кислоты, использованные в работе.

m-PEBA	Bb2-ClBAH ₂	Bb2-BrBAH ₂	Eb2-ClBAH ₂

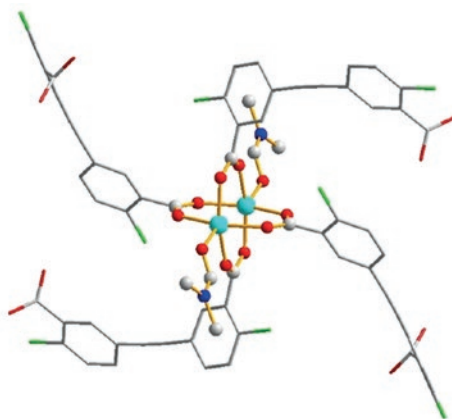


Рис. 2. Структурная единица $[Zn_4(DMF)_3(\mu_4-O)(m-PEBA)_3]$

[1] Song X. et al. A Microporous Metal– Organic Framework Based on [2+ 2] Parallel and Inclined Interpenetrated 2D Sheets Interconnected by an Auxiliary Linker //Crystal growth

ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ ГОМО- И ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ Mg^{2+} И Co^{2+} : СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ, СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ, БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Потылицына С.М.^{1,2}, Кошенкова К.А.², Заева А.С.³, Еременко И.Л.², Луценко И.А.²

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

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

³Амурская государственная медицинская академия МЗ России, Благовещенск, Россия
sofiapotylytsina@gmail.com

Поиск эффективных молекул против бактериальных инфекций относится к числу приоритетных направлений современной медицинской химии. Как показывают результаты исследований [1], активность координационных соединений значительно превосходит просто органические молекулы. В представляемом исследовании в качестве комплексообразователей выбраны магний и кобальт – эссенциальные металлы, отвечающие за важные сферы функционирования живого организма (кроветворение – витамин B_{12} , синтез белка, стабилизация клеточных мембран).

Цель данного исследования заключалась в разработке способов получения гомо- и гетерометаллических координационных соединений $Co(II)$ и $Mg(II)$ с различными карбоксилат-анионами (пивалиновая (Hpriv) и 2-тиофенкарбоновая (Htph) кислоты) и олигопиридинами – 1,10-фенантролин (phen), 2,9-диметил-1,10-фенантролин (неокупроин, неос), определение структуры, физико-химических свойств и антимикробактериальной активности.

В результате реакции комплексообразования между пивалатами соответствующих металлов, Htph и последующего добавления phen / неос были получены комплексы состава $[CoLi(priv)(tph)_2(neoc)]$ (1), $[CoLi(priv)(tph)_2(phen) \cdot MeOH]$ (2), $[Mg(phen)(H_2O)_4]^{2+} \cdot 6tph \cdot 2phen$ (3), строение которых расшифровано с помощью рентгеноструктурного анализа.

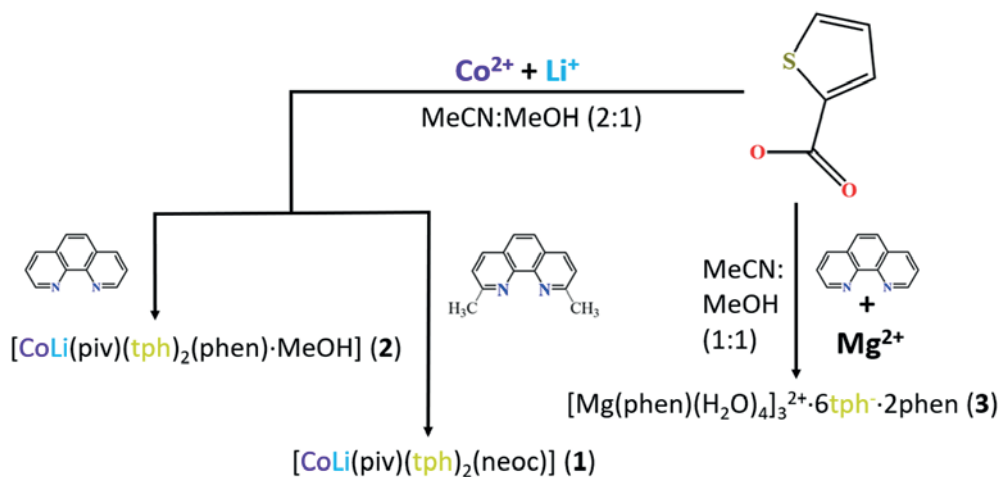


Схема синтеза комплексов 1-3.

Антибактериальная активность **1**, **2**, **3** была определена в отношении штаммов *Mycolicibacterium smegmatis* (является модельным для палочки Коха), лактобактерий – *Lactobacillus brevis* и *Lactobacillus fermentum*. Полученные данные показали усиление эффективности комплексов в сравнении с исходными лигандами.

[1] Lutsenko I. A., Baravikov D. E., Koshenskova K.A. et al. What are the prospects for using complexes of copper(II) and zinc(II) to suppress the vital activity of *Mycolicibacterium smegmatis*? - RSC Advances, 2022.

НОВЫЕ ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА

[Пронин А.С.](#)

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
pronin@niic.nsc.ru*

Октаэдрические галогенидные кластерные комплексы молибдена и вольфрама в общем виде можно представить следующим образом: $[\{M_6X_8\}L_6]^{2-}$, где $M = Mo, W$, $X = Cl, Br, I$ – внутренние лиганды, L – внешние органические или неорганические лиганды. Благодаря яркой люминесценции в красной и ближней инфракрасной областях спектра и сопутствующей способности фотосенсибилизировать процесс генерации синглетного кислорода эти соединения и материалы на их основе потенциально могут быть применимы в качестве агентов для биовизуализации и фотодинамической терапии, антибактериальных и противовирусных препаратов, а также во многих других областях.

В данной работе были получены новые октаэдрические смешанно-лигандные кластерные комплексы $(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(CN)_4(OMe)_2]$ и $(Bu_4N)_2[\{W_6I_8\}(CN)_2(OMe)_4]$ с транс-ориентацией CN^- и MeO^- групп [1], а так же аналогичные соединения с лигандами EtO^- . Отличительной особенностью полученных соединений является растворимость в воде и высокая устойчивость в водных растворах. На примере молибденового комплекса $(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(CN)_4(OMe)_2]$ была показана возможность селективного замещения метилатных лигандов, не затрагивая цианид-ионы, координированные к кластерному ядру. В результате были получены новые смешанно-лигандные кластерные комплексы, выделенные в виде солей $(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(CN)_4(OCN)_2]$, $(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(CN)_4(N_3)_2]$ и $(Ph_4P)_2[\{Mo_6I_8\}(CN)_4(BTA)_2]$.

Для метилатного и азидного комплексов, которые были переведены в натриевые соли $Na_2[\{Mo_6I_8\}(CN)_4(OMe)_2]$ и $Na_2[\{Mo_6I_8\}(CN)_4(N_3)_2]$, проведены первичные биологические эксперименты на клетках, и определена темновая и фотоиндуцированная токсичность.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 23-73-01098

[1] Pronin A.S., Yarovoy S.S., Gayfulin Y.M. et al., *Molecules*, 2020, 25, 5796.

НАЛИДАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) И ЦИНКА(II) С ОЛИГОПИРИДИНАМИ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРОТИВОМИКРОБНЫЕ АГЕНТЫ

Разворотнева Л.С.^{1,2}, Кошенкова К.А.¹, Долгушин Ф.М.¹, Луценко И.А.¹

¹Лаборатория новых антибактериальных координационных соединений ИОНХ РАН

²НИУ ВШЭ, Москва, Россия

lsrazvorotneva@edu.hse.ru

Проблема быстрой выработки устойчивости бактериями к различным антибиотикам является одной из значимых в медицине на сегодняшний день. По данным ВОЗ ежегодно от инфекций, вызванных резистентными штаммами микроорганизмов умирает около 700 тысяч человек, а к 2050 году эта цифра может возрасти до 10 миллионов. Следовательно, существует острая необходимость в разработке новых антимикробных средств с альтернативными механизмами действия, которыми могут стать координационные соединения на основе биогенных (входящих в состав организма) металлов.

Цель данного исследования заключалась в разработке способов получения координационных соединений Cu(II) и Zn(II) с налидиксовой кислотой (Hnal), (относится к первому поколению фторхинолоновых антибиотиков) и олигопиридинами (1,10-фенантролином (phen) и 2,2'-бипиридином (bpy)), определение структуры, физико-химических свойств и антибактериальной активности.

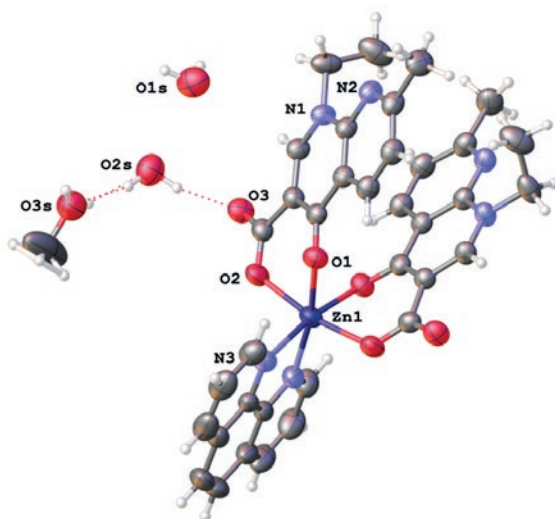


Рис. 1. Структура комплекса $[\text{Zn}(\text{nal})_2\text{phen}] \cdot \text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1)

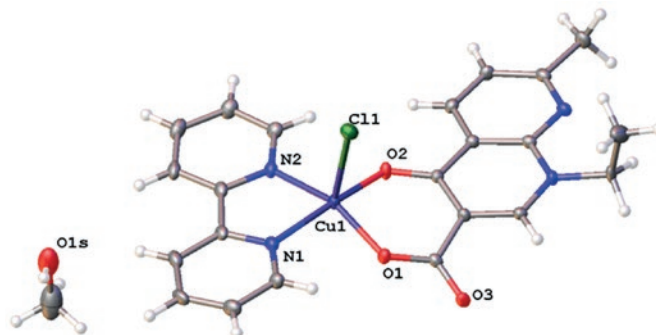


Рис. 2. Структура комплекса $[\text{Cu}(\text{nal})\text{phenCl}] \cdot \text{MeOH} \cdot \text{CHCl}_3$ (3)

В ходе работы была разработана методика синтеза комплексов цинка(II) и меди(II) – кристаллы получали путем ионообменной реакции хлоридов металлов с кислотой в присутствии Et_3N с последующим добавлением N-донорного лиганда. По данным PCA полученные соединения представляют собой мооядерные молекулярные комплексы состава $[\text{Zn}(\text{nal})_2\text{phen}] \cdot \text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1, рис. 1), $[\text{Zn}(\text{nal})_2\text{bpy}]$ (2), $[\text{Cu}(\text{nal})\text{phenCl}] \cdot \text{MeOH} \cdot \text{CHCl}_3$ (3, рис. 2), $[\text{Cu}(\text{nal})\text{bpyCl}]$ (4) и $[\text{Cu}(\text{nal})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5).

Антибактериальная активность 1-5 была определена в отношении ряда грамположительных и грамотрицательных бактерий.

ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ЛАНТАНИДОВ И ЗАМЕЩЁННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Редькин Р.В.^{1,2}, Пилюкова Е.А.^{1,2}, Бондаренко М.А.²

¹Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова 2, Новосибирск, Россия

²Институт неорганической химии СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск, Россия
r.redkin1@g.nsu.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП; metal-organic framework, MOF) представляют собой перспективный класс соединений, которые состоят из неорганических «строительных блоков» (катионов металлов либо кластерных ядер), связанных между собой органическими лигандами [1].

Известно, что соединения лантаноидов обладают уникальными физико-химическими свойствами, в том числе люминесцентными, что активно используется при создании хемосенсоров на разнообразные аналиты, в том числе вредные и опасные вещества, используемые в промышленности [2].

В данной работе нами получена серия комплексов с комбинацией металлов Gd-Dy и Eu-Dy на основе 5-изофталевой кислоты (5-iip). С помощью метода РФА удалось установить, что порошковая дифрактограмма $[\text{Gd}_A\text{Dy}_B(5\text{-iip})_3(\text{DMF})_2]$ совпадает с чистой фазой полученного ранее соединения $[\text{Dy}_2(5\text{-iip})_3(\text{DMF})_2]$. Полученные спектры представлены на рисунке 1.

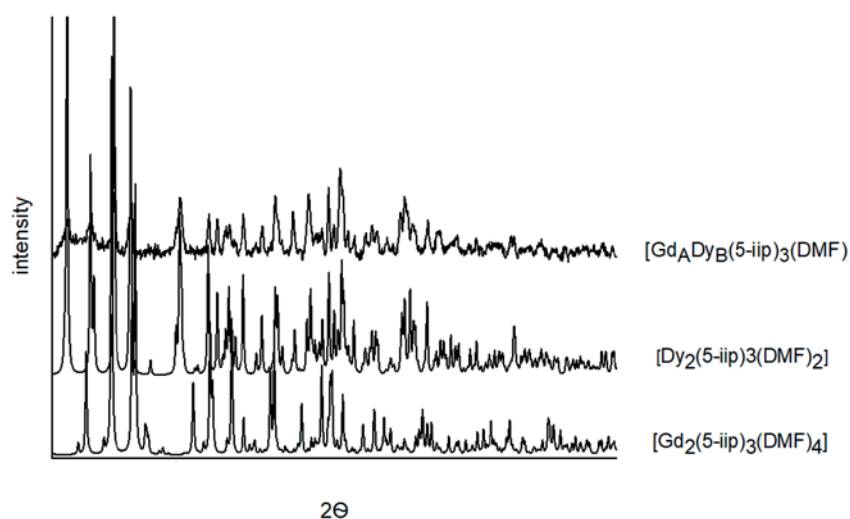


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы для гомо- и гетерометаллических каркасов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Проект №24-73-00209)

[1] Freund R. *et al.* The current status of MOF and COF applications // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2021. – Т. 60. – №. 45. – С. 23975-24001.

[2] Pan M. *et al.* Single-phase white-light-emitting and photoluminescent color-tuning coordination assemblies // *Chemical reviews*. – 2018. – Т. 118. – №. 18. – С. 8889-8935.

ПОЛУЧЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ФТАЛОЦИАНИНА ЖЕЛЕЗА(II) С РАЗЛИЧНЫМИ АКСИАЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Романенко Н.Р., Фараонов М.А., Конарев Д.В.

Лаборатория перспективных полифункциональных материалов ФИЦ ПХФ и МХ РАН
Nikita.romanov796@mail.ru

Фталоцианины представляют собой класс макроциклических соединений, нашедших свое промышленное применение в качестве красителей и пигментов, однако, широкий ряд специфических химико-физических свойств фталоцианинов обусловил возникновение и рост интереса научного сообщества к изучению данных соединений и использованию их в качестве компонентов для создания различных функциональных материалов.

Данные соединения могут быть подвергнуты модификации своей молекулярной структуры различными свойствами, что, в свою очередь, позволяет проводить настройку их физических свойств. Так, например, металлизированные фталоцианины могут образовывать координационные комплексы с различными аксиальными лигандами (как в нейтральном, так и в восстановленном состоянии). В подобных комплексах спин может быть делокализован на макроцикле фталоцианина или локализован на центральном атоме металла, что делает возможным его участие в реализации обменного взаимодействия.

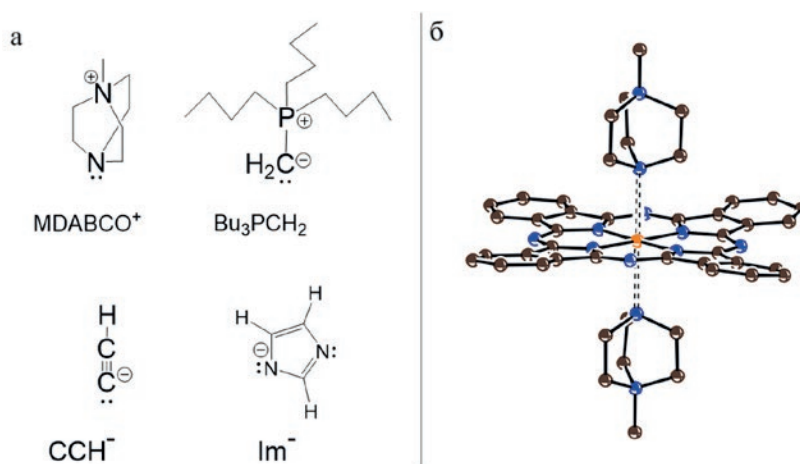


Рис. 1. Химические структуры аксиальных лигандов полученных комплексов (а); молекулярная структура одного из полученных комплексов ($\{(\text{MDABCO}^+)_2[\text{Fe}^{\text{I}}\text{Pc}^{2-}]\}^+$) (б).

В данной работе впервые был получен ряд координационных комплексов фталоцианина железа(II) с анионными, катионными и нейтральными лигандами. В качестве источников лигандов использовались N-метилдиазабиклооктан йодид ($(\text{MDABCO}^+)(\text{I}^-)$), йодид трибутилметилфосфония ($(\text{Bu}_3\text{MeP}^+)(\text{I}^-)$), ацетилид натрия ($(\text{Na}^+)(\text{CCH}^-)$), имидазол натрия ($(\text{Na}^+)(\text{Im}^-)$). Указанные комплексы были получены в виде монокристаллов, что позволило изучить их кристаллическую и молекулярную структуру, а также оптические спектры и магнитные свойства.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (регистрационный номер 124013100858-3).

БОРСОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ДИАМИНОКИСЛОТ В КАЧЕСТВЕ БНЗТ АГЕНТОВ

Рябчикова М.Н.¹, Нелюбин А.В.², Жданов А.П.², Жижин К.Ю.²

¹НИУ «Высшая школа экономики»

²ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН

ryabchikovaarita@gmail.com

¹⁰B-нейтронозахватная терапия (БНЗТ) представляет собой перспективный метод лечения злокачественных образований, на данный момент существуют два препарата, одобренных FDA, первый из которых, борфенилаланин, имеет такие недостатки, как низкая массовая доля бора в молекуле, а также малая растворимость препарата в воде. Второе соединение – боркаптан натрия, лишено этих недостатков, но его накопление происходит посредством пассивного транспорта, что снижает селективность. Таким образом, было предложено создание конъюгатов *клозо*-додекаборатного аниона и различных диаминокислот в качестве векторных фрагментов. В ходе работы были получены производные на основе ряда гомологичных диаминокислот, таких как диаминобутановая кислота (ДАБК), лизин и орнитин, а также аминокислоты, разработана и оптимизирована методика их получения, для всех синтезированных соединений была исследована биологическая активность.

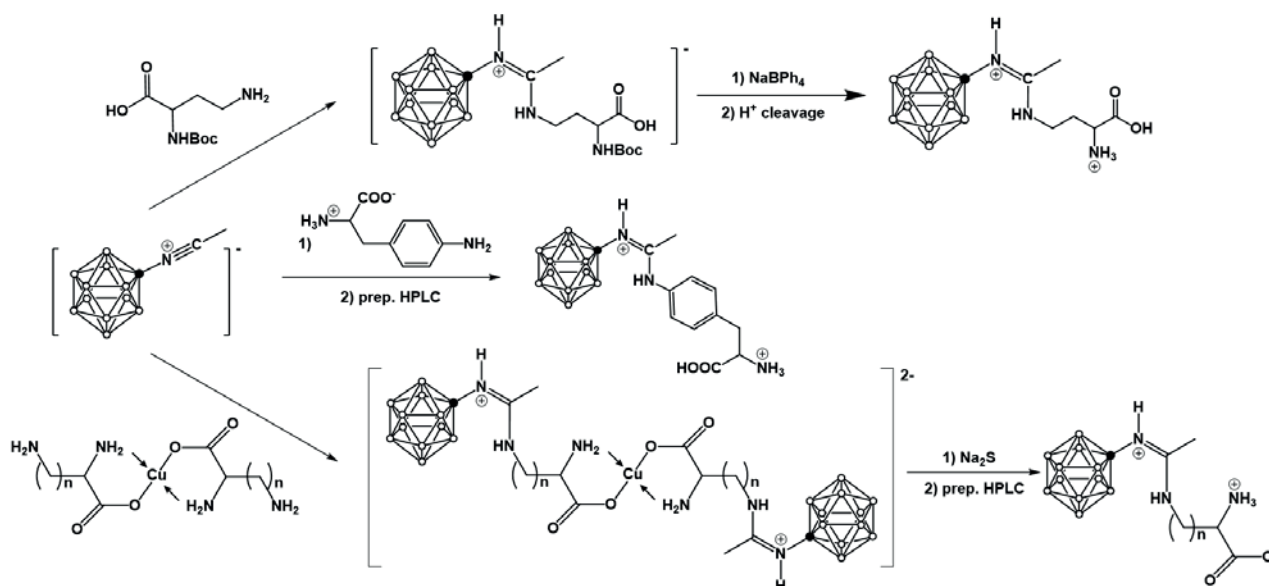


Рис. 1. Схема синтеза производных на основе ДАБК; аминокислоты; лизина ($n=3$), орнитина ($n=4$)

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда Проект № 24-13-00295

ХИМИЧЕСКАЯ СБОРКА КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА(I) С ПРОИЗВОДНЫМИ ПИРИДИНА

Самойленко Е.А.^{1,2}, Долгушин Ф.М.², Луценко И.А.²

¹Российский государственный аграрный университет им. К.А. Тимирязева, Россия

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

samoilenko2113@gmail.com

Серебро относится к *d*-металлам с координационными числами (КЧ) 2, 3, 4 и 6, что позволяет ему формировать различные по структуре комплексы - моноядерные, биядерные, полимерные, ионные и т.д. [1]. С биологической точки зрения серебро представляет собой металл, который как в свободном состоянии (наночастица серебра), так и в солях или комплексах проявляет высокую биологическую активность в отношении патогенных микроорганизмов.

В представляемом исследовании были получены комплексы серебра(I) с биологически активными карбоновыми кислотами - яблочной (H_2malat) и тиофенкарбоновой ($HtpH$), а также производными пиридина - хинолин ($quin$) и 4,4'-бипиридин (bpy). В результате ионно-обменной реакции между анионами карбоновых кислот и N-донорными лигандами получен молекулярный комплекс $[Ag(tio)(quin)_2]$ (**1**) и ионный $[Ag_2(bpy)_2] \cdot malat$ (**2**), структуры которых расшифрованы методом рентгеноструктурного анализа (рис. 1). По данным РСА моноядерный комплекс **1** монодентатно координирует trp^- анион и два нейтральных хинолиновых фрагмента, образуя КЧ 3. В случае **2** - комплексообразователь монодентатно координирует бипиридиновые фрагменты (КЧ 2), формируя бесконечные цепи; малат-анионы и молекулы воды занимают внешнюю сферу.

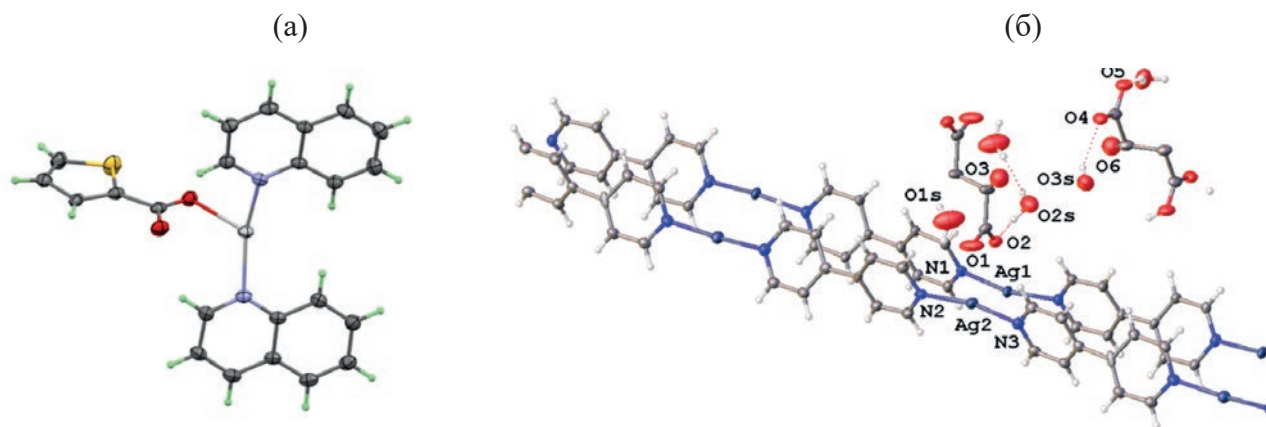


Рис. 1. Структурные формулы а) (**1**), б) (**2**)

Комплексы **1** и **2** были исследованы на непатогенном штамме *Mycolicibacterium smegmatis*: **1** - показал высокую биологическую активность (МИК 25 нмоль/диск), тогда как **2** её не продемонстрировал (МИК 250 нмоль/диск).

[1] Koshenskova K.A., Baravikov D.E., Khoroshilov A.V. Полимерные фуранкарбоксилатные комплексы Cu^{2+} и Ag^+ с 4,4'-бипиридином: синтетические подходы, строение, термическое поведение и биологическая активность. – Известия акад. Наук. Сер. химич., 2023.

ВЛИЯНИЕ ТИПА ЛЕГИРУЮЩЕЙ ПРИМЕСИ НА ФОРМИРОВАНИЕ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛА НИОБАТА ЛИТИЯ

Смирнов М.В., Бобрева Л.А., Титов Р.А., Теплякова Н.А., Сидоров Н.В.,
Палатников М.Н., Бирюкова И.В.

ИХТРЭМС КНЦ РАН, Апатиты, Россия
m.smirnov@ksc.ru

Функциональные материалы на основе сегнетоэлектрического кристалла ниобата лития (LiNbO_3), обладающего уникальными физическими свойствами, находят широкое применение в областях интегральной фотоники, лазерной техники, а также в квантово-информационных системах [1]. Состав кристалла LiNbO_3 можно регулировать как изменением соотношения $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Li}_2\text{CO}_3$ в шихте, благодаря широкой области гомогенности фазы LiNbO_3 системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$, так и путём варьирования концентрации и типа легирующей примеси [2]. Последнее играет ключевую роль в формировании дефектной структуры кристалла и, как следствие, его функциональных свойств, зависящих от концентрации и химической природы легирующей примеси. Цель данной работы заключается в использовании комплексного подхода к исследованию влияния типа легирующей примеси (редкоземельные, щелочноземельные и переходные элементы – Gd, Y, Mg, Zn и др.) на формирование дефектной структуры и оптических свойств кристалла LiNbO_3 с применением ИК спектроскопии поглощения в области валентных колебаний ОН групп, фотolumинесцентного анализа и лазерной коноскопии. В работе представлен анализ спектра фотolumинесценции кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$, который был выращен методом Чохральского в воздушной атмосфере.

Предварительный анализ показал, что спектр фотolumинесценции ($\lambda_{\text{возб}}=254$ нм) кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ состоит из широко полосы с максимумом при 415 нм. Наблюдается его сильная асимметрия с преобладанием длинноволнового хвоста. Полученные результаты коррелируют с литературными данными [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Мурманской области научно-исследовательских проектов молодых ученых в 2025 году «Исследование закономерностей формирования дефектной структуры и люминесцентных свойств нелинейно-оптических монокристаллов ниобата лития одинарного легирования редкоземельными ионами в зависимости от типа и концентрации легирующих элементов»

[1] Qi Y., Li Y. Integrated lithium niobate photonics // Nanophotonics, 2020, V 9, I. 6, P. 1287-1320.

[2] Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Б.Н., Калинин В.Т. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. — М.: Наука, 2003.

[3] Emond M.H.J., Wiegel M., Blasse G. Luminescence of stoichiometric lithium niobate crystals // Materials Research Bulletin, 1993, V. 28, P. 1025-1028.

ПОЛИМОРФИЗМ И МЕХАНОХРОМИЗМ АЦЕТАТНОГО ЦИКЛОМЕТАЛИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА Pt(II)

Сосунов Е.А.^{1,2}, Якушев И.А.¹

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

²Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева. г. Москва, Россия
boulderax159@gmail.com

Различные комплексы платиновых металлов являются перспективными соединениями для изучения в современной координационной химии. Это связано с широким спектром потенциального применения полученных соединений в качестве катализаторов, лекарственных препаратов, а также в качестве предшественников OLED дисплеев [1]. Так, одной из важных задач координационной химии является варьирование фотофизических свойств соединений путем изменения координационного окружения металла, что напрямую влияет на кристаллическую упаковку [2].

Одним из возможных лигандов, позволяющих варьировать кристаллическую упаковку являются карбоксилаты, ввиду образования различных межмолекулярных взаимодействий. Для ацетатного комплекса вида (ppy)Pt(Py)(OAc) (**1**) в различных условиях наблюдается образование 3-х полиморфов с различным числом кристаллографически независимых молекул $Z' = 1, 2, 3$ для **1A**, **1B**, **1C** соответственно. При перетирании одной из кристаллической фазы полиморфа **1** наблюдается механохромизм с образованием аморфной фазы **1D**. При этом, при добавлении капли растворителя к фазе **1D** наблюдается восстановление кристалличности. В зависимости от кристаллической упаковки, с увеличением вклада π -стекинга и Pt...Pt взаимодействий наблюдается смещение эмиссионных спектров в красную область (рис.1).

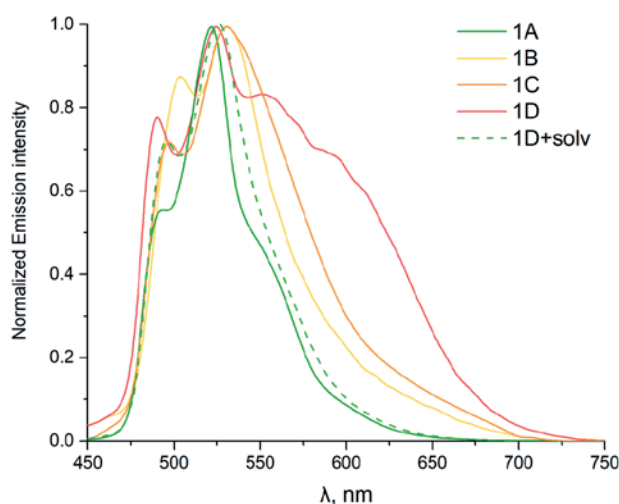


Рис. 1. Эмиссионные спектры кристаллических и аморфных фаз комплекса **1**

[1] Fleetham T., Li G., Li J. // *Advanced Materials*. – 2017. – V. 29. – №. 5. – P. 1601861.

[2] Ogawa T. et al. // *Inorganic chemistry*. – 2018. – V. 57. – №. 22. – P. 14086-14096.

КОМПЛЕКСЫ Pt(IV) С ЛИГАНДОМ СТЕРОИДНОГО ТИПА, ОБЛАДАЮЩИЕ ПРОТИВООПУХОЛЕВОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Спицына Е.В., Антонец А.А., Милаева Е.Р., Назаров А.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
katyasakh@mail.ru

Комплексы Pt(II) широко применяются в клинической практике как противоопухолевые препараты, однако их использование ограничивается высокой токсичностью и резистентностью. Одним из перспективных направлений является разработка комплексов Pt(IV), содержащих биологически активные лиганды, с целью повышения активности и селективности, а также снижения токсичности.

В данной работе представлены новые комплексы Pt(IV) на основе различных платиновых центров, в том числе производных цисплатина и оксалиплатина, с лигандом стероидного типа. Выбор такого лиганда обусловлен его способностью взаимодействовать с молекулярными мишенями, регулирующими клеточные процессы, и влиять на механизм развития опухолевых заболеваний. Кроме того, структура данного биологически активного лиганда способствует эффективному проникновению через клеточную мембрану, что может повысить биодоступность и селективность комплексов.

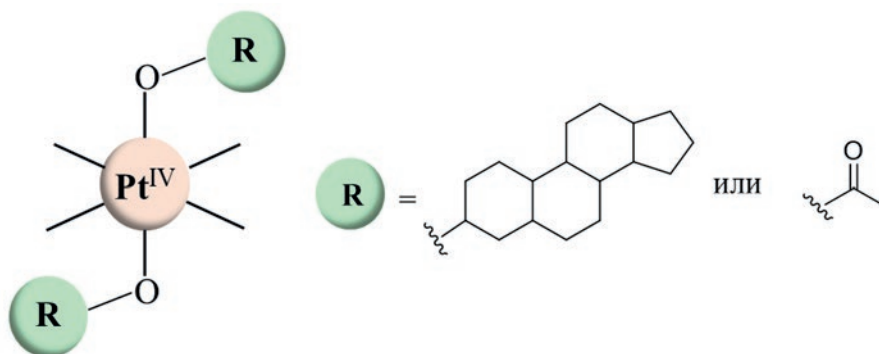


Рис. 1. Схема структур полученных комплексов Pt(IV)

Синтезированные комплексы были охарактеризованы методами ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа. Противоопухолевая активность оценивалась с использованием МТТ-теста на серии клеточных линий рака человека. Все соединения продемонстрировали активность, превышающую активность цисплатина.

Полученные результаты могут служить основой для разработки новых противоопухолевых препаратов с улучшенными фармакологическими характеристиками.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-63-00016

СТАБИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЬНЫЕ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ИРИДИЯ(III) С НАСТРАИВАЕМЫМ ПАНХРОМАТИЧЕСКИМ СВЕТОПОГЛОЩЕНИЕМ

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

¹ *Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН*

² *МГУ имени М. В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*
tatarin.sergei@yandex.ru

Циклометаллированные комплексы иридия(III) составляют один из наиболее стабильных и разнообразных классов хромофорных молекул. В свою очередь, одним из их недостатков для применения в качестве красителей в солнечных элементах, фотокатализаторов генерации водорода или агентов фотодинамической/фототермической терапии является недостаточное светопоглощение в видимой и ближней ИК-области спектра. При этом ранее нами было показано, что изменение структуры циклометаллированных и дополнительных лигандов хотя и приводит к настройке положения максимумов поглощения и коэффициентов экстинкции в видимой области спектра, достичь абсорбции в области >600 нм с использованием классических структурных модификаций все еще затруднительно. Более того, избыточное расширение сопряженной системы лигандов может приводить к изменению структуры продуктов реакции циклометаллирования, сопровождающимся потерей стабильности комплексов.

В свою очередь, использование редокс-активных о-катехолатных и о-аминофенолятных лигандов может привести к появлению дополнительных длинноволновых максимумов светопоглощения. В настоящей работе мы синтезировали серию стабильных радикальных бис-циклометаллированных комплексов иридия(III), которые демонстрируют панхроматическое поглощение и преимущественно обратимое окислительно-восстановительное поведение. Показано, что варьирование бис-циклометаллированного ядра определяет фотофизические свойства полученных соединений в ультрафиолетовой и видимой областях, тогда как модификация дополнительных о-семихиноновых/о-иминосемихиноновых лигандов регулирует светопоглощение в ближней инфракрасной области. Комплексы с карбоксилатным фрагментом оказались способны переносить заряд на полупроводник и были успешно использованы в качестве фотосенсибилизаторов. Рациональный дизайн о-аминофенолятов также позволяет выделить неокисленный комплекс (в котором дополнительный лиганд находится в аминофенольной форме), в то время как окисление ионами серебра позволяет получать полностью окисленные катионные комплексы (с дополнительным лигандом в хиноидной форме), что позволяет охарактеризовать все три редокс-состояния координированного к иридию лиганда.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда РНФ-24-73-10232

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ МОНОКРИСТАЛЛОВ ДВОЙНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Mg}$ РАЗНОГО ГЕНЕЗИСА

**Титов Р.А.¹, Бобрева Л.А.¹, Смирнов М.В.¹, Крылов А.С.², Втюрин А.Н.², Габаин А.А.¹,
Бирюкова И.В.¹, Маслобоева С.М.¹, Сидоров Н.В.¹, Палатников М.Н.¹**

¹ИХТРЭМС КНЦ РАН, Апатиты, Россия

²ИФ СО РАН, Красноярск, Россия

r.titov@ksc.ru

Применение монокристалла ниобата лития (LiNbO_3) для оптических приложений ограничено эффектом фоторефракции. Введение в кристалл «нефоторефрактивных» катионов металлов (Zn, Mg и др.) в диапазоне концентраций $\approx 4\text{--}6$ мол% приводит к существенному снижению эффекта фоторефракции и к нежелательному снижению химической, структурной и композиционной однородности. Последнее обусловлено проявлением концентрационных порогов (КП). Величины КП в кристалле LiNbO_3 при одинарном легировании составляют ≈ 3.0 и 5.5 мол% Mg и ≈ 3.95 и 5.19 мол% Zn. При этом кристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Mg}$, особенно в части проявления пороговых эффектов, исследованы явно недостаточно.

Солегирование двумя «нефоторефрактивными» примесями может взаимно усилить их влияние на физические свойства кристалла LiNbO_3 [1]. Было установлено, что особенности упорядочения структурных единиц катионной подрешетки и состояние дефектной структуры двух кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Mg}$ (3.45 мол% Zn и 1.22/1.41 мол% Mg) разного генезиса определяются преобладанием упорядочивающего механизма Mg над разупорядочивающим механизмом Zn [2]. В связи с этим, актуально проведение дополнительных исследований особенностей структуры кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Mg}$, которые содержат меньшую концентрацию катионов Mg и более высокую концентрацию катионов Zn. В настоящей работе, с применением методов спектроскопии КРС и ИК-спектроскопии поглощения в области валентных колебаний ОН-групп, будут проанализированы особенности структуры кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Mg}$ (3.911/4.48 мол% Zn и 1.005/1.04 мол% Mg) разного генезиса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Мурманской области научно-исследовательских проектов молодых ученых в 2025 году «Особенности формирования структуры высокосовершенных нелинейно-оптических монокристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Mg}$ разного генезиса»

[1] Kasemir K., Betzler K., Matzas B., Tiegel B., Wahlbrink T., Wöhlecke M., Gather B., Rubinina N., Volk T. Influence of Zn/In codoping on the optical properties of lithium niobate // Journal of Applied Physics. – 1998. – V. 84. – № 9. – P. 5191-5193.

[2] Титов Р.А., Смирнов М.В., Бобрева Л.А., Теплякова Н.А., Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Маслобоева С.М., Крылов А.С., Втюрин А.Н., Сидоров Н.В. Оптические свойства, структурная однородность и дефектные центры монокристаллов двойного легирования $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Mg}$, полученных по разным технологиям // Перспективные материалы. – 2024. – № 8. – С. 5-22.

СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ ПАЛЛАДИЯ

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

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
tonkova@igic.ras.ru

Соединения, содержащие палладий в своей структуре, широко известны как катализаторы различных гомогенных и гетерогенных процессов. Включение палладия в макрогетероциклические лиганды, например, фталоцианины, позволяет улучшить каталитическую активность, обеспечивая термодинамический и кинетический контроль проведения различных реакций. С этой точки зрения такой класс макрогетероциклических соединений как фталоцианины играет важную роль в окислении SH-содержащих субстратов до дисульфидов.

В данной работе изучена каталитическая активность и проведено сравнение для комплексов периферически пиперазинзамещенных фталоцианинов палладия и кобальта на примере реакции окисления N,N-диэтилдитиокарбамата натрия (ДТК) (рис. 1).

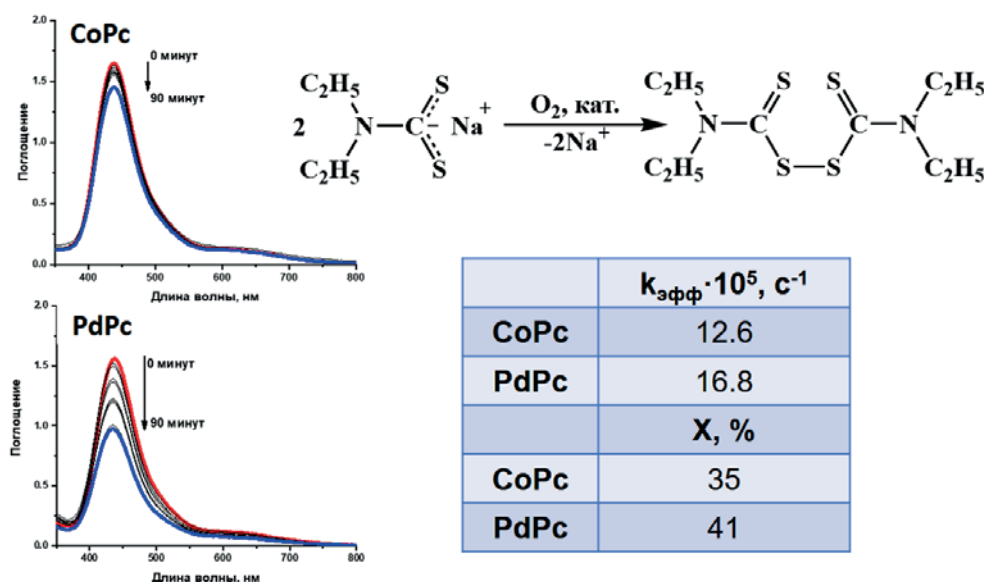


Рис. 1. Каталитическая активность на примере реакции окисления ДТК

В работе получены кинетические закономерности окисления ДТК в присутствии синтезированных металлофталоцианинов. Выявлено, что фталоцианинат палладия обладает лучшей каталитической активностью в представленной серии катализаторов. Полученные соединения служат перспективными блоками для дальнейшей функционализации, например, иммобилизации на носители неорганической природы, что открывает возможность получения гибридных материалов с полезным приложением.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 22-73-10158)

ТЕТРАБЕНЗОТРИАЗОКОРРОЛЫ КРЕМНИЯ: НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ, ИЗУЧЕНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Харин С.В., Зыбалов М.Д., Кузовлев А.С., Горбунова Ю.Г.

Лаборатория координационной химии щелочных и редких металлов
ИОНХ РАН, Москва, Россия
angruhedgehog@yandex.ru

Тетрабензотриазокорролы относятся к классу тетрапиррольных соединений, представители которого известны разнообразием полезных фотохимических свойств [1]. Интенсивное поглощение света как в синем (400-450 нм), так и в красном (600-650) диапазоне - выгодное отличие тетрабензотриазокорролов от порфиринов, поглощающих в основном в УФ-области и гораздо меньше - в красной, и от фталоцианинов, у которых отсутствует поглощение в синей области видимого спектра. Особенно выделяются комплексы кремния с тетрабензотриазокорролами, обладающие прекрасными фотохимическими характеристиками и позволяющие вводить различные заместители в аксиальные положения, за счет чего можно направленно изменять свойства макроциклов: растворимость, максимумы поглощения, интенсивность люминесценции, стабильность [2].

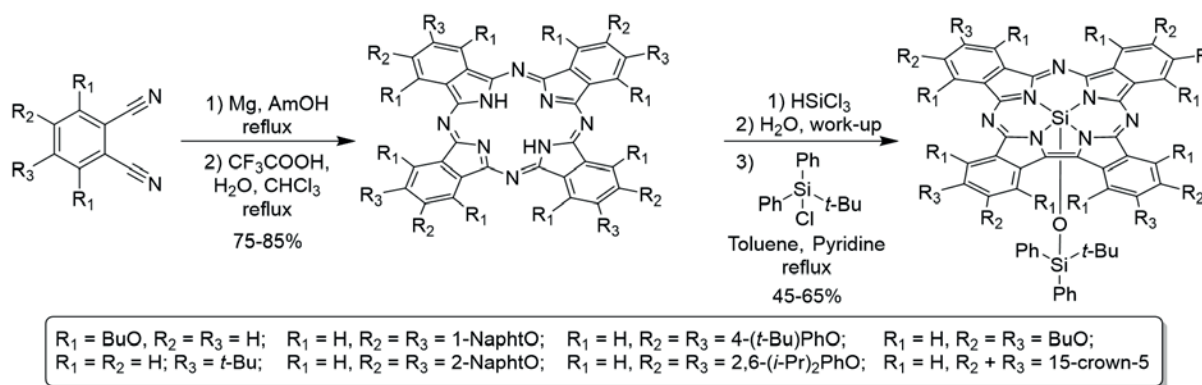


Рис. 1. Схема синтеза силилокси замещённых тетрабензотриазокорролов кремния

В данной работе был синтезирован ряд α -/ β -замещённых тетрабензотриазокорролов кремния с высокими выходами из исходных фталонитрилов в пять стадий: получение фталоцианината магния, получение свободного фталоцианина, превращение фталоцианина в хлоркоррол кремния, гидролиз до гидроксикоррола, постановка трет-бутилдифенилсилильной защиты (рис. 1). Полученные соединения охарактеризованы методами MALDI-TOF масс-спектрометрии, ¹H, ¹³C ЯМР-спектроскопии, а также изучены их спектральные характеристики. Установлена взаимосвязь «структура – фотохимические свойства» для ряда полученных тетрабензотриазокорролов кремния.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИОНХ РАН

[1] Raboui H., Lough A. J., Szawiola A. M. *Inorganic Chemistry*. **2018**, 57, 5174–5182.

[2] Mitra, K.; Hartman, M.C.T. *Org. Biomol. Chem.* **2021**, 19, 1168–1190.

АЭРОГЕЛИ $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{Ge}_7\text{O}_{16})(\text{H}_2\text{O})_x$ И GeO_2 : СИНТЕЗ, ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ, ДОПИРОВАНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

Хвощевская Д.А.^{1,2}, Веселова В.О.²

¹Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья ИОНХ РАН, Москва, Россия
KhvoshchevskayaDA@my.msu.ru

Нанодисперсный GeO_2 - уникальный материал, который используется в фотокатализе, биомедицине и в оптических устройствах. В настоящее время наблюдается интерес к разработке высокопористых ультрадисперсных материалов. Высокая пористость характерна для аэрогелей, но на данный момент известно лишь о единичных попытках получить GeO_2 -аэрогели. Для получения таких аэрогелей проводят гидролиз алкоксидов германия, которые требуют работы в инертной атмосфере и имеют высокую стоимость.

На первом этапе работы была изучена область существования гелей в системе GeO_2 - NH_3 - H_2O и подобраны растворители, пригодные для проведения сверхкритической (СК) сушки. Полученные аэрогели имели состав $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{Ge}_7\text{O}_{16})(\text{H}_2\text{O})_x$ ($S_{\text{БЭТ}}$ 200 м²/г). При 300°C наблюдалось разложение до $(\text{NH}_4)_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ ($S_{\text{БЭТ}}$ 350 м²/г), затем до аморфного GeO_2 .

Были подобраны оптимальные силилирующие агенты и их концентрации для модификации поверхности лиогелей с различной предысторией для проведения сушки при атмосферном давлении (СПАД). $S_{\text{БЭТ}}$ после СПАД достигала 140 м²/г.

Были изучены люминесцентные характеристики полученных высокодисперсных германатов аммония и GeO_2 . Для всех образцов наблюдались максимумы люминесценции при 447, 485 и 530 нм при возбуждении $\lambda_{\text{ex}} = 390$ нм. Интенсивность и соотношение полос зависела от фазового состава и размера частиц.

Введение допантов в матрицу GeO_2 позволяет получать люминофоры с диапазоном высвечивания от УФ-синего до ближнего ИК диапазона. Для введения второго компонента использовался метод пропитки. Равномерного распределения иона-допанта в объеме аэрогеля удалось достичь при высоких концентрациях GeO_2 в геле и увеличении времени пропитки. Анализ люминесцентных свойств показал, что вне зависимости от условий синтеза характер люминесценции в данном случае полностью определяется матрицей оксида германия. Однако присутствие ионов празеодима позволило увеличить интенсивность зеленой люминесценции матрицы GeO_2 .

Таким образом, в результате были получены аэрогели состава $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{Ge}_7\text{O}_{16})(\text{H}_2\text{O})_x$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ и GeO_2 , в том числе допированные ионами Pr^{3+} с высокими удельными поверхностями, разработана методика, позволяющая проводить сушку гелей при атмосферном давлении с сохранением высокой удельной поверхности и изучены люминесцентные свойства этих материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-73-10182.

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДА МЕДИ И ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЁНОК НА ЕГО ОСНОВЕ

Шахов В.А.^{1,2}, Симоненко Н.П.¹, Симоненко Т.Л.¹, Симоненко Е.П.¹

¹Лаборатория физикохимии керамических материалов, ИОНХ РАН, Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия
kovlsaaldm@gmail.com

В последние годы к наноразмерным материалам проявляется особый интерес из-за их уникальных свойств. Одним из таких материалов является оксид меди, который имеет широкое применение во многих областях. В частности, оксид меди(II) широко используется при изготовлении оптоэлектронных устройств, в технологии хранения энергии, газовой сенсорики, в качестве катализаторов, а также при изготовлении токопроводящих структур [1]. Отличительным свойством оксида меди(II) является ширина запрещенной зоны, составляющая около 1,2 эВ. Существует множество подходов к синтезу наноразмерных оксидов металлов. Например, используются химическое осаждение из газовой фазы, вакуумное испарение, электрохимическое осаждение, термическое окисление, электронно-лучевое испарение, химическое осаждение из раствора, золь-гель метод, а также гидротермальный синтез. Последний является одним из наиболее эффективных и удобных подходов к синтезу наноразмерных оксидов металлов, в том числе с анизотропной микроструктурой [2,3]. Таким образом, целью данной работы было изучение процесса синтеза наноразмерного оксида меди(II) в гидротермальных условиях с использованием ацетата меди в качестве предшественника. Синтез целевого CuO осуществляли по следующей методике. Водный раствор ацетата меди(II) помещали в стальной автоклав с тефлоновой вставкой, после чего нагревали до целевой температуры (100, 150 и 200°C) и выдерживали в течение 2 часов. Частицы полупродукта формировались за счет частичного гидролиза и термической деструкции предшественника. На основании результатов термического анализа был выбран режим дополнительной термообработки гидроксида меди(II) для формирования порошков CuO. Полученные порошки оксида меди(II) также были использованы для формирования композитных плёнок на поверхности подложек из пеноникеля с целью изучения их электрохимических характеристики и оценки перспектив возможного применения в качестве электродов суперконденсаторов.

[1] M. Sh. Hassan, T. Amna, O-Bong Yang et al. Smart copper oxide nanocrystals: Synthesis, characterization, electrochemical and potent antibacterial activity, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2012. Vol.97. P.201-206.

[2] Simonenko T.L., Bocharova V.A., Gorobtsov P.Y. et al. Formation of Hierarchical NiO Coatings on the Surface of Al₂O₃ Substrates under Hydrothermal Conditions. *Russ. J. Inorg. Chem.* 65, 1292–1297 (2020). <https://doi.org/10.1134/S0036023620090193>.

[3] Simonenko, T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov, P.Y. et al. Hydrothermally synthesized hierarchical Ce_{1-x}Sm_xO_{2-δ} oxides for additive manufacturing of planar solid electrolytes. *Ceramics International*. 48, 22401-22410 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.252>.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{M}_x\text{Ce}_{0.9-x}\text{O}_2$

Шелепин И.В.¹, Загайнов И.В.², Либерман Е.Ю.¹

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. В качестве объекта исследований выбран диоксид церия из-за наличия редокс-перехода $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$, кислородных вакансий и высокой мобильности кислорода в кристаллической решетке. Для повышения каталитической активности CeO_2 проводят допирование ионами d- и f-элементами, которые являются перспективными катализаторами.

Синтезированы катализаторы $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{M}_x\text{Ce}_{0.9-x}\text{O}_2$ (M – Sm, Nd, Bi, Ti, Sn) методом соосаждения с последующим прокаливанием при температуре 500°C. Проведена характеристика синтезированных катализаторов методами РФА, Рамановская спектроскопия, ПЭМ, СЭМ, низкотемпературная адсорбция азота, элементный анализ (ICP-OES) и др. Каталитическую активность образцов (масса 0.1 г) в реакции окислительной деструкции кармузина исследовали на фотокаталитической установке с светодиодом 100W 360-365 нм, при температуре 50-60°C и при добавлении 3% пероксида водорода. Также исследовали каталитическую активность образцов (масса 0.3 г) в модельной реакции окисления СО на установке с проточным реактором. Использованная модельная газовая смесь имела следующий состав (об.%): СО – 1; O_2 – 2; N_2 – 97. Испытания проводили при объемном расходе газовой смеси 60 мл/мин в интервале температур 20 – 500°C.

Образование твердых растворов подтверждено результатами экспериментов по РФА. Средний размер кристаллитов существенно не изменялся и варьировался в диапазоне 5–10 нм. Образование монофазного продукта – твердого раствора со структурой флюорита, также было подтверждено результатами электронной дифракции SAED и Рамановской спектроскопией. Согласно ПЭМ, образцы имеют агломерированную структуру. Отдельные близкие к сферическим наночастицы имели размер около 4–10 нм, что соответствует размеру кристаллитов, рассчитанных по уравнению Шеррера. При введении третьего допанта удельная поверхность увеличивалась с 79 м²/г для исходной системы до 85–120 м²/г.

Образцы состава $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Nd}_{0.05}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_2$ ($T_{100\%} = 130^\circ\text{C}$), $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Sn}_{0.05}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_2$ ($T_{100\%} = 160^\circ\text{C}$) имеют наименьшую температуру полного окисления СО, по сравнению с модельным образцом $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_2$ ($T_{100\%} = 215^\circ\text{C}$). Степень деструкции кармузина (α) после 100 минут процесса для наиболее активных катализаторов составила: 99,1 % ($\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Bi}_{0.05}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_2$), 98,3 % ($\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Fe}_{0.05}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_2$), а для модельного образца $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_2$ – 93,2%.

Системы, содержащие небольшое количество третьего допанта, увеличивают активность катализаторов. Дальнейшее повышение содержания допанта приводит к снижению активности. Разработанные катализаторы в дальнейшем могут быть использованы в качестве носителей активного компонента в фотокатализе и в системах газоочистки.

ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ В ОКТАГИДРОТРИБОРАТНОМ АНИОНЕ

**Шуляк А.Т.¹, Лукошкова А.А.¹, Селиванов Н.А.¹, Голубев А.В.¹,
Быков А.Ю.¹, Жижин К.Ю.¹, Кузнецов Н.Т.¹**

*Лаборатория химии бора и гидридов ИОНХ РАН
at.shulyak@yandex.ru*

Замещенные производные октагидротриборатного аниона вида $[B_3H_7L]^-$, где $L = O, N, S, P$ – нуклеофилы, $[B_3H_7Hal]^-$ и $[B_3H_6Hal_2]^-$, $[B_3H_6COOR]^-$ вызывают большой интерес в области неорганической химии. Они могут рассматриваться как прекурсоры для получения различных высокотемпературных покрытий методом CVD, как компоненты ионных жидкостей, а также «строительный материал» для получения высших кластерных борородов.

Получение замещенных производных октагидротрибората представляет собой сложный многофакторный процесс, поэтому немногие из методов подробно описаны в литературе. В ходе данной работы были оптимизированы методики получения замещенных производных $[B_3H_7Nu]^-$, где $Nu = RCN$ ($R = CH_3, et, i-Pr, Pr, Pn$), RNH_2 (Ph, Bn, C_9H_{10}), Et_2NH , Et_3N и $Bu_4N[B_3H_7Hal]$, $Bu_4N[B_3H_6Hal_2]$, где $Hal = Cl^-, Br^-$, $[B_3H_6COOR]^-$ и замещенных производных с аминокислотами, а также диаминами. Исследованы физико-химические свойства полученных соединений.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИОНХ РАН

[1] Grinderslev JB, Møller KT, Yan Y, et al. *Dalt Trans.* 2019;48(24), 8872-8881.

[2]. Moussa G., Moury R., Demirci U.b., Sener T. MP. *Int J Energy Res.* 2013;37(8), 845-842.

ПОЛИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ С ЛИГАНДАМИ ПИР(ИД)ОНОВОГО ТИПА: ВОДОРАСТВОРИМОСТЬ И ПРОТИВООПУХОЛЕВАЯ АКТИВНОСТЬ

Шутков И.А., Овакимян С.А., Мельничук Н.А., Назаров А.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
 ilya-shutkov@med.chem.msu.ru

Среди неплатиновых противоопухолевых соединений металлов наилучший потенциал на данный момент показали соединения рутения, которые обладают более низкой общей токсичностью *in vivo* по сравнению с платиновыми препаратами и не проявляют кросс-резистентности. Так соединение BOLD-100 в 2021 году было одобрено FDA в качестве первого орфанного препарата рутения для лечения рака желудка, а в настоящее время находится в стадии одобрения для более широкого применения в химиотерапии. Также ведутся разработки других металлов, которые часто не проявляются кросс-резистентности по отношению к препаратам платины ввиду отличного механизма противоопухолевого действия. Перспективным подходом в современной науке является объединение в одной молекуле двух фармакофорных фрагментов, которыми могут выступать в том числе биоактивные металлоцентры. Такой подход позволяет реализовать сразу несколько механизмов биологической активности, тем самым корректировать профиль активности и фармакокинетические характеристики.

В данной работе в качестве лигандов используются производные пиранов – природных соединений, которые обладают собственной биологической активностью (рис. 1). Например, коменовая кислота обладает антиоксидантными свойствами, оказывает выраженное противовоспалительное, регенераторное действие и применяется в качестве лекарственного препарата «Бализ-2».

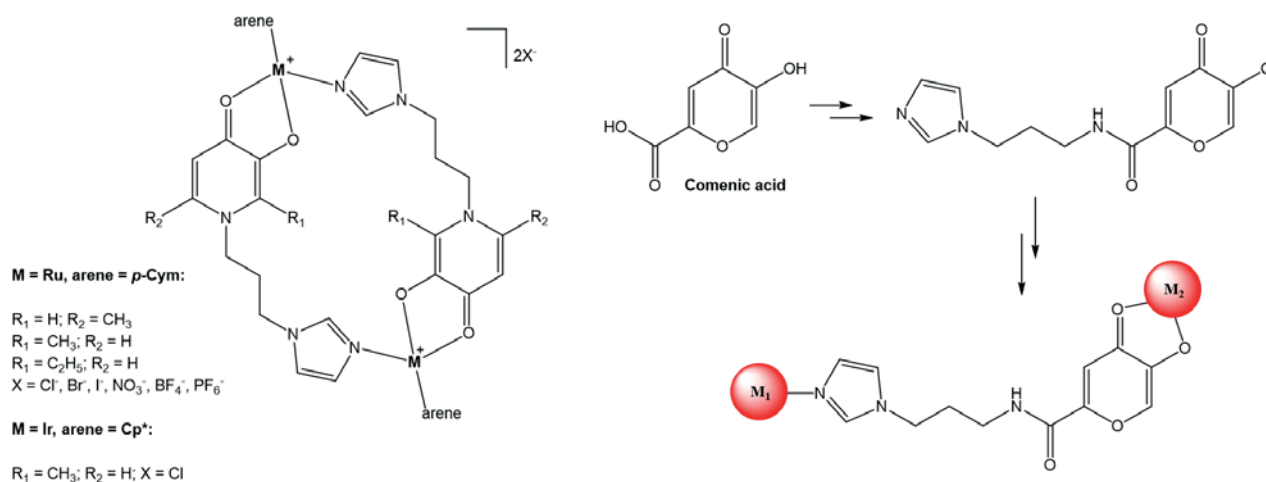


Рис. 1. Стратегия дизайна полиметаллических комплексов с пир(ид)оновыми лигандами

На основе таких лигандов получена серия полиядерных комплексов, которые демонстрируют высокую стабильность в физиологических средах, перспективную противоопухолевую активность в экспериментах *in vitro* и хорошую растворимость в воде.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-73-01076

СИНТЕЗ НОВЫХ КАРБОРАНИЛ-ННС КАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ

Эрдели К.Э.,^{1,2} Тимофеев С.В.,² Ануфриев С.А.,² Насырова Д.И.,^{3,4} Сиваев И.Б.^{1,2}

¹Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,
20 ул. Мясницкая, 101000 Москва, Российская Федерация.

²Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук,
ул. Вавилова, 119334 Москва Российская Федерация

³Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского, Российская академия наук, Ленинский
проспект, 47, Москва, 119991, Российская Федерация

⁴Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет),
пер. Институтский, 9, г. Долгопрудный,
Московская область, 141700, Российская Федерация
erd.cyrill@gmail.com

Карбораны — это полиэдрические бор-углеродные молекулярные кластеры, которые являются привлекательными в качестве лигандов благодаря своей уникальной геометрии, электронным свойствам и широким возможностям к функционализации[1]. Несмотря на широкую известность карбеновых лигандов карборанил-карбеновые лиганды изучены достаточно слабо, хотя могут проявлять интересные каталитические и биологические активные свойства[2,3].

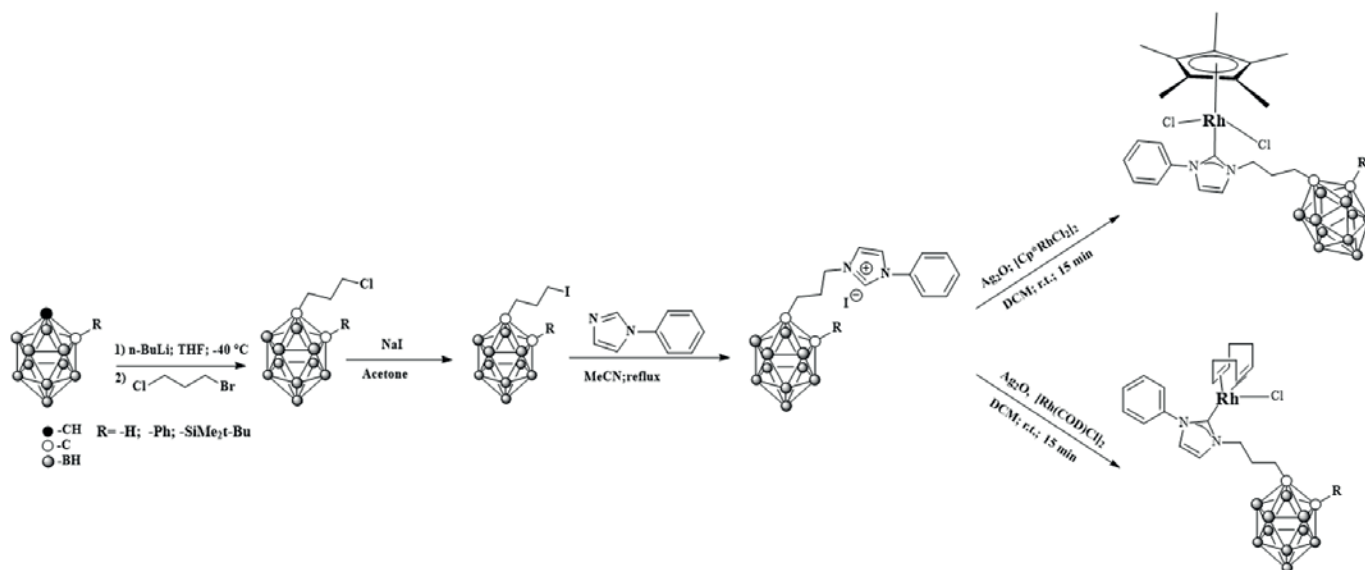


Рис. 1. Схема синтеза карборанил-карбеновых комплексов родия.

В данной работе нами были синтезированы новые карборанил-карбеновые комплексы родия на основе икосаэдрического 1,2-дикарба-клозо-карборана (*орто*-карборана) (Рисунок 1) со стерически нагруженными углеводородными лигандами. Все промежуточные и конечные соединения были охарактеризованы мультядерной спектроскопией ЯМР, масс-спектрометрией высокого разрешения и рентгеноструктурным анализом.

[1] Grimes R.N. Carboranes. 2016. Vol. 21, № 1. 1–9 p.

[2] Holmes J., Pask C.M., Willans C.E. Chelating N-heterocyclic carbene-carboranes offer flexible ligand coordination to IrIII, RhIII and RuII: Effect of ligand cyclometallation in catalytic transfer hydrogenation // Dalt. Trans. 2016. Vol. 45, № 40. P. 15818–15827.

[3] Holmes J. et al. Tethered N-Heterocyclic Carbene-Carboranyl Silver Complexes for Cancer Therapy: research-article // Organometallics. American Chemical Society, 2019. Vol. 38, № 12. P. 2530–2538.

СОРБЦИЯ ТЕТРАЦИКЛИНА НА КОМПОЗИТЕ УГОЛЬ-БЕНТОНИТ

Яшкова Д.Н.¹, Гришин И.С.², Смирнов Н.Н.²

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН),
Иваново, Россия

²ФГБОУ ВО «Ивановский химико-технологический университет» (ИГХТУ),
Иваново, Россия
dasha.nicolaevna@mail.ru

Одним из способов получения нанокompозитов на основе бентонита является модификация алюмосиликата. Введение посторонних наночастиц способствует разрушению иерархической структуры, образованной в результате слипания отдельных кристаллитов слоевого силиката, и может привести к изменению текстурных и физико-химических свойств полученного композита. Среди используемых модификаторов интерес представляет активированный уголь.

Весьма интересной представляется задача синтеза адсорбентов из различных видов сырья с использованием методов механохимической активации (МХА). Это позволит существенно повысить сорбционную способность данного материала за счет накопления в кристаллической структуре адсорбента дефектов различного рода и увеличения числа кислотных центров на их поверхности [1, 2].

Проведено механохимическое модифицирование бентонита активированным углем и получен композит уголь-бентонит. Увеличение удельной поверхности и пористости после механохимической активации по сравнению с расчетной указывает на взаимодействие между компонентами. ИК-спектроскопией установлено образование дополнительных функциональных групп, которые могут выступать в роли активных центров, что положительно влияет на адсорбционные свойства. Показано, что композит уголь-бентонит обладает высокой сорбционной активностью по отношению к лекарственному препарату – тетрациклин гидрохлорид. Полученные данные могут быть полезны при разработке эффективных сорбентов при очистке сточных вод фармацевтических предприятий.

**Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР
(проект № FZZW-2024-0004) и с использованием ресурсов центра коллективного
пользования научным оборудованием ИГХТУ**

[1] Khamroev J.Kh, Fayzullaev N.I., Khaidarov G. Sh., Temirov F.N., Jalilov M.Kh. Texture and Sorption Characteristics of Bentonite-Based Sorbents // Ann. Romanian Soc. Cell Biol. 2021. Vol. 25, Issue 4. P. 828 – 849.

[2] Кузнецов Н.Б. Синтез и применение углеродных сорбентов // Соросовский Образовательный Журнал. 1999. № 12. С. 29–34.

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БОРИЛИРОВАННЫХ ИМИДАТОВ НА ОСНОВЕ ЦИАНОБОРГИДРИДА

Алексеев Н.В.^{1,2}, Колбунова А.В.¹, Ключкин И.Н.¹, Жижин К.Ю.¹

¹Лаборатория химии бора и гидридов, ИОНХ РАН, Москва

²Факультет химии, НИУ ВШЭ, Москва

alexeevnik71@gmail.com

В настоящее время химия малых молекул, содержащих один атом бора, активно развивается. Данные системы обладают богатым структурным разнообразием и множеством химических свойств. Одной из причин такого разнообразия является способность соединений бора выступать в качестве кислот Льюиса и образовывать комплексы с соответствующими основаниями. Среди подобных соединений особое место занимают карбоксибораны общего вида ABH_2CN , $A=R_3N$, R_3P . В настоящей работе на основе цианоборанов были получены борилированные имидаты общего вида $[ABH_2C(OR)NHCH_3]CF_3SO_3$ ($R = H, CH_3, C_2H_5$). Для получения целевых производных была предложена следующая схема. На первой стадии процесса происходило алкилирование атома азота циано-группы с образованием $[ABH_2CNCH_3]CF_3SO_3$. Далее к полученной соли добавляли соответствующий нуклеофил с получением целевого имидата $[ABH_2C(OR)NHCH_3]CF_3SO_3$.

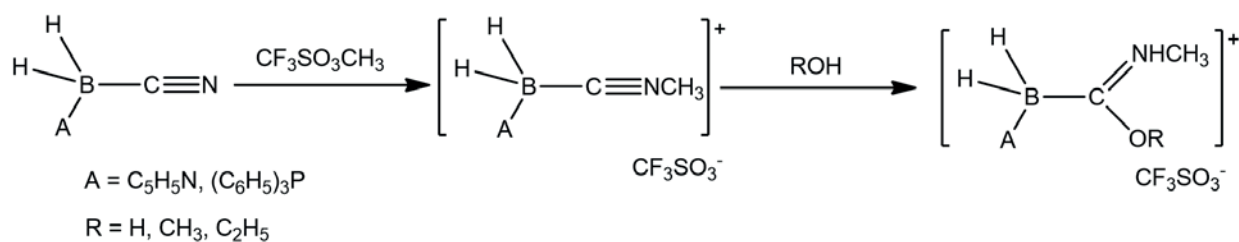


Схема 1. Синтез борилированных имидатов общего вида $[ABH_2C(OR)NHCH_3]CF_3SO_3$.

Полученные продукты были охарактеризованы методами мультядерной ЯМР-спектроскопии (1H , ^{11}B и ^{13}C) и ИК-спектроскопии.

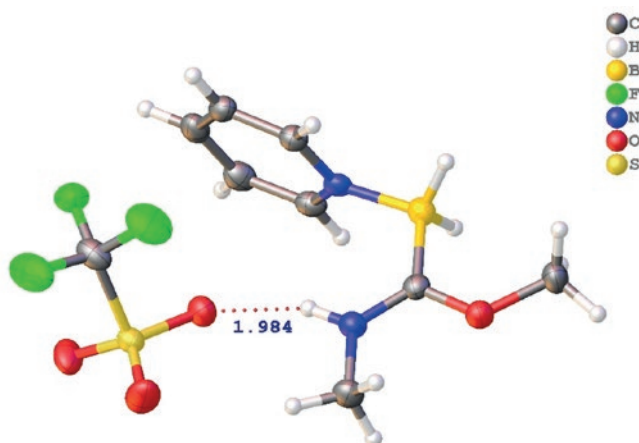


Рис.1. Строение $[C_5H_5NBH_2C(OCH_3)NHCH_3]CF_3SO_3$ по данным РСА

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России
в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

СИНТЕЗ МАХ-ФАЗЫ Nb_2AlC КАК ПРЕКУРСОРА МАКСЕНА Nb_2CT_x

**Барсуковский К.А.^{1,2}, Нагорнов И.А.¹, Мокрушин А.С.¹, Симоненко Н.П.¹,
Симоненко Т.Л.¹, Симоненко Е.П.¹, Кузнецов Н.Т.¹**

¹Лаборатория физикохимии керамических материалов ИОНХ РАН

²РХТУ им. Д.И. Менделеева

kbarsukovskiy@yandex.ru

В последнее десятилетие большой интерес у научного сообщества вызывают максены и исходные вещества для их получения – МАХ-фазы. Свойства МАХ-фаз и реакционная способность в значительной степени зависят от их чистоты, что предполагает разработку методов их получения с минимальным содержанием примесей. Одной из перспективных МАХ-фаз является Nb_2AlC , который может оказаться интересным в качестве спекающей добавки для высокотемпературной керамики, максен же Nb_2CT_x , получаемый на ее основе, может быть весьма перспективным компонентом газочувствительных слоев хеморезистивных газовых сенсоров. В связи с этим изучение возможностей оптимизации синтеза МАХ-фазы Nb_2AlC повышенной чистоты и максена Nb_2CT_x , на его основе является актуальной и практически значимой задачей.

Изучено влияние температуры и мольного соотношения исходных реагентов (порошков Nb, Al, C и KBr) на содержание целевой МАХ-фазы Nb_2AlC . Разработана методика синтеза максена Nb_2CT_x . Полученные образцы охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа – рис.1.

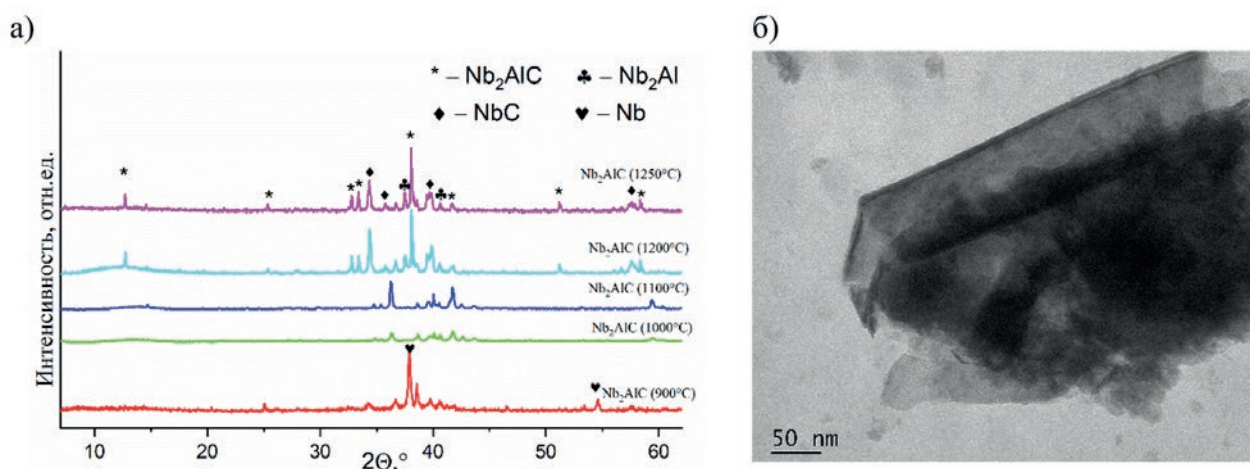


Рис. 1. Рентгенограммы образцов Nb_2AlC , полученных при температурах 900°C–1250°C, $(n(\text{Nb}):n(\text{Al}):n(\text{C}))=2:1.1:0.9$, $m(\text{KBr}):m(\text{Nb}+\text{Al}+\text{C})=1:1$ – (а); микроструктура Nb_2CT_x (по данным ПЭМ) – (б)

**Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России
в рамках государственного задания ИОНХ РАН.**

СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КЛАСТЕРНЫХ АНИОНОВ БОРА С ПСЕВДОГАЛОГЕНИДНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ И КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

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

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

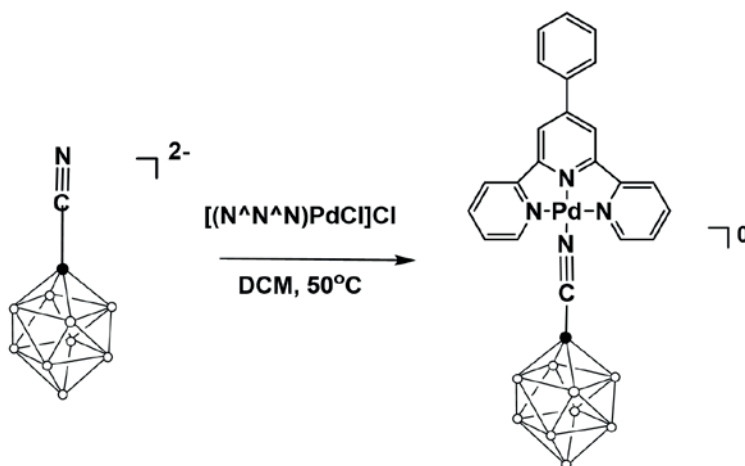
²ИОНХ РАН им. Н. С. Курнакова, Москва, Россия

bilbulyanalina@gmail.com

Одной из актуальных задач, связанных с химией кластерных анионов бора, является разработка методов его направленной функционализации. При этом получение координационных соединений на основе замещенных *клозо*-боратов позволяет существенно расширить функционал целевых соединений и материалов. Данный синтетический подход может быть использован в создании веществ с потенциальной фармакологической активностью.

Циано- и тиоцианопроизводные *клозо*-боратных анионов общего вида $[B_nH_{n-1}X]^{2-}$, $n=10,12$, $X=CN, SCN$ являются удобными лигандами для создания координационных соединений на основе Pt(II), Pt(IV), Pd(IV) за счет координации через атом азота. *Клозо*-борат-содержащие лиганды с псевдогалогенидными заместителями получали как с помощью многостадийного процесса, основанного на введении и последующем нуклеофильном замещении фенилиодониевой группы, так и прямым взаимодействием псевдогалогенов с кластерными анионами бора.

Для полученных производных $[B_nH_{n-1}X]^{2-}$, $n=10,12$, $X=CN, SCN$ были исследованы процессы комплексообразования с металлами платиновой группы. Например, реакция аниона $[B_nH_{n-1}X]^{2-}$ с терпиридиновым комплексом палладия(II) протекает в соответствии со схемой:



Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ(II) С АЦИЛГИДРАЗОНАМИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Владимирова А.Е.^{1,2}, Матюхина А.К.², Зорина-Тихонова Е.Н.^{1,2},
Шмелев М.А.², Гоголева Н.В.², Кискин М.А.², Еременко И.Л.²

¹НИУ ВШЭ, Москва

²Лаборатория химии координационных полиядерных соединений, ИОНХ РАН
alex.vl2634@gmail.com, matyukhinaanya@gmail.com

Комплексообразование биоактивных органических молекул с биометаллами позволяет создавать мультифункциональные соединения с повышенной биологической активностью [1]. В качестве лигандов перспективны ацилгидразоны – соединения с широким спектром биологической активности [2], а в качестве металла – медь(II), участвующая в жизненно важных процессах организма [3].

В рамках данной работы было изучено влияние заместителей в ацилгидразоновых лигандах и условий синтеза на структуру полученных координационных соединений Cu(II). Например, проведение реакций из $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ приводит к образованию мооядерных комплексов, а из $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – полиядерных (рис. 1). Стабильные на воздухе комплексы и соответствующие ацилгидразоны были исследованы на различные типы биоактивности. Комплекс $[\text{Cu}(\text{EtOH})(\text{L})(\text{NO}_3)]$ показал выраженную антипротозойную активность против *Colpoda steinii*, превосходящую эталонный препарат хлорохин. Также комплекс продемонстрировал цитотоксическое действие против опухолевых клеток Hela (рак шейки матки) и A549 (немелкоклеточный рак легкого), вдвое превышающее активность цисплатина.

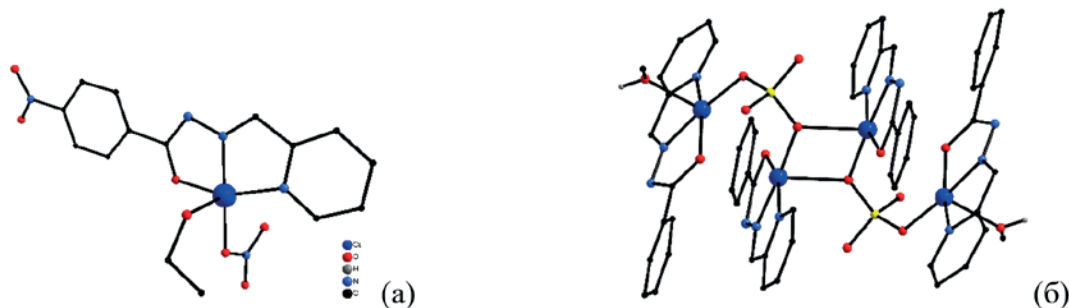


Рис. 1. Строение комплексов $[\text{Cu}(\text{EtOH})(\text{L})(\text{NO}_3)]$ (а) и $[\text{Cu}_4(\text{L})_4(\text{SO}_4)_2] \cdot 2\text{MeOH}$ (б) (атомы Н при атомах С и сольватные молекулы MeOH не показаны)

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 22-73-10199

[1] Yang T., Niu F. et al. Synthesis, Characterization, Crystal Structures, and Antimicrobial Activity of Cobalt(II) and Iron(III) Complexes Derived from *N'*-(2-Hydroxybenzylidene)-3-Methylbenzohydrazide. Russ. J. Coord. Chem. 2016, 42, 402-409.

[2] Socea L.-I., Barbuceanu S.-F., et al. Acylhydrazones and Their Biological Activity: A Review. Molecules. 2022, 27(24), 8719.

[3] Linder M.C., Hazegh-Azam M. Copper biochemistry and molecular biology. Am. J. Clin. Nutr. 1996, 63(5), 797S-811S.

НОВЫЕ РУТЕНИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ТИПА ХОВЕЙДЫ-ГРАББСА С ТРИДЕНТАТНЫМИ БЕНЗИЛИДЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

Волчков Н.С., Логвиненко Н.А., Салахова В.И., Каганский М.В.,
Жижкин С.М., Зубков Ф.И.

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия
volchkovns@gmail.com

В представленном исследовании были изучены новые катализаторы типа Ховейды-Граббса 2-го поколения, содержащие бензилиденовые лиганды с тремя сайтами координации (Рис. 1). Ранее наша научная группа уже писала комплексы, обладавшие незавершенной 16-тиэлектронной оболочкой, в то время как в литературе были описаны катализаторы, содержащие дополнительную координационную связь в арилиденовом лиганде и, как следствие, второй хелатный цикл. Наличие дополнительной координационной связи гетероатом-рутений расширяет возможности модификации катализатора.

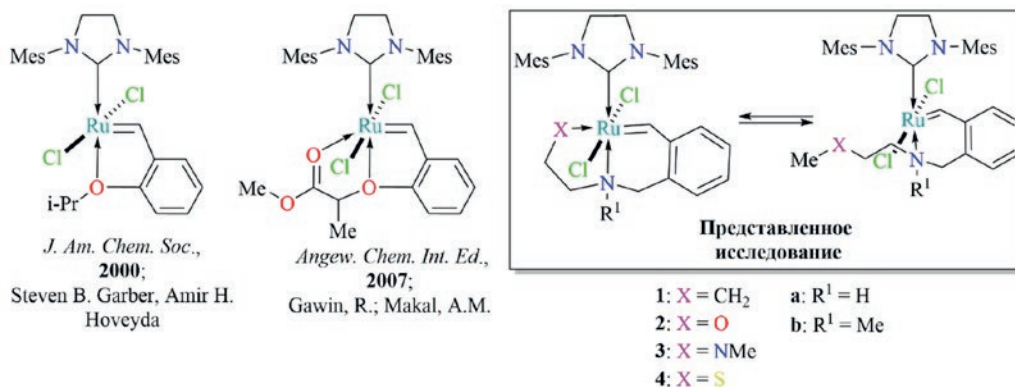


Рис. 1. Описанные в литературе и исследуемые катализаторы типа Ховейды-Граббса II поколения.

Полученные катализаторы были испытаны в модельной реакции метатезиса с закрытием цикла (RCM) (Рис. 2).

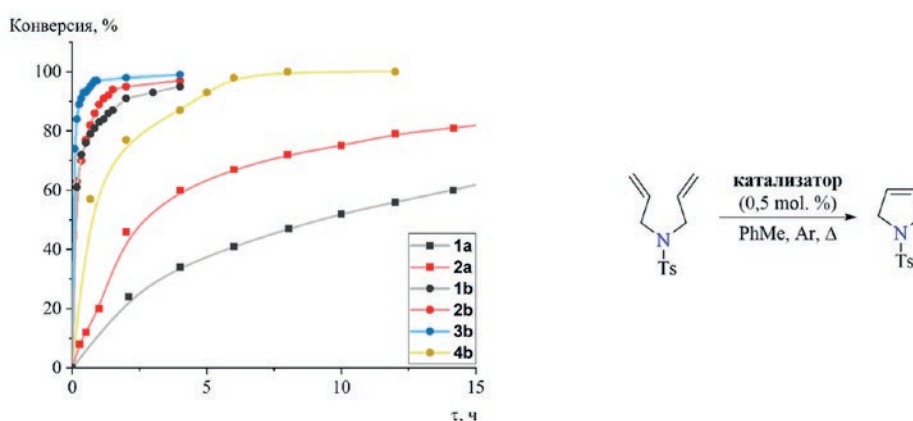


Рис. 2. Каталитические испытания полученных комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы РУДН НИР (тема № 0214092000)

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ Ln(III) (Ln(III) = Eu, Gd, Tb) С АНИОНАМИ НАЛИДИКСОВОЙ КИСЛОТЫ, СОДЕРЖАЩИХ 1,10-ФЕНАНТРОЛИН ИЛИ ЕГО 4,7-ДИФЕНИЛПРОИЗВОДНОЕ

[Ганчук М.С.](#)^{1,2}, Никифорова М.Е.¹, Кискин М.А.¹, Уварова М.А.¹, Еременко И.Л.¹

¹Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

²Факультет Химии, Национальный исследовательский университет
«Высшая Школа Экономики», Москва, Россия

Одним из направлений координационной химии является синтез соединений с использованием органических компонентов, которые благодаря особенностям строения, пространственного расположения функциональных групп, размера и другим характеристикам способны реализовывать одновременно несколько механизмов терапевтического действия с участием потенциальных биомишеней, что создает благоприятные возможности для получения на их основе препаратов с широким спектром действия. Так, налидиксовая кислота за счёт наличия гидрофильных фрагментов обеспечивает возможность транспорта как в водных средах (кровь, лимфа, цитоплазма), так и прохождение через гидрофобные мембранные структуры; содержит группы, способные образовывать ионные и водородные связи с фрагментами биомолекул, и структурные элементы, которые могут интеркалировать между соответствующими фрагментами биомолекул.

В данной работе представлены результаты по синтезу и исследованию кристаллической структуры комплексов лантаноидов с налидиксовой кислотой, содержащих 1,10 фенантролин (phen) или его 4,7-дифенилпроизводное (bphen).

Взаимодействием хлоридов лантаноидов Ln(III) (Ln(III) = Eu, Gd, Tb) и налидиксовой кислоты (HNal) в присутствии депротонирующего агента и последующим добавлением хелатирующего N-донорного лиганда были получены соединения состава [Ln(Nal)₃(phen)] и [Ln(Nal)₃(bphen)].

Строение всех выделенных соединений установлено методом РСА.

**Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда
(проект № 24-23-00188).**

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НИДО-КАРБОРАНИЛАМИДИНА 10-MeC(NHCH₂CH₂OMe)=NN-7,8-C₂B₉H₁₁ C [Ru(PPh₃)₃Cl₂]

Гарипова Г.И.¹, Богданова Е.В.², Ануфриев С.А.², Сиваев И.Б.²

¹Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия
gigaripova@edu.hse.ru

Нидо-карбораниламидины – представители класса карборанов, в которые дополнительно введен амидиновый фрагмент -N=C-N-. Эти соединения весьма интересны и перспективны в качестве лигандов для металлокомплексного катализа: открытая пентагональная грань способствует образованию η⁵-координации с металлом-комплексобразователем, в то время как один из азотов амидинового фрагмента ввиду своей высокой донорности также способен координироваться, но по κ-N-типу, образуя лабильную связь [1].

Целью данной работы было получение и изучение определенного амидина – 10-MeC(NHCH₂CH₂OMe)=NN-7,8-C₂B₉H₁₁. Он интересен тем, что заместитель при амидиновом фрагменте дополнительно содержит атом кислорода, также обладающий донорными свойствами.

Было обнаружено, что при проведении реакции выбранного нидо-карбораниламидина с трифенилфосфиновым комплексом образуется смесь комплексов сэндвичевого и полусэндвичевого типа. При этом в обоих случаях атом кислорода не принимает участия в комплексообразовании (рис. 1). Также была изучена устойчивость координационной связи Ru – N полусэндвичевого комплекса под действием соляной кислоты.

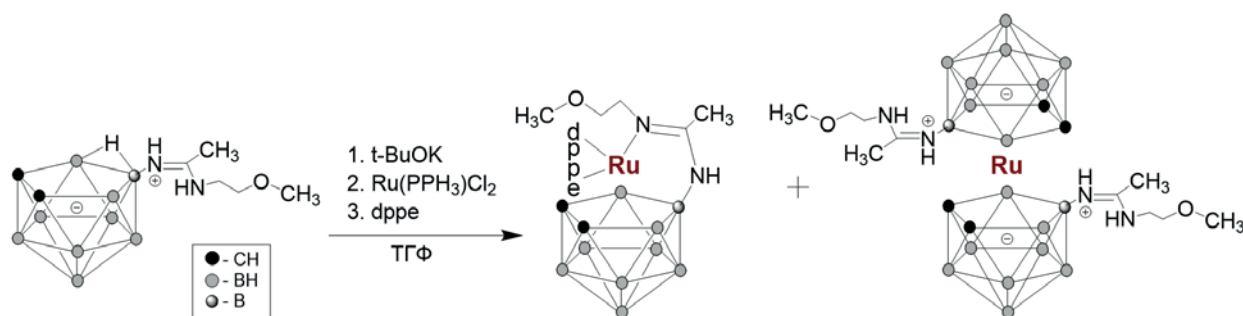


Рис. 1. Синтез рутенокарборанов на основе выбранного нидо-карбораниламидина

[1] M. Y. Stogniy, S. A. Erokhina, K. Suponitsky et al. Synthesis and crystal structures of nickel(II) and palladium(II) complexes with *o*-carboranyl amidine ligands. – Dalton Trans., 50, 4967-4975, 2021.

РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА(I) С ЦИКЛИЧЕСКИМИ N-ЛИГАНДАМИ

Евдокимова В.И.^{1,2}, Луценко И.А.², Долгушин Ф.М.²

¹Национальный исследовательский университет Высшая школа экономики, Россия

²Институт общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова, Россия
vixevd@gmail.com

Серебро относится к группе благородных металлов (наряду с золотом и платиной) и характеризуется мощным абиотическим действием – доказано, что оно способно уничтожить более 650 видов различных бактерий и патогенных микроорганизмов. Бактерицидные свойства серебра используются человеком с глубокой древности (например, хранение жидкостей и пищи в серебряных сосудах). Среди известных лекарственных препаратов серебра в настоящее время применяются протаргол (протеинат серебра) – для лечения острого назофарингита, сульфаргин (сульфадиазин серебра) – для заживления кожных ран, и другие.

Целью представляемой работы являлась разработка методик синтеза комплексов серебра(I) с лимонной кислотой (H_3Cit) и N-донорными циклическими лигандами: пиперазином (Pz), 4,4'-бипиридином (bpy) и {3,3'-(2,4,8,10-тетраоксаспиро[5.5]-ундекан-3,9-диил)}дипиридином (dpi), проявляющими антимикробную активность. В результате медленной диффузии были получены комплексы состава $[Ag_2Cit] \cdot 0.5H_2^+Pz$ (**1**) и $[Ag_3Cit(bpy)_3]_n$ (**2**), структуры которых были расшифрованы методом РСА (рис. 1).

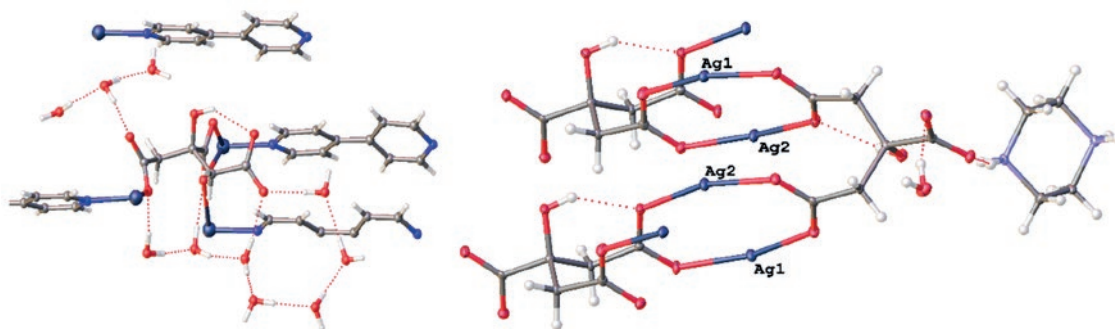


Рис. 1. Структуры комплексов **1** и **2**

Результаты биологических испытаний комплексов **1** и **2** в отношении непатогенного штамма *Mycobacterium smegmatis* (модельный для палочки Коха) и штаммов лактобактерий *Lactobacillus brevis* и *Lactobacillus fermentum* показали активность для комплекса **1** и неэффективность для комплекса **2**.

КОМПЛЕКСЫ Eu^{III} И Tb^{III} С АЦИЛГИДРАЗОНАМИ НА ОСНОВЕ 5-МЕТИЛПИРИДИН-2-КАРБАЛЬДЕГИДА

**Жирнова К.Р.^{1,2}, Матюхина А.К.², Зорина-Тихонова Е.Н.²,
Кискин М.А.², Еременко И.Л.²**

¹НИУ ВШЭ, Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова

РАН, Москва, Россия

krzhirnova@edu.hse.ru, ezorinatikhonova@igic.ras.ru

Ацилгидразоны широко используют в качестве органических лигандов для дизайна и синтеза люминесцентных координационных соединений с ионами различных металлов, в частности ионами лантанидов. В ходе работы были получены ацилгидразоны на основе 5-метилпиридин-2-карбальдегида N-((5-метилпиридин-2-ил)метил)-3-нитробензгидразид (HL_1) и N-((5-метилпиридин-2-ил)метил)-1-тозиламиногидразидом (HL_2).

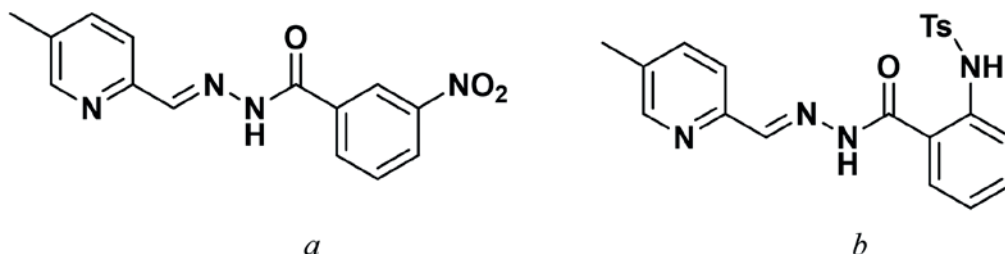


Рис. 1. Строение ацилгидразонов HL_1 и HL_2

При взаимодействии ацетата европия(III) с HL_1 в соотношении 1:1 в метаноле был получен мооядерный комплекс $[\text{Eu}(\text{L}_1)_2(\text{OAc})(\text{MeOH})] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ (**1**), в котором к атому металла координируются две молекулы ацилгидразона в депротонированной форме, ацетат-анион и молекула метанола. Проведение синтеза **1** с заменой HL_1 на HL_2 способствует образованию изоструктурного комплекса $[\text{Eu}(\text{L}_2)_2(\text{OAc})(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH}$ (**2**). **2** также может быть получен при проведении реакции с соотношением $\text{Eu}^{\text{III}} : \text{HL}_2 = 1 : 2$. При взаимодействии ацетата тербия(III) с HL_2 в соотношении 1:1 в метаноле снова получается $[\text{Tb}(\text{L}_2)_2(\text{OAc})(\text{MeOH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**), изоструктурный **1** и **2**.

Для полученных ацилгидразонов и координационных соединений были исследованы люминесцентные свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-73-10199.

ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ИРИДИЯ(III) С КАТЕХОЛАТНЫМИ И О-АМИНОФЕНОЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

[Журавлев И.С.](#)^{1,2}, Татарин С.В.¹, Беззубов С.И.¹

¹Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН

²МГУ имени М. В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
ivandedtorn@gmail.com

Циклометаллированные комплексы иридия (III) обладают большой термодинамической и кинетической устойчивостью, однако их активному применению в фотовольтаике и в качестве агентов фотодинамической терапии препятствует недостаточное светопоглощение в видимой и ближней ИК области спектра. Целью настоящей работы является синтез циклометаллированных комплексов иридия (III) с использованием в качестве дополнительных лигандов редокс-активных *о*-катехолов и ацетил-замещенного *о*-аминофенола и изучение зависимости их фотофизических свойств от структуры циклометаллированных и дополнительных лигандов.

На первом этапе работы было показано, что в зависимости от типа циклометаллированного лиганда в полученных радикальных комплексах можно варьировать характер светопоглощения в ультрафиолетовой и высокоэнергетической видимой областях спектра, что связывают в первую очередь с характерными для данных комплексов переходами с переносом заряда и π - π^* переходами, соответственно. При этом использование катехолатных дополнительных лигандов приводит к появлению светопоглощения в длинноволновой части спектра.

Затем было обнаружено, что полученные циклометаллированные комплексы иридия (III) не всегда имеют радикальную природу. Так, при использовании *о*-ацетил замещенного аминофенольного дополнительного лиганда по данным ЯМР ¹H и рентгеноструктурного анализа полученное соединение не претерпевает окисления на воздухе. При этом при окислении этого комплекса трифторметилсульфонатом серебра не удалось получить его радикальную форму, по данным спектроскопии ЯМР ¹H было предположено, что продукт представляет из себя катион, в составе которого дополнительный лиганд находится в хиноидном состоянии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда РНФ-24-73-10232

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ПЛАТИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ С ПЕРФТОРАРИЛЗАМЕЩЁННЫМИ ПИРАЗОЛАМИ

Иванцов А.И.^{1,2}, Шаповалов С.С.^{1,2}, Скабицкий И.В.²

¹Национальный исследовательский университет Высшая Школа Экономики, Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
artem221104@mail.ru

Синтез и строение комплексов Pt(II) с гетероароматическими лигандами интенсивно изучаются в связи с их применением в качестве люминофоров для органических светоизлучающих устройств (OLED), зондов для биовизуализации или хемосенсоров [1,2].

В данной работе представлен модифицированный метод синтеза 1,3,5-тризамещенных пиразолов, содержащих перфторарилный заместитель в N-положении – взаимодействие ацетилацетона или метил 2.4-диоксопентаноата с R-замещёнными гидразинами ($R = C_6F_5$, $C_{10}F_8$). На основе полученных гетероциклов синтезированы плоскоквадратные комплексы Pt(II) (рис. 1), охарактеризованные методом РСА и ¹H ЯМР-спектроскопии. Варьирование условий протекания и времени реакции позволяет целенаправленно получать цис- и транс-изомеры ряда комплексов платины.

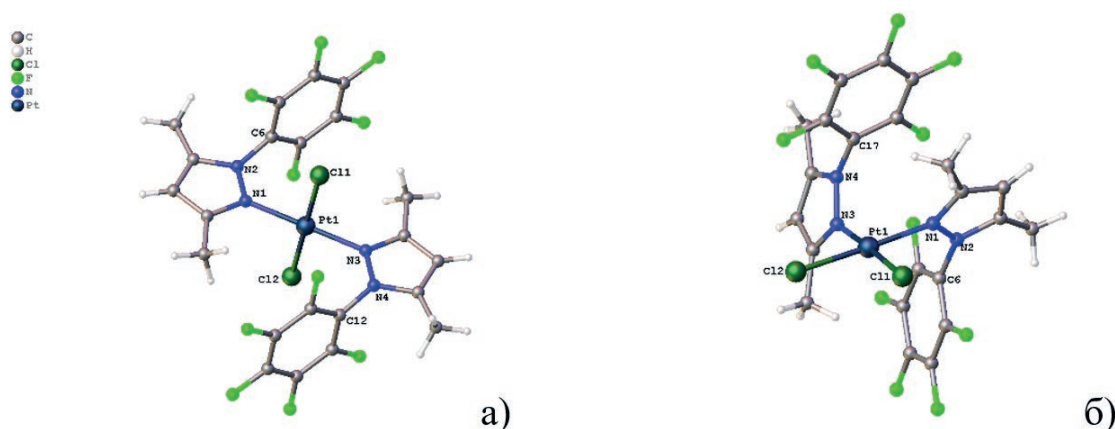


Рис.1. Структура дихлор-ди(3,5-диметил-1-пентафторфенил-1Н-пиразол) платины:
а) транс-изомера; б) цис-изомера

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОХ РАН (Номер государственной регистрации: 1021071612853-1-1.4.2).

[1] Paw W., Cummings S. D., Mansour M. A. et al. Luminescent platinum complexes: tuning and using the excited state – Coord. Chem. Rev. 1998. V. 171. P. 125-150

[2] Poveda D., Vivancos A., Pablo B. et al. Luminescent Platinum(II) Complexes with Terdentate NACAC Ligands – Inorg. Chem. 2023, 62, 51, 20987–21002

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ АНСАМБЛИ СМЕШАННОВАЛЕНТНЫХ БРОМОМЕТАЛЛАТОВ И ИХ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Клыкова А.П.¹, Шестимерова Т.А.¹, Хрусталеv В.Н.²,
Медведько А.В.², Шевельков А.В.¹

¹ Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова 119991, Москва, Россия,
² ФГБУН «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского», 119991, Москва, Россия
angelinaklykova120712@mail.ru

Бромоантимонаты(III) в настоящее время представляют собой объект пристального изучения. С одной стороны, это обусловлено перспективой их использования в солнечных элементах: галогенидные соединения сурьмы рассматриваются как нетоксичная и экологически безопасная альтернатива галогенблумбатам, которые являются основными компонентами солнечных элементов. С другой стороны, химия бромидов сурьмы привлекательна с точки зрения структурного разнообразия: сурьма может образовывать как низковалентные кластеры, так и полимерные цепи [1].

В настоящей работе были разработаны подходы к синтезу галогенантимонатов, содержащих сурьму в двух степенях окисления. Получены соединения $(1,5\text{-DmbSpH}_2)_2[\text{Sb}^{\text{III}}_2\text{Br}_{10}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**), имеющее характерную желтоватую окраску, и смешанновалентные $(1,5\text{-DmbSpH}_2)_4[\text{Sb}^{\text{III}}_2\text{Br}_{10}(\text{Sb}^{\text{V}}\text{Br}_6)_2(\text{Br})_2]$ (**2**) и $(1,5\text{-DmbSpH}_2)[\text{Bi}^{\text{III}}\text{Br}_6\text{Sb}^{\text{V}}\text{Br}_6](\text{H}_2\text{O})$ (**3**) ($1,5\text{-DmbSp}$ = бис[1,5-диметил-3,7-диазабицикло[3.3.1]-нонан]), с необычной для бромометаллатов темно-красной окраской и соответствующими низкими значениями ШЗЗ (1.28 и 1.6 эВ, соответственно). Соединение **2** имеет супрамолекулярную структуру: слои биоктаэдров $\text{Sb}^{\text{III}}_2\text{Br}_{10}^{4-}$ соединены катионами $1,5\text{-DmbSpH}_2^{2+}$, цепей катионов $1,5\text{-DmbSpH}_2^{2+}$ и бромид анионов, и полностью изолированные правильные октаэдры $\text{Sb}^{\text{V}}\text{Br}_6^-$. Структуру соединения **3** можно описать как слои правильных октаэдров $\text{Sb}^{\text{V}}\text{Br}_6^-$, расстояние Br—Br 3,35 Å, и слои, сформированные фрагментами $[(1,5\text{-DmbSpH}_2\text{H}_2\text{O})_2\text{Bi}^{\text{III}}\text{Br}_6]^+$. Катионный и анионный слои связаны между собой связями Br—Br длиной 3,58 Å. Изменение условий синтеза позволило получить соединение состава $(1,5\text{-DmbSpH}_2)_2[\text{Sb}^{\text{III}}\text{Br}_6\text{Sb}^{\text{V}}\text{Br}_6](\text{H}_2\text{O})$, изоструктурное соединению (**3**).

Катион $1,5\text{-DmbSpH}_2^{2+}$ обеспечивает сложную организацию структур смешанновалентных галогенметаллатов, стабилизирует структуры комплексов. Дальнейшие исследования смешанновалентных соединений можно рассматривать как инструмент уменьшения значений ШЗЗ.

Работа поддержана государственной программой #AAAA-A21-121011590082-2.

[1] A.N. Usoltsev, T.S. Sukhikh, A.S. Novikov, V.R. Shayapov, D.P. Pishchur, I.V. Korolkov, I.F. Sakhapov, V.P. Fedin, M.N. Sokolov, S.A. Adonin // *Inorg. Chem.*, **2021**, 60, 2797-2804.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ГИДРАЗИНОСОЛЬВАТА 2,3-ДИГИДРОКСИНАФТАЛИНА

Коряк В.А.^{1,2}, Чернявский Д.Р.^{1,2}, Навасардян М.А.¹

¹ИОНХ РАН, Москва, Россия

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

viktor.koriak@chemistry.msu.ru

В настоящее время химия сольватов с гидразином постепенно развивается в связи с высокой энергетичностью сольватной молекулы, поэтому такие соединения могут выступать в качестве потенциального сырья для ракетного топлива. Гидразин наряду с пероксидом водорода и гидроксиламином образует изоэлектронный ряд, следовательно, он также способен образовывать прочные водородные связи в кристаллах. Однако из всех известных на данный момент сольватов в КБСД гидроксиламиносольватов известно меньше всего, но, несмотря на это, соединения самого гидроксиламина нашли широкое применение в качестве энергоёмких соединений, входящих в состав ракетного топлива, которое уже активно используется по сегодняшний день. Впервые получена и описана структура гидразиносольвата 2,3-дигидрокси-нафталина: сингония орторомбическая, пространственная группа $Pca2_1$, параметры элементарной ячейки: $a = 9,6984(3) \text{ \AA}$, $b = 25,6011(7) \text{ \AA}$, $c = 10,3168(3) \text{ \AA}$, и исследована топология водородных связей в ней.

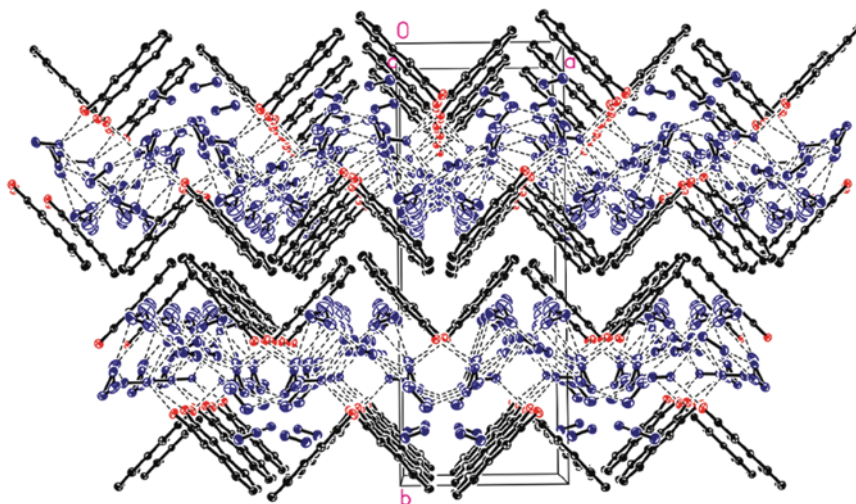


Рис. 1. Упаковка кристаллической структуры гидразиносольвата 2,3-дигидрокси-нафталина. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью.

В данной структуре на две молекулы 2,3-дигидрокси-нафталина приходится шесть независимых молекул гидразина и три катиона гидразиния $N_2H_5^+$ с зигзагообразной упаковкой, причём у трёх из них наблюдается разупорядочение по двум позициям. Упаковка молекул 2,3-дигидрокси-нафталина происходит так, что они соединены в цепи вдоль оси c перпендикулярно друг другу (**Рис. 1**). Внутримолекулярные связи $N-N$ и $N-H$ варьируются в диапазоне $1,420 \div 1,463 \text{ \AA}$ и $0,800 \div 0,97 \text{ \AA}$, соответственно. Длины водородных связей $N-H \cdots N$ составляют $2,00 \div 2,93 \text{ \AA}$, а углы между ними – в диапазоне $140,9 \div 170^\circ$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА С ПЕНДАНТНОЙ СООН-ГРУППОЙ НА ОСНОВЕ АНИОНА $[B_{12}H_{11}O(CH_2)_5]^-$

Краснобрыжий Г.Н.¹, Матвеев Е.Ю.^{1,2}, Авдеева В.В.², Жижин К.Ю.^{1,2}

¹ МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
krasnobryzhij99@bk.ru

Замещенные производные кластерных анионов бора $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) с биологически активными группами в последнее время привлекают большое внимание как перспективные соединения для синтеза противовирусных и антибактериальных препаратов [1]. Одним из наиболее универсальных подходов к модификации борных кластеров является введение заместителей оксониевого типа с последующим их раскрытием при использовании нуклеофильных реагентов. Этот метод позволяет получать клозо-бораты с различным сочетанием спейсерных и пendants групп, способных к дальнейшей функционализации.

В настоящей работе был разработан метод получения различных производных клозо-додекаборатного аниона с пendants группой (рис. 1). На первой стадии было получено тетрагидропирановое производное аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, которое в дальнейшем было введено в реакции раскрытия циклического заместителя за счет взаимодействия с цианидом калия либо малоновым эфиром в присутствии основания с последующей модификацией образующихся соединений:

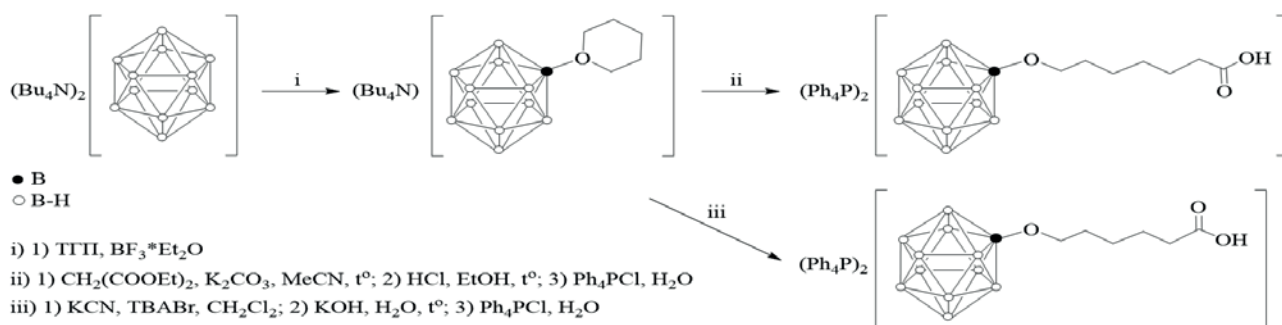


Рис. 1. Схема синтеза производных клозо-додекаборатного аниона с пendants группой.

Варьирование условий протекания реакции дает возможность регулировать строение спейсерной цепочки и удаленность пendants группы от борного кластера. Полученные производные аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ имеют большие перспективы с точки зрения их последующей функционализации; в частности, в дальнейшем планируется получить на их основе производные с присоединенными по пептидной связи остатками аминокислот и изучить их противовирусную активность.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 24-23-00056.

[1] T.M. Garaev, I.I. Yudin, N.V. Breslav, T.V. Grebennikova, E.Y. Matveev, E.A. Eshtukova-Shcheglova, V.V. Avdeeva, K.Y. Zhizhin, N.T. Kuznetsov, 2024, Molecules, 29, 5886

ФОТОАКТИВНЫЕ СЛОИ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО TiO_2 ДЛЯ ГИБКИХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

[Крупанова Д.А.](#)^{1,2}, Текшина Е.В.¹, Козюхин С.А.¹

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

²Московский физико-технический институт (НИУ), Долгопрудный, Россия
krupanova.d@gmail.com

Разработка гибких солнечных элементов (СЭ) на полимерных подложках представляет значительный интерес благодаря их широкому применению в портативных устройствах и условиях низкой освещенности. Однако создание таких устройств сталкивается с проблемами, связанными с низкой термической стойкостью полимеров и их механической нестабильностью. Например, кристаллизация TiO_2 в фазу анатаз требует температуры около 450°C , что превышает допустимые пределы для большинства полимеров, используемых в гибких подложках СЭ [1]. Кроме того, многократные деформации подложек приводят к растрескиванию функциональных слоев, расслоению интерфейсов и снижению эффективности устройств [2].

Для решения этих проблем было предложено использование предварительно закристаллизованных массивов нанотрубок анодного оксида титана (НТАОТ). В данной работе НТАОТ синтезировались методом анодного окисления титановой фольги в электролите на основе этиленгликоля с последующей термической обработкой для получения фазы анатаз. Затем массивы НТАОТ переносились на предварительно подготовленные полимерные подложки с использованием золь-гель метода (10% раствора изопропоксида титана в изопропиловом спирте).

Кристаллическая структура НТАОТ подтверждена методами комбинационного рассеяния света (КРС) и рентгенофазового анализа (РФА). Спектры КРС и дифракционные рефлексы РФА соответствовали фазе анатаз TiO_2 . Механическая прочность наноструктурированных слоев и их адгезия к подложке были исследованы с помощью «scratch test» метода. Слои композита дополнительно анализировались методами хроноамперо- и хронопотенциометрии в фотоэлектрохимической ячейке. Исследование потенциала разомкнутой цепи показало, что образцы TiO_2 обладают фотоэлектрической активностью и проявляют анодные свойства.

Таким образом, применение предварительно закристаллизованных наноструктур TiO_2 позволяет преодолеть ограничения, связанные с термической и механической нестабильностью полимерных подложек.

[1] Zhang, X., et al., “Flexible solar cells based on polymer substrates: challenges and opportunities.” *Advanced Energy Materials* (2020), 10(15), 2002001.

[2] Wang, Y., et al., “Crystallization of TiO_2 at low temperatures for flexible photovoltaic applications.” *Journal of Materials Chemistry A* (2019), 7(22), 13450-13460.

СИНТЕЗ НОВЫХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Кубрин Г.Е.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Россия
kubringl@yandex.ru

Фотокаталитическая деструкция летучих органических соединений (ЛОС) является одним из наиболее перспективных методов решения проблем загрязнения воздуха, поскольку свет является привлекательным возобновляемым источником энергии. По сравнению с популярным фотокатализатором TiO_2 , который может поглощать только ультрафиолетовый свет, двухслойный Bi_2WO_6 — это широко используемый и перспективный фотокатализатор для разложения ЛОС. Однако простота укладки двумерных наноллистов Bi_2WO_6 ограничивает стабильность катализа, а его фотокаталитическая эффективность все еще недостаточна для удовлетворения требований практических применений [1].

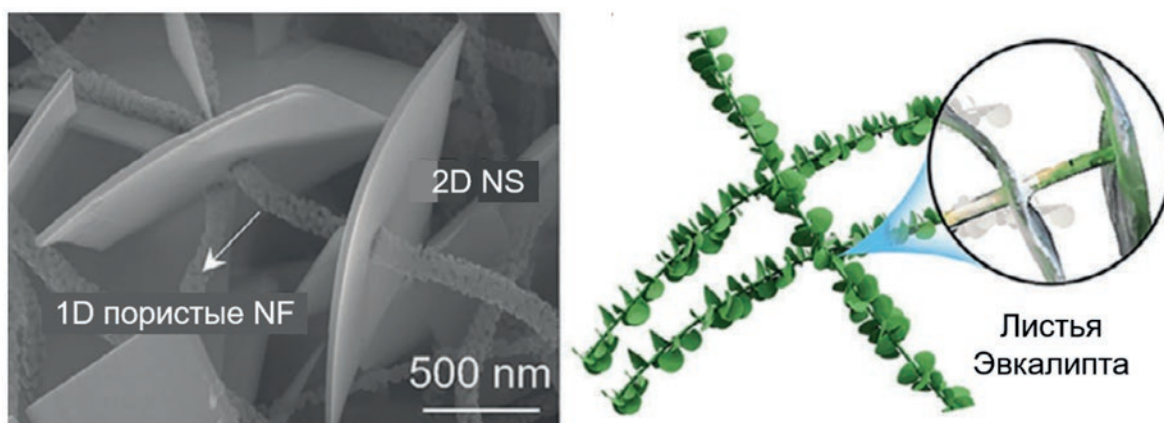


Рис. 1. SEM-изображение фотокатализатора (слева) и схема строения листьев эвкалипта (справа).

В данном исследовании представляется новая стратегия, основанная на электроформовании, для создания гетероморфного фотокатализатора Bi_2WO_6 . В процессе спекания нановолокна Bi_2WO_6 растут в радиальном направлении на определённом расстоянии друг от друга, формируя соединения 1D/2D, напоминающие листья эвкалипта. Эта взаимопроникающая сетчатая структура не только решает проблему простой укладки в двумерные наноллисты, но и избирательно открывает $\{010\}$ кристаллические плоскости, обеспечивая эффективное окисление органических соединений поверхностью материала [2]. Этот материал отличается превосходной стабильностью, оставаясь эффективным в течение восьми циклов без ухудшения активности. В этом исследовании представлен метод синтеза высокоэффективного и стабильного фотокатализатора Bi_2WO_6 .

[1] Liu J. et al. *Applied Catalysis B: Environmental* 257 (2019) 117880.

ПРОИЗВОДНЫЕ КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА С ЭКЗО-ПОЛИЭДРИЧЕСКИМИ АМИНОГРУППАМИ

Кулагина А.Е., Кубасов А.С.

Лаборатория химии бора и гидридов ИОНХ РАН, Москва, Россия
aekulagina@edu.hse.ru

Производные клозо-додекаборатного аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, содержащие реакционноспособные функциональные группы (амино-, амидо-, терминальный алкинильный фрагменты и др.), представляют значительный научный интерес в качестве перспективных лигандов для синтеза координационных соединений. Данная особенность обусловлена их способностью к образованию координационных связей с атомами металлов через гетероатомы заместителей [1]. В настоящей работе предложен удобный синтетический подход к получению производных клозо-додекаборатного аниона с экзо-полиэдрическими аминогруппами и последующему синтезу на его основе металлокомплексов (рис. 1).

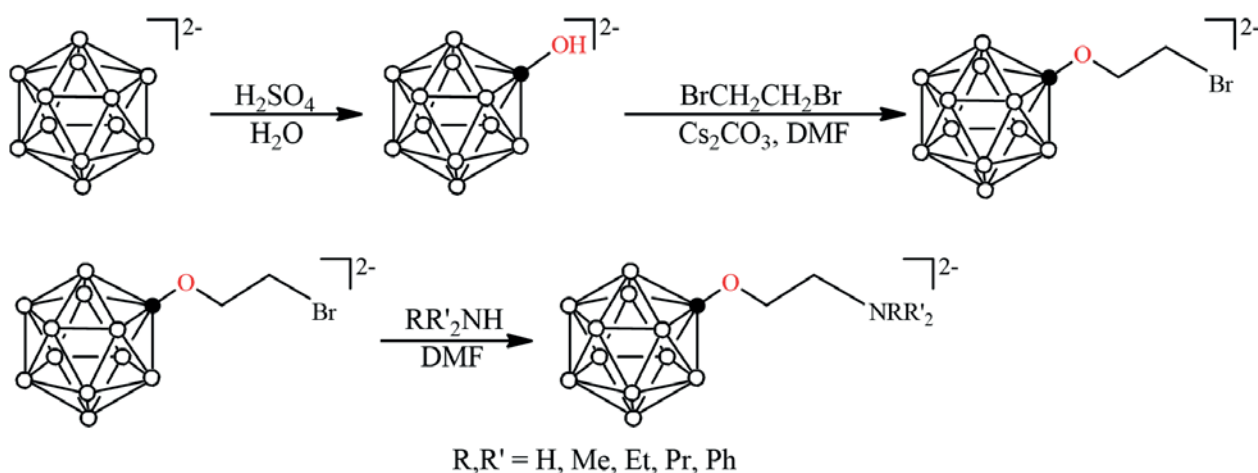


Рис.1 Схема получения алкоксипроизводных клозо-додекаборатного аниона с экзо-полиэдрическими аминогруппами

Нами предложен оптимизированный метод получения 2-бромэтоксид-клозо додекаборатного аниона, заключающийся в алкилировании аниона $[B_{12}H_{11}OH]^{2-}$ дибромэтаном в присутствии карбоната цезия, что существенно упрощает ранее описанный многостадийный синтез [2].

[1] Авдеева В. В. Реакционная способность декагидро-клозо-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и его производных $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ и $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ в зависимости от природы металла-комплексобразователя: ИОНХ РАН, 2017. – 68 с

[2] J. Laskova, A. Kozlova, I. Ananyev, V. Bregadze, A. Semioshkin, 2-Hydroxyethoxy-closo-undecahydrododecaborate(12) ($[B_{12}H_{11}CH_2CH_2OH]^{2-}$) as a new prospective reagent for the preparation of closo-dodecaborate building blocks and thymidine and 2-deoxyuridine conjugates linked via short spacer: Journal of Organometallic Chemistry, 2017

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНОИДОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ВЫСШИХ ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ АНИОНОВ БОРА

Манцирева В.А.^{1,2}, Голубев А.В.², Быков А.Ю.², Жижин К.Ю.², Кузнецов Н.Т.²

¹Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
mantsireva@icloud.com

Координационные соединения лантаноидов, обладающие оптическими, люминесцентными, флуоресцентными и магнитными свойствами, широко применяются в различных областях. В медицине они используются как эффективные контрастные вещества для улучшения МРТ-изображений, визуализации клеток и выявления лекарственных веществ в пищевых продуктах [1]. В то же время большой интерес вызывают кластерные анионы бора и их производные в качестве компонентов магнитных материалов и каталитических систем [2]. Расширение спектра свойств кластерных анионов бора может быть достигнуто за счет образования координационных соединений. Это позволяет объединить свойства металла-комплексобразователя и борного каркаса.

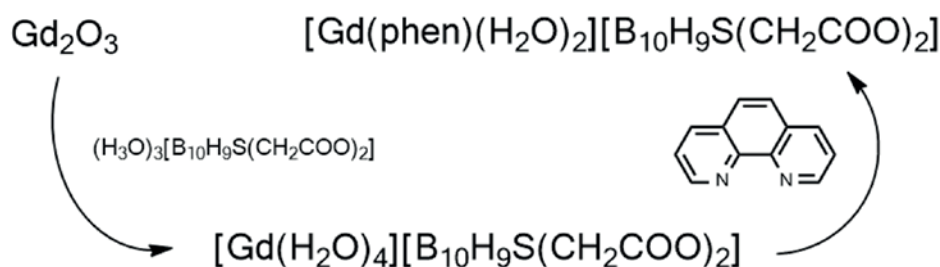


Рис. 1. Схема синтеза

В настоящей работе осуществлен синтез новых комплексных соединений лантаноидов на основе производных кластерных анионов бора. Полученные соединения охарактеризованы современными физико-химическими методами анализа.

**Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России
в рамках государственного задания ИОХ РАН**

[1] Tamanna, Vishal Mutreja, Biomedical applications of lanthanide complexes, Materials Today: Proceedings, 2022.

[2] O.G. Shakirova, L.G. Lavrenova, A.S. Bogomyakov, K.Yu. Zhizhin, N.T. Kuznetsov, Synthesis and magnetic properties of iron(II) closo-borate complexes with tris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)methane, Russian Journal of Inorganic Chemistry 60 (2015) 786–789.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III) С АЗАДИПИРРОМЕТЕНАМИ

Минин М.М.^{1,2}, Татарин С.В.¹, Беззубов С.И.¹

¹Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН

²МГУ имени М. В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

mxm2minin@gmail.com

Циклометаллированные комплексы иридия(III) обладают уникальными оптическими свойствами, которые позволяют, в частности, использовать их в качестве красителей в солнечных батареях или эмиттеров в светоизлучающих диодах. Однако для наилучшей эффективности в фотовольтаике и в качестве потенциальных агентов фотодинамической/фототермической терапии они должны демонстрировать интенсивное поглощение в том числе в красной/инфракрасной области спектра. Производные азадипиррометена, в свою очередь, имеют высокие коэффициенты экстинкции в видимой области, что обуславливает высокий интерес к их использованию в химии иридия(III). Настоящая работа посвящена синтезу и изучению циклометаллированных комплексов иридия с азадипиррометеновыми дополнительными лигандами и исследованию их фотофизических свойств.

В ходе работы были синтезированы бис-циклометаллированные комплексы иридия(III) с 2-(1-бензотиофен-2-ил)-1-фенилбензимидазолом и 2-(4-(трифторметил)-фенил)-1-фенилбензимидазолом в качестве циклометаллированных лигандов и тетраарилазадипиррометенами в качестве дополнительных лигандов. Целевые комплексы охарактеризованы совокупностью физико-химических методов (ЯМР ¹H, масс-спектропия высокого разрешения, циклическая вольтамперометрия, спектроскопия поглощения), для некоторых получены кристаллы, изученные с помощью рентгеноструктурного анализа. Показано, что поглощение в видимой области мало зависит от природы циклометаллированного лиганда; дипиррин-центрированный максимум поглощения в видимой области для синтезированных соединений находится в области 590 нм.

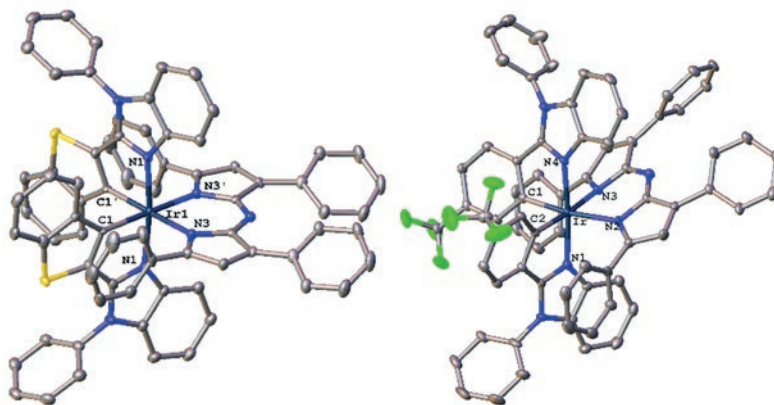


Рис.1. Молекулярные структуры целевых комплексов. Эллипсоиды тепловых колебаний приведены с 50% вероятностью. Атомы водорода опущены для ясности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда РНФ-24-73-10232

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ МЕТА-НИДО-КАРБОРАНА

Мирошниченко П.М.^{1,2}, Богданова Е.В.², Стогний М.Ю.^{1,2}

¹МИРЭА – Российский технологический университет,
Институт тонких химических технологий им. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия
miroshnichenko29.07@mail.ru

Нидо-карборан представляет собой анионный полиэдр, вершины которого состоят из атомов бора и углерода. У данного соединения есть несколько изомеров, при этом *орто*-форма подробно изучена, и показана перспективность ее применения в различных областях от медицины до катализа. В то же время химия *мета*-изомера на сегодняшний день изучена крайне слабо. Одной из ключевых причин этого может являться отсутствие эффективного способа получения данного соединения. В литературных источниках описано несколько способов получения *мета*-нидо-карборана, все они сводятся к деборированию в спиртовом растворе исходного *кло*-зо-карборана под действием нуклеофилов при длительном кипячении или в автоклаве (рис. 1) [1-2]. При этом описанные методики приводят к образованию большого количества побочных продуктов, что делает выход *мета*-нидо-карборана достаточно посредственным. В связи с этим, разработка оптимальных способов получения является перспективной задачей.

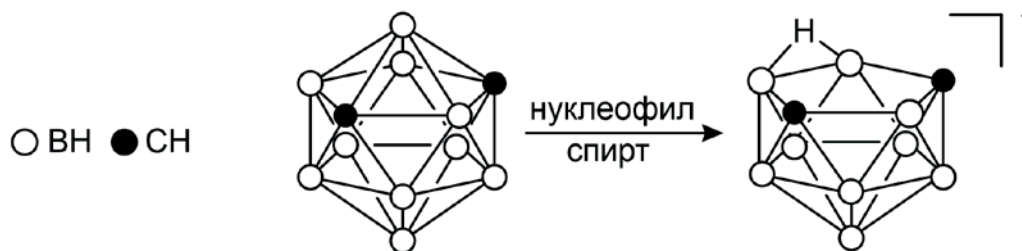


Рис. 1. Получение м-нидо-карборана

В данной работе предложена новая методика синтеза *мета*-нидо-карборана. Также была проведена оптимизации предложенного процесса, в результате чего удалось добиться 100% конверсии исходного соединения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда РНФ-25-23-00220

[1] Batsanov A.S., Royston C.B., Matthew G. D., et al., Journal of Cluster Science, Vol. 17, No. 1, p. 119-137, 2006.

[2] Hawthorne F.M., Young D.C., Garrett P.M., et al., Journal of the American Chemical Society, p. 862 – 868, 1968.

СИНТЕЗ $\text{Ni}(\text{TaO}_3)_2$ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СПОСОБОМ ИЗ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТ-ЗАМЕЩЕННОГО ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКОГО АЛКОКСИДА НИКЕЛЯ-ТАНТАЛА

Мясникова П.П., Лясников К.О., Чернышова О.В.

МИРЭА – Российский технологический университет
pmjas1906@yandex.ru

В условиях быстро развивающейся химической промышленности, всё большее внимание химиков привлекает разработка энергоэффективных методов синтеза функциональных материалов. Так, получение танталата никеля золь-гель способом создает перспективы для применения в производстве материалов электроники и аэрокосмической отрасли. [1-3]

Метоксид тантала получали анодным окислением металлического тантала в метиловом спирте в гальваностатическом режиме ($i=0,1 \text{ А/м}^2$). Гетрометаллический алкоксид получали растворением безводного ацетилацетоната никеля в органическом растворителе вместе с метилатом тантала в таком соотношении, чтобы атомное отношение тантала к никелю составляло 2:1.

Гидролиз проводили в растворе гидрата аммиака ($\text{pH}=9$) при постоянном перемешивании. Растворе гетрометаллического алкоксида вводили постепенно.

Гель выдерживали при 70°C при постоянном перемешивании до удаления аммиака и растворителя.

Гидролизированный продукт сушили на воздухе до постоянной массы, после чего выдерживали при 750°C в течении часа.

Полученные порошки были охарактеризованы совокупностью методов физико-химического анализа. На рисунке 1 представлена рентгенограмма полученного порошка. Порошок представляет собой однофазный танталат никеля (PDF2: 32-702).

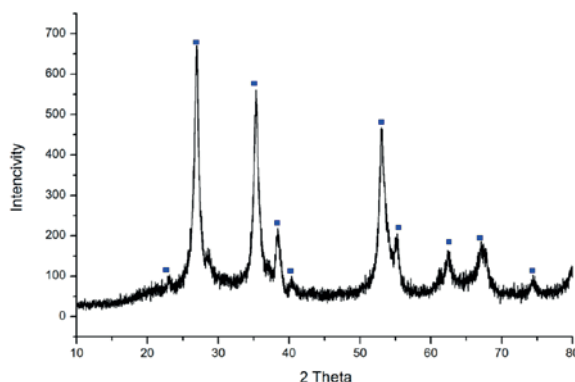


Рисунок 1. РФА полученного продукта

[1] J. M. Law, H. J. Koo, M. H. Whangbo, E. Brucher, V. Pomjakushin and R. K. Kremer, Investigation of the strongly correlated one-dimensional magnetic behavior of NiTa_2O_6 . *Physical Review*.2014:2-11

[2] Schubert, U. En route from metal alkoxides to metal oxides: metal oxo/alkoxo clusters. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2023, 105, 587–595

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДНЫХ КЕРАМИК НА ОСНОВЕ YCoO_3 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВОГО ИНДИВИДУАЛЬНОГО ПРЕКУРСОРА

[Петрова Ю.Р.](#), Бузоверов М.Е., Гавриков А.В.

Лаборатория химии обменных кластеров ИОНХ РАН
yu.p.r@yandex.ru

Кобальтаты редкоземельных элементов LnCoO_3 используются в различных отраслях, в том числе в качестве предшественников композитов $\text{Co/Ln}_2\text{O}_3$ – перспективной альтернативы катализаторам кислородной и углекислотной конверсии метана (ККМ и УКМ) на основе платиновых металлов. Использование таких катализаторов сопряжено с рядом затруднений, в том числе, возможностью ресинтеза LnCoO_3 , каталитически неактивных в реакциях ККМ и УКМ. Поэтому особый интерес представляет изучение катализаторов $\text{Co/Y}_2\text{O}_3$, полученных из кобальтата иттрия YCoO_3 , поскольку, в отличие от активно изучаемого LaCoO_3 , данный сложный оксид является относительно малоустойчивым. Это позволяет предполагать меньший вклад процесса ресинтеза YCoO_3 в деактивацию таких катализаторов. Важным достоинством таких катализаторов является их относительно невысокая стоимость, т.к. соединения иттрия являются одними из самых дешевых среди РЗЭ. Однако исследования каталитической активности композитов $\text{Co/Y}_2\text{O}_3$ в реакциях УКМ и ККМ в настоящее время практически отсутствуют. Таким образом, учитывая известное влияние способа получения LnCoO_3 на эффективность соответствующих катализаторов, разработка новых методов получения кобальтата иттрия и оксидных систем на его основе представляет очевидный интерес.

В данной работе изучена возможность получения оксидных систем на основе YCoO_3 твердофазным термоллизом гетерометаллического комплекса $[\text{Co}(\text{Phen})_3][\text{Y}(\text{NO}_3)_5]$ (**1**, Phen = 1,10-фенантролин) [1] с последующим одноступенчатым изотермическим отжигом. В результате изучения состава (РФА, ИК) и морфологии (СЭМ) продуктов термоллиза определены условия получения керамики с максимально возможным содержанием YCoO_3 . Интересно, что относительно низкая стабильность YCoO_3 обуславливает проявление эффекта масштабирования – влияния массы термолизируемого **1** на состав конечного продукта. Начато изучение полученных оксидных керамик как предшественников катализаторов ККМ.

[1] Gavrikov A. V., Ilyukhin A. B. Union is strength: π - π stacking interactions are capable of preventing solid-state racemization of tris-chelate complexes //CrystEngComm. – 2024. – V. 26. – №. 12. – PP. 1677-1682.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С ТИОЛИГАНДАМИ НА БАЗЕ СУЛЬФАНИЛ-КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА

Попович С.З.¹, Кубасов А.С.²

¹Лаборатория химии бора и гидридов ИОНХ РАН

²Институт общей и неорганической химии им.Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия
stepan.popovich.2808@gmail.com

В последние годы значительное внимание уделяется исследованию производных клозо-боратных анионов и координационных соединений на их основе. Особый интерес представляет способность металлов-комплекссообразователей к формированию трехцентровых двухэлектронных связей (3с–2е) типа $M \cdots H(B)$ с боргидридными фрагментами кластера. Подобные взаимодействия, как продемонстрировано на примере соединения $[Cu(CH_3CN)_2\{B_{10}H_9Bipy\}]$, могут индуцировать процессы замещения в кластерном каркасе функциональными группами либо приводить к смешанному типу координации через ВН-группы [1].

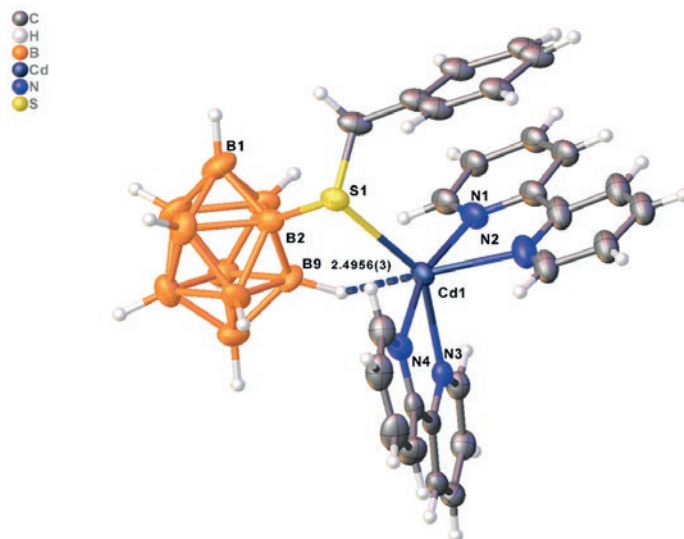


Рис 1. Комплексное соединение $[Cd(bipy)_2(2-B_{10}H_9SBz)]$ по данным РСА

В рамках настоящего исследования синтезирован ряд координационных соединений Cd(II), Ag(I) и Zn(II) с сульфанилпроизводными декаборатного аниона общего состава $[2-B_{10}H_9SR]^{2-}$ (где R = Bz, CH_2CH_2CN , CH_2CONH_2) в присутствии вспомогательных N,N-донорных лигандов (1,10-фенантролина (phen) и 2,2'-бипиридина (bipy)). Кристаллическая структура соединений установлена методом рентгеноструктурного анализа (РСА). На Рисунке 1 представлена молекулярная структура комплекса $[Cd(bipy)_2(2-B_{10}H_9SBz)]$, подтверждающая координацию кластерного аниона к кадмиевому центру через атом серы сульфанильной группы и атом водорода борного остова $Cd \cdots H(B)$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН

[1] Matveev, E.Y.; Avdeeva, V.V.; Zhizhin, K.Y.; Malinina, E.A.; Kuznetsov, N.T. Effect of Nature of Substituents on Coordination Properties of Mono- and Disubstituted Derivatives of Boron Cluster Anions $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) and Carboranes with exo-Polyhedral B–X Bonds (X = N, O, S, Hal). *Inorganics* **2022**, *10*, 238.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КУРИНОЙ КОАГУЛЯЦИИ В ПРИСУТСТВИИ ЦИТРАТА ЦИНКА, МОЧЕВИНЫ, НИТРОПРУССИДА НАТРИЯ

Портнова Д.А.¹, Каберник Н.С.²

¹ Студентка, 2 курс бакалавриата ИТХТ им. М.В Ломоносова, РТУ МИРЭА, Москва, РФ

² ИТХТ им. М.В Ломоносова, РТУ МИРЭА, Москва, РФ
portnovads12@gmail.com

Данная работа является исследованием влияния цитрата цинка, мочевины и нитропрусида натрия [1] на скорость протекания коагуляции крови курицы во время проведения её электролиза. С дальнейшим комплексообразованием на основе данных веществ, с целью детоксикации крови пациентов с болезнью Альцгеймера.

Целью работы является: установить зависимость процентного протекания коагуляции от добавления мочевины и цитрата цинка, а также нитропрусида натрия.

Нитропруssid натрия за счет своего строения: содержание нитро-группы во внутренней сфере комплекса, повышает уровень содержания NO в крови, тем самым обеспечивая снижения уровня коагуляции. Образуются комплексы, следовательно, больше затраты энергии для разрыва комплекса.

Мочевина способствует снижению уровня β -амилоида A β (1-42), также замедляет цепные реакции образования амилоидных бляшек и тау-белков по прионному механизму, кроме того хроматографическим методом показано, что в мочеине эффективно диссоциируют олигомеры β -амилоида A β (1-42) на мономерные молекулы β -амилоида A β (1-42), которые выходят в зоне калибровки коммерческого стандарта β -амилоида A β (1-42) [2].

Цинк хранится в синаптических везикулах и высвобождается вместе с нейротрансмиттерами во время синаптической передачи. Он может влиять на процесс везикулярного высвобождения и рециркуляции. Регулирует апоптоз (программируемую клеточную смерть) нейронов в процессе развития нервной системы, обеспечивая правильное формирование нейронных цепей.

Рассматривалось шесть различных условий коагуляции крови при электролизе. Забор крови производился из печени в объёме = 4 мл (табл.1).

Табл.1. Проведение коагуляции при разных условиях.

Реагенты	Объём смеси, мл	Время элеткролиза, мин	Напряжение, Вт	Продукт на катоде(+)	Продукт на аноде(-)	Процентное протекание коагуляции
Кровь	4	3 минуты	3	Смесь белков, коллоидный цинк, коллоидное железо	H ₂ , N ₂ , CO ₂	100%
Кровь+CH ₄ N ₂ O	6	1,5 минуты	3	Смесь белков	H ₂ , N ₂ , CO ₂	35%
Кровь+C ₁₂ H ₁₀ O ₁₄ Zn ₃	6	2 минуты	3	Смесь белков, коллоидный цинк	H ₂ , N ₂ , CO ₂	40%
Кровь+CH ₄ N ₂ O+ C ₁₂ H ₁₀ O ₁₄ Zn ₃	6	1,7 минуты	3	Смесь белков, коллоидный цинк	H ₂ , CN переходит в N ₂ и CO ₂	45%
Кровь+Na ₂ [Fe(NO)(CN) ₅]	6	3,5 минуты	3	Смесь белков	H ₂ , CN переходит в N ₂ и CO ₂	90%
Кровь+Na ₂ [Fe(NO)(CN) ₅]+ CH ₄ N ₂ O+ C ₁₂ H ₁₀ O ₁₄ Zn ₃	6	2,7 минуты	3	Смесь белков, коллоидный цинк, коллоидное железо	H ₂ , CN переходит в N ₂ и CO ₂	60%

Вывод:

Выделение на катоде(+): коллоидный цинк может оказывать антиоксидантное действие, защищая нейроны от повреждения свободными радикалами и снижая окислительный стресс. Коллоидное железо может использоваться для доставки лекарств, разрушающих амилоидные бляшки, или для визуализации бляшек с помощью МРТ.

Выделение на аноде(-): H_2 , CN переходит в N_2 и CO_2 .

Максимальное время электролиза просматривается в случае с добавкой нитропруссид натрия, что обусловлено выделением в ходе электролиза NO, способного образовывать с белками более стойкие к электролизу комплексы

Минимальное время электролиза наблюдается в случае с добавкой мочевины, что обусловлено диссоциацией олигомеров белка на мономеры, менее устойчивые к электролизу и способные образовывать более сложные полимерные структуры.

Исходя, из табличного возникновения коагуляции, можно сделать вывод, что дальнейшее комплексообразование с цинком и мочевиной будет успешными, т.к. 60%

[1] «Сравнительная характеристика нитропруссидных комплексов кобальта, кальция, натрия относительно тромбов курицы.»-«Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых Ломоносов-2024»_автор:Портнова Дарья Александровна.

[2] «Способ диагностики амилоидоза при болезни Альцгеймера и комплекта средств для его осуществления»-авторы:Мальцев Александр Васильевич, Миронова Галина Дмитриевна, Байрамов Вячеслав Михайлович.

ВЛИЯНИЕ ВСПОМОГАТЕЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ НА ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II)

Романов А.С., Антонова Э.В., Каткова С.А.

Санкт-Петербургский государственный университет
st106284@student.spbu.ru

Люминофоры на основе циклометаллированных комплексов платины(II) могут применяться в органических фосфоресцирующих светодиодах (PHOLED), маркерах для биоимеджинга, в хемосенсорах и биосенсорах [1]. Основные фотофизические свойства люминофора определяются циклометаллирующим лигандом (возможность люминесценции и область эмиссии), в то время как вспомогательные лиганды сильно влияют на ее квантовую эффективность и лишь немного сдвигают ее область.

В работе были синтезированы три серии циклометаллированных комплексов $[Pt(C^N)R_1R_2]$ ($C^N = ppy, dfppy$) с различными вспомогательными лигандами, такие как 2,4-дихлорофенилизотиоцианид/Cl, ациклический диаминокарбен/Cl $[Pt(C^N)Cl(ADC)]$ и ациклический диаминокарбен/тиоционат $[Pt(C^N)(SCN)(ADC)]$.

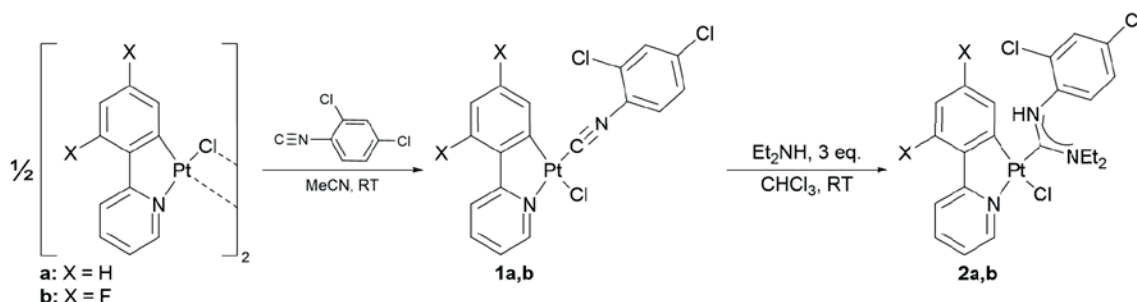


Рис. 1. Схема синтеза люминесцентных циклометаллированных комплексов платины(II)

В результате были получены комплексы с высокими выходами 84–98%. Структуры полученных комплексов подтверждены набором физико-химических методов анализа: ИК спектроскопия, HR-MS ESI⁺; ЯМР спектроскопия на ядрах 1H , $^{13}C\{^1H\}$, ^{195}Pt , $^{19}F\{^1H\}$. Были получены монокристаллы комплексов, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Все полученные комплексы в кристаллическом виде и в растворе дихлорэтана люминесцируют в сине-зеленой области (450–650 нм) с высокими квантовыми выходами (1.0–25.3 %).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ-24-23-00367 и с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследований», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества» и «Оптические и лазерные методы исследования вещества»

[1] S. Huo, J. Carroll, D. A. K. Vezzu, *Asian J. Org. Chem.* 2015, 4, 1210.

НОВЫЕ РУТЕНИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ТИПА ХОВЕЙДЫ-ГРАББСА С ТРИДЕНТАТНЫМИ БЕНЗИЛИДЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ АМИНОКИСЛОТ

**Салахова В.И., Волчков Н.С., Логвиненко Н.А., Каганский М.В.,
Жижкин С.М., Зубков Ф.И.**

*Российский университет дружбы народов,
факультет физико-математических наук, Москва, Россия
salahova63@icloud.com*

Для успешного протекания реакции метатезиса необходим правильно подобранный катализатор, поэтому перед исследователями стоит задача найти наилучший компромисс между его желаемыми свойствами: стабильность прекатализатора, высокая скорость инициирования, разработка его получения так, чтобы сократить стоимость его получения и т.д.

В настоящее время интерес представляет синтез комплексов рутения типа Ховейды-Граббса с тридентатными лигандами [1-2]. Целью данной работы было получение новых комплексов типа Ховейды-Граббса II поколения из соответствующего эфира аминокислоты, что значительно удешевляет получение катализатора, а также не подразумевает использование сложного оборудования и токсичных реагентов (Схема 1).

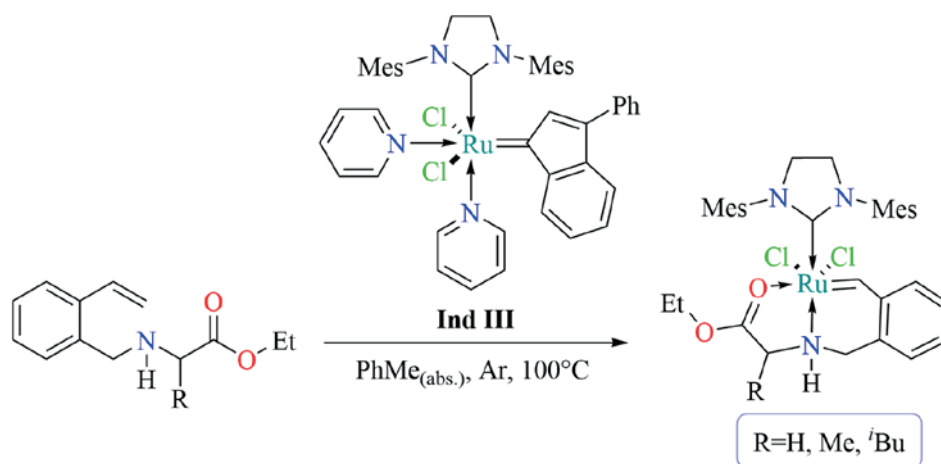


Схема 1. Получение новых катализаторов типа Ховейды-Граббса

Работа выполнена при поддержке средств программы РУДН НИР (тема N° 021409-2-000)

[1] *Bieniek M. et al.* Advanced fine-tuning of Grubbs/Hoveyda olefin metathesis catalysts: A further step toward an optimum balance between antinomic properties //Journal of the American Chemical Society. – 2006.

[2] *Guidone S. et al.* Catalytic and Structural Studies of Hoveyda–Grubbs Type Pre-Catalysts Bearing Modified Ether Ligands //Advanced Synthesis & Catalysis. – 2012.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ МАХ-ФАЗЫ Ti_3SiC_2

**Сапронова В.М.^{1,2}, Нагорнов И.А.¹, Симоненко Е.П.¹,
Симоненко Н.П.¹, Кузнецов Н.Т.¹**

¹Лаборатория физикохимии керамических материалов ИОНХ РАН

²РХТУ им. Д.И. Менделеева

vita.sapronova.2004@mail.ru

Как известно, МАХ-фазы представляют собой семейство тройных слоистых соединений с гексагональной упаковкой, общая формула которых $M_{n+1}AX_n$, где M — переходный металл, например: Ti, Zr, Hf, V, Mo, Cr и т.д., а также их комбинации; A — р-элемент, например: Si, Ge, Al, S, Sn и др.; X — углерод, азот и, с недавнего времени бор. Особая слоистая структура МАХ-фаз обуславливает их уникальные свойства, которые диктуют их потенциально широкое применение, например, в качестве высокотемпературных материалов [1], катализаторов в реакции окислительного дегидрирования n -бутана [2], а также в качестве компонента конструкционных материалов для ядерных реакторов [3]. Однако процесс синтеза МАХ-фазы Ti_3SiC_2 нуждается в оптимизации с целью повышения содержания основной фазы.

Целью данной работы является изучение влияния условий синтеза МАХ-фазы Ti_3SiC_2 в защитном расплаве соли KBr на фазовый состав продукта реакции.

Для достижения поставленной цели образцы МАХ-фазы Ti_3SiC_2 синтезировались с использованием двух стартовых систем в следующих мольных соотношениях: 1) $n(Ti):n(SiC):n(C)=3:1.5:0.5$ и 2) $n(Ti):n(SiC):n(Al):n(C)=3:1.5:x:0.5$ с варьированием количества алюминия в интервале $x=0.5-0.9$. После помола в шаровой планетарной мельнице полученные смеси прессовали в таблетки с добавлением соли KBr и подвергали термической обработке при различном времени термообработки (2-5 ч) в вакууме. Полученные образцы отделяли от KBr путем многократной промывки деионизированной водой с последующим центрифугированием.

Синтезированные порошки МАХ-фазы Ti_3SiC_2 охарактеризованы комплексом методов физико-химического анализа, на основании которых выявлены оптимальные условия для получения фазово чистой МАХ-фазы Ti_3SiC_2 .

Исследования микроструктуры образцов выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

[1] Boatema L. et al. Autonomous high-temperature healing of surface cracks in Al_2O_3 containing Ti_2AlC particles. J. Am. Ceram. Soc., 2018, 101 (12), 5684–5693.

[2] Chirica I. M. et al. Applications of MAX phases and MXenes as catalysts. J. Mater. Chem. A, 2021, 9 (35), 19589–19612

[3] Nappé J. C. et al. Heavy Ions Induced Damages in Ti_3SiC_2 : Effect of Irradiation Temperature. J. Am. Ceram. Soc, 2009, 30 (2), 199–204.

ИНТЕРКАЛЯЦИЯ БЕНЗОЛКАРБОКСИЛАТ-АНИОНОВ В СЛОИСТЫЙ ГИДРОКСИД ГАДОЛИНИЯ, ЛЕГИРОВАННЫЙ Eu^{3+} : РОЛЬ pH

Чеченева А.В.^{1,2}, Япрынцева А.Д.¹

¹Институт общей и неорганической химии

им Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
arianna08112004@mail.ru

Слоистые гидроксиды редкоземельных элементов (СГ РЗЭ) — класс слоистых материалов, представляющий интерес для исследователей из-за уникальной структуры. Специфические свойства РЗЭ позволяют создавать на основе СГ РЗЭ многофункциональные материалы, проявляющие люминесцентные, магнитные, каталитические и сенсорные свойства. Интеркаляцию органических анионов в СГ РЗЭ часто проводят путем анионообменных реакций при pH=7. Изменение значения pH анионообменных реакций способно влиять на степень протонирования органического аниона, механизм реакции, а также структуру продукта. Целью данного исследования является установление влияния условий (pH) анионообменных реакций между слоистым гидроксохлоридом гадолиния-европия и водными растворами бензолкарбоксилатов калия на состав, структуру и свойства получаемых продуктов. По данным РФА, увеличение pH (с 7 до 10) анионообменной реакции между бензоатом калия и СГХ Gd-Eu приводит к незначительному уменьшению базального межплоскостного расстояния (с 18.5 Å до 17.6 Å) и увеличению кристалличности продукта. При введении терефталат-аниона в межслоевое пространство СГХ Gd-Eu происходит разупорядочение слоистой структуры, поскольку исчезает серия рефлексов $00l$ на рентгенограмме продукта. При интеркаляции 1,2,4,5-бензолтетракарбоксилат-аниона увеличение базального межплоскостного расстояния наблюдается только при pH=10, что указывает на большую полноту протекания обмена по сравнению с pH=7. Данные ИК спектроскопии подтверждают интеркаляцию бензолкарбоксилат-анионов во всех случаях, при этом значение расщепления между положениями симметричных и асимметричных полос колебаний карбоксильных групп указывает на бидентантную координацию бензолкарбоксилатов к катионам РЗЭ в полученных соединениях. Люминесцентная спектроскопия показала, что с ростом числа карбоксильных групп интеркалируемого в СГ Gd-Eu аниона симметрия окружения катиона Eu^{3+} снижается в продуктах, при этом значение pH реакций не оказывает заметного влияния на симметрию окружения Eu^{3+} .

**Исследование проводилось с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН
и было выполнено при поддержке государственного задания ИОНХ РАН**

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА, АЛЬГИНАТА НАТРИЯ И ДВОЙНОГО (МАРГАНЕЦ И СТРОНЦИЙ)-ЗАМЕЩЕННОГО ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА ДЛЯ МЕДИЦИНЫ

Чуракова К.К.^{1,3}, Фадеева И.В.¹, Яковский Д.С.²

¹ Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, Москва, Россия

² Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН, Пущино, Москва, Россия

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

comelkar@gmail.com

Керамика из трикальцийфосфата используется в медицине для лечения поврежденных костных тканей благодаря химическому подобию минеральной составляющей костной ткани и хорошей биосовместимости. Допирование ТКФ одновременно двумя катионами помогает повысить скорость биорезорбции и способствует появлению антибактериальной активности и улучшенной клеточной пролиферации. Использование композиционных минерал-полимерных материалов при лечении поврежденных костных тканей является наиболее перспективным направлением медицинского материаловедения. В результате использования биосовместимых полимеров, композиты приобретают пластичность, которой лишены керамические материалы. В связи с этим, целью данной работы стало проведение синтеза двойных (марганец и стронций)-замещенных ТКФ и создание на их основе композиционных материалов с ПВП, изучение их микроструктуры, растворимости в модельных жидкостях и биосовместимости. Синтез ТКФ и состава проводили твердофазным методом из CaO , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ при температуре 1200°C с последующим помолом. Композиционные материалы получали диспергированием наноразмерного порошка в водном растворе смеси полимеров ПВП и альгината натрия со вспениваем и сушке в лиофильной сушилке, после чего обрабатывали 5% раствором хлорида бария для частичного сшивания альгината натрия.

Образцы были охарактеризованы методами РФА, СЭМ, ИК-спектроскопии. Методом РФА было показано наличие аморфной полимерной фазы и фазы. Данные ИК-спектров показывают наличие в материале полос поглощения функциональных групп, относящихся к полимерной матрице и фосфатным группам ТКФ. Показано, что микроструктура полимерной губки пористая и слоистая. По результатам МТТ-теста было установлено, что материалы нетоксичны и могут быть использованы для медицинских применений.

**Исследования проводились при финансовой поддержке
Министерства науки и образования, грант №075-00320-24-01**

**Биологические испытания *in vitro* выполнены при финансовой поддержке
Министерства науки и образования, грант No075-00224-24-03**

ПРЕДШЕСТВЕННИКИ ННС-КАРБЕНОВ НА ОСНОВЕ 3-ПИРАЗОЛКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Безручко Е.В., Шаповалов С.С., Скабицкий И.В.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
bezruchko_01@mail.ru*

Стабильные N-гетероциклические карбены (NHC), открытые Э Дж. Ардуэнго в 1991 году, прошли путь от лабораторных диковинок до широкоиспользуемых соединений в металлоорганической химии, материаловедении и катализе [1]. Их огромную популярность можно объяснить несколькими факторами: комплексы переходных металлов, содержащих большое структурное и стереоэлектронное разнообразие NHC лигандов, легко синтезировать, и они обычно содержат прочные связи металл–NHC [2].

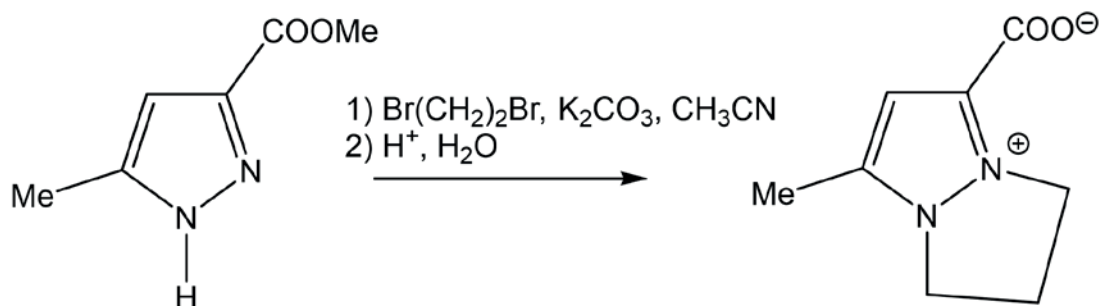


Схема 1. Взаимодействие метилового эфира 5-метил-1Н-пиразол-3-карбоновой кислоты с 1,3-дибромпропаном.

В качестве предшественников NHC-карбенов могут выступать цвиттер-ионы, содержащие карбонильную группу. Для синтеза подобных соединений на основе пиразола была проведена реакция метил 5-метил-1Н-пиразол-3-карбоксилата с 1,3-дибромпропаном. Полученное ионное соединение при гидролизе в кислой среде превращается в 5-метил-2,3-дигидро-1Н-пиразоло[1,2]пиразол-4-иум-7-карбоксилат, охарактеризованный ^1H , ^{13}C ЯМР-спектроскопией и РСА.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН (Номер государственной регистрации: 1021071612853-1-1.4.2).

- [1] Smith C. A., Narouz M. R., Lummis P. A. et al. N-Heterocyclic Carbenes in Materials Chemistry //Chem. Rev. 2019. V. 119. I. 8. P. 4986–5056.
[2] Huynh H. V. Electronic Properties of N-Heterocyclic Carbenes and Their Experimental Determination //Chem. Rev. 2018, 118, 19, 9457–9492.

СЕЛЕНИТ-ГАЛОГЕНИДЫ $\text{Ln}_2\text{Fe}(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}$: СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МЕТОДОМ DFT

Беларева М.А., Кузнецов А.Н., Бердоносков П.С.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова
miriam.belareva@chemistry.msu.ru

Соединения пониженной размерности, в которых магнитные $3d$ -катионы сочетаются с $4f$ -катионами, представляют особый интерес, поскольку в них можно наблюдать взаимное влияние подсистемы d -металла и подсистемы РЗЭ. В литературе сообщается о синтезе новой слоистой фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}$, в которой можно выделить подсистемы катионов Fe^{3+} и катионов Nd^{3+} [1].

Нами была поставлена цель синтезировать хлоридные и бромидные аналоги фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}$ с другими РЗЭ. Синтез проводили гидротермальным и ампульным методами. РФА полученных образцов показал, что хлоридная фаза $\text{Ln}_2\text{Fe}(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}$ образуется для $\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$. Бромидная фаза была обнаружена для лантана. Попытки получить фазы $\text{Ln}_2\text{Fe}(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}$ для $\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Eu}$ в аналогичных условиях не привели к положительному результату. Структуры новых фаз $\text{La}_2\text{Fe}(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}$, $\text{La}_2\text{Fe}(\text{SeO}_3)_4\text{Br}$, $\text{Ce}_2\text{Fe}(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}$, $\text{Pr}_2\text{Fe}(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}$ были изучены на монокристаллах. Показано, что новые соединения изоструктурны $\text{FeNd}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}$ и кристаллизуются в пространственной группе C2/c . Координационные полиэдры РЗЭ — десятивершинники LnO_{10} — связаны в слои селенитными группами. Слои полиэдров железа образованы цепочками, в которых тетрагональные пирамиды FeO_4Cl связаны друг с другом через селенитные группы.

Для установления электронной структуры полученных соединений и оценки факторов, влияющих на устойчивость таких фаз, было проведено квантовохимическое теоретическое моделирование полученных соединений $\text{Ln}_2\text{Fe}(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}$ ($\text{Ln}=\text{La}-\text{Nd}$), а также смоделированы гипотетические фазы для $\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Eu}$. Расчеты проводились в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) в рамках трехмерной периодической модели с использованием программы VASP и функционала Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). Для всех структур была проведена неограниченная оптимизация геометрии. Сравнение оптимизированной геометрии смоделированного соединения $\text{Sm}_2\text{Fe}(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}$ и экспериментально полученных фаз показало, что существенного различия в кристаллической структуре не наблюдается. По данным расчетов выявлены ключевые особенности зонной структуры новых соединений, на основании анализа гамильтоновских заселенностей кристаллических орбиталей (СОНР) и индекса связи кристаллических орбиталей (СОВИ) была охарактеризована химическая связь и выявлены основные характеристики взаимодействий.

[1] Yaxin Xie, Zhangzhen He, Wanwan Zhang, Zhiying Zhao, Mengsi Zhang, Xing Huang A new 3d-4f heterometallic selenite chloride with a distorted Shastry-Sutherland lattice – Journal of Solid State Chemistry 286 (2020) 121315.

ДИЙОДИРОВАННЫЙ 1,3,5,7-ТЕТРАМЕТИЛ-BODIPY И ЕГО МЕЗО-ЗАМЕЩЕННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КАК НОВЫЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ ДЛЯ АФДТ

Белякова Е.Ю.^{1,2}, Еремеева Ю.В.², Лапшина Е.Н.², Гусева Г.Б.², Антина Е.В.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
katy_belyakova@mail.ru

Разработка эффективных агентов для антибактериальной фотодинамической терапии (АФДТ) является актуальной задачей медицины и биохимии. На сегодняшний день одними из весьма перспективных кандидатов в фотосенсибилизаторы для АФДТ являются галогенированные дипиррометеновые люминофоры (галоген-BODIPY) с эффективной генерацией синглетного кислорода. Синтез новых функционализированных галоген-BODIPY и изучение их фотофизических, фотохимических свойств требуют систематических исследований. В связи с этим цель нашей работы заключалась в изучении влияния структурных и сольватационных факторов на спектральные, генерационные характеристики, липофильность и фотостабильность серии дийодзамещенных BODIPY 1–8 в сравнении с алкилзамещенными прекурсорами (Рис. 1).

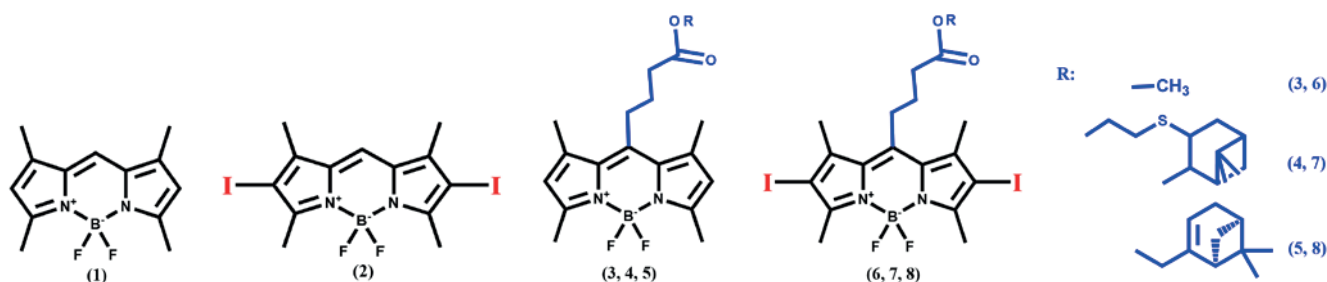


Рис. 1. Молекулярная структура BODIPY 1–8

Установлено, что изученные люминофоры 1–8 проявляют интенсивные хромофорные свойства ($\lg \epsilon \sim 4.60$ – 5.02 л/моль·см) с максимумом основной полосы поглощения в диапазоне 497–536 нм. По сравнению с негалогенированными прекурсорами 1, 3–5, наличие атомов йода в дипиррометеновых остовах BODIPY 2, 6–8 вызывает: смещение в красную область полос поглощения и флуоресценции до 36 и 44 нм, соответственно; падение фотостабильности почти в ~ 4 раза и существенное понижение квантового выхода флуоресценции до $\sim 7\%$. При этом дийодзамещенные люминофоры демонстрируют весьма высокие значения квантового выхода генерации синглетного кислорода (~ 68 – 98%) в изученных средах (этанол, 1-октанол). Наличие в мезо-позиции люминофоров 4, 7 и 5, 8 остатков сложных эфиров бутановой кислоты с биологически-активными тиотерпеноидом или миртенолом, соответственно, до ~ 3 раз увеличивает стабильность этих люминофоров к УФ облучению вследствие эффекта экранирования двойных связей метинового мезо-мостика как одного из наиболее химически и фотоактивных центров BODIPY хромофора. Кроме того, в сравнении с 1 и 2, наличие протяженных алкильных мезо-заместителей заметно (до ~ 1.3 раз) усиливает липофильность алкил-BODIPY 3–5 и, особенно, дийод-BODIPY 3–8, что увеличивает их практический потенциал как АФДТ фотосенсибилизаторов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-23-00084,
<https://rscf.ru/project/25-23-00084/>

КОМПЛЕКСЫ ТЕРБИЯ(III) С АНИОНАМИ ЗАМЕЩЕННЫХ АНАЛОГОВ МАЛОНОВЫХ КИСЛОТ И 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕСТРОЙКИ

Болицкая В.М., Шмелев М.А., Гоголева Н.В.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
veronika.bolitskaya@yandex.ru

На основе координационных соединений лантанидов можно получать материалы, проявляющие несколько физико-химических свойств [1]. РЗЭ обладают высоким сродством к гибким карбоксилатным лигандам, которые, играя роль мостиков, позволяют строить каркасы. Введение жесткого объемного лиганда 1,10-фенантролина (phen) увеличивает структурное разнообразие комплексов и дает возможность регулировать размерность полимеров и влиять на магнитные и люминесцентные свойства.

Было показано, что неорганический анион и заместитель малонат-аниона влияет на структуру комплексных соединений лантанидов(III) с анионами замещенных малоновых кислот и phen. Взаимодействие калиевой соли диметилмалоновой (H_2Me_2mal), диэтилмалоновой (H_2Et_2mal), этилмалоновой (H_2Etmal) кислоты с солью тербия(III) и phen приводит к кристаллизации 1D-полимерных комплексов тербия(III): для нитрата $[Tb(Me_2mal)(phen)_2(H_2O)_2]_n \cdot n(NO_3) \cdot 0.5n(H_2O)$ (1) и $[Tb_2(Et_2mal)_2(phen)_2(H_2O)_3(NO_3)]_n \cdot n(H_2O) \cdot n(NO_3)$ (2), $[Tb(NO_3)_3(phen)_2]$ (3), для хлорида $[Tb(L)(phen)(H_2O)_2]_n \cdot nCl \cdot 2n(H_2O)$ ($L=Me_2mal$ (4), Et_2mal (5), H_2Etmal (6)). В структуре полимеров присутствует линейный (1) и зигзагообразный (2, 4-6) металлоостов, в котором металлоцентры связаны μ_2 -(1) или μ_3 -(2), а также хелатно-мостиковыми (2, 4-6) малонат-анионами. Использование этилмалоновой кислоты приводит к кристаллизации нитратного комплекса 3.

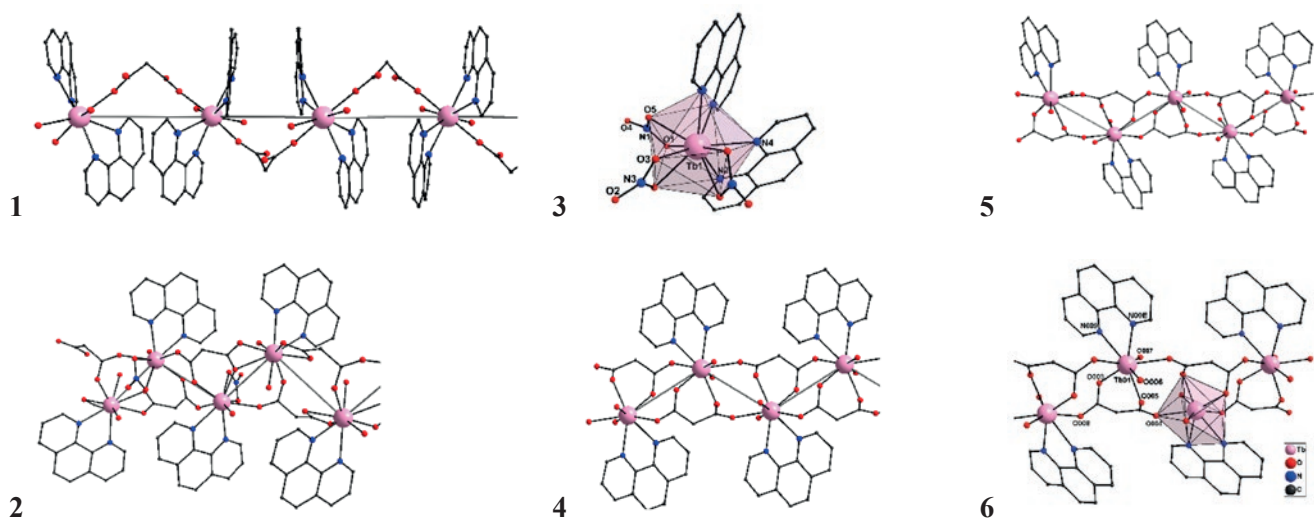


Рис. 1. Строение 1-6 (заместители mal, сольваты и атомы Н не показаны)

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОХ РАН.

[1] Jian-Hua Jia, Quan-Wen Li, Yan-Cong Chen, Jun-Liang Liu, Ming-Liang Tong // Coordination Chemistry Reviews. 2019. Т. 378. С. 365-381.

2D-КООРДИНАЦИОННЫЙ ПОЛИМЕР ПИВАЛАТА КОБАЛЬТА(II) С 1,4-ДИАМИНОБУТАНОМ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Бушуев В.А.^{1,2}, Ямбулатов Д.С.¹, Гоголева Н.В.¹, Долгушин Ф.М.¹, Скабицкий И.В.¹, Шаповалов С.С.^{1,2}, Николаевский С.А.¹, Кискин М.А.¹, Ерёменко И.Л.¹

¹ИОНХ РАН, Москва, Россия

²НИУ ВШЭ, Москва, Россия

vbushuev05@gmail.com

Координационные полимеры *3d*-металлов с диаминами могут обладать переключаемыми магнитными свойствами, что было показано нами ранее на примере комплекса пивалата кобальта(II) с 1,6-диаминогексаном [1]. Синтез аналогичного соединения Fe(II/III) описан нами недавно [2].

Синтез проводили в среде абсолютированного ацетонитрила под вакуумом. Добавка одного эквивалента 2,2'-бипиридина в реакционную смесь позволила получить чистую кристаллическую фазу продукта $[\text{Co}(\text{piv})_2(\text{dab})_2]_n$ с выходом 78%. Строение подтверждено рентгеноструктурным анализом монокристаллов, фазовая чистота подтверждена рентгенофазовым анализом и ИК-спектроскопией.

Проведен термический анализ (ТГА/ДТА) в токе аргона. Дополнительно был произведен термолиз (200–250 °С) продукта в длинной стеклянной трубке в вакууме ($3 \cdot 10^2$ мм рт.ст.). Полученные на стенках трубки фракции исследованы методами РФА, ИК-спектроскопии и спектроскопии ¹H ЯМР, что позволило определить состав продуктов разложения.

Полученные данные опубликованы в литературе [3].

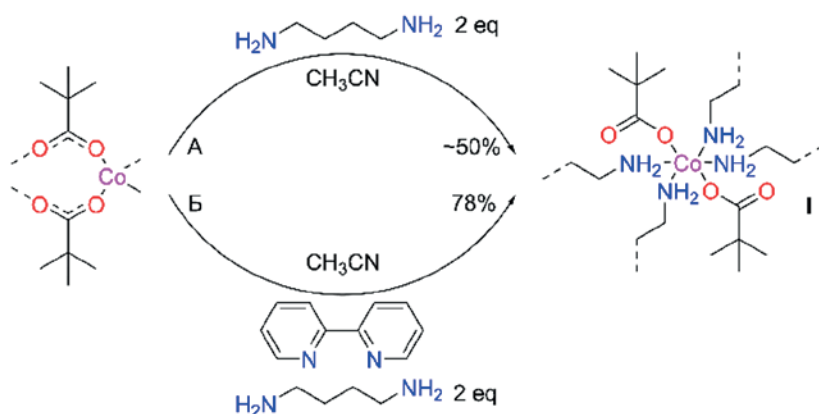


Рисунок 1. Синтез

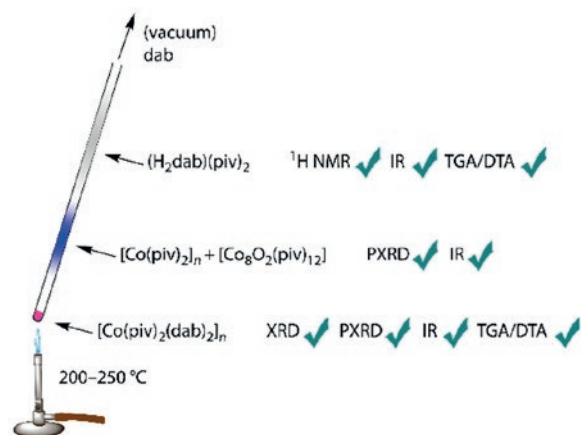


Рисунок 2. Термолиз

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-01079 (<https://rscf.ru/project/23-73-01079>)

[1] Yambulatov D. S. *et al.* Change in the electronic structure of the cobalt (II) ion in a onedimensional polymer with flexible linkers induced by a structural phase transition // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2022. – Т. 24. – №. 1. – С. 215.

[2] Bushuev V. A. *et al.* Coordination Polymer Based on a Triangular Carboxylate Core $\{\text{Fe}(\mu_3\text{O})(\mu_2\text{O}_2\text{CR})_6\}$ and an Aliphatic Diamine // *Molecules*. – 2024. – Т. 29. – №. 9. – С. 2125.

[3] Бушуев В. А. и др. Синтез и термические свойства нового 2D-координационного полимера пивалата кобальта(II) с 1,4-диаминобутаном // *Координационная химия*. – 2025 (принято в печать)

НОВЫЕ ГАЛОГЕНОМЕТАЛЛАТЫ N,N,N',N'-ТЕТРАМЕТИЛЭТИЛЕНДИАММОНИЯ

Горянский А.М.¹, Чаркин Д.О.^{1,2}, Гришаев В.Ю.², Аксенов С.М.²

¹Химический факультет МГУ, г. Москва, Россия

²ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Мурманская область, Россия
workbench.x@gmail.com

В то время как галогенометаллаты органических катионов с неразветвленным скелетом часто образуют слоистые перовскитоподобные структуры [1], в случае катионов с разветвленным скелетом и объемными заместителями, как правило, образуются структуры с дискретными галогенометаллатными анионами. При этом даже с одним и тем же катионом и одним и тем же зарядом галометаллатного аниона кристаллические структуры могут быть совершенно различными.

Иотермическим испарением водных растворов получена серия новых тетрагалогенометаллатов(II) N,N,N',N'-тетраметилэтилендиаммония состава $(C_6H_{18}N_2)[TX_4] \cdot nH_2O$ ($TX = CoBr, ZnBr, CdI, HgI, CuBr$). Все соединения, кроме бромокупрата, кристаллизуются в триклинной сингонии (пр. гр. *P*-1) изоструктурно с $(C_6H_{18}N_2)[CoCl_4]$ и $(C_6H_{18}N_2)[ZnCl_4]$ [2, 3]. Бромокупрат характеризуется сходной структурой, но содержит одну молекулу кристаллизационной воды и не изоструктурен хлорокупрату, который кристаллизуется в другой триклинной ячейке и также не содержит воды [4]. Несмотря на сходство размера анионов, галогенометаллаты также не изоструктурны тетраиодолибдату тетраметилэтилендиаммония [5]. Таким образом, в пределах родственных по составу соединений с тетраэдрическими гало- и тиоанионами наблюдается несколько типов структур.

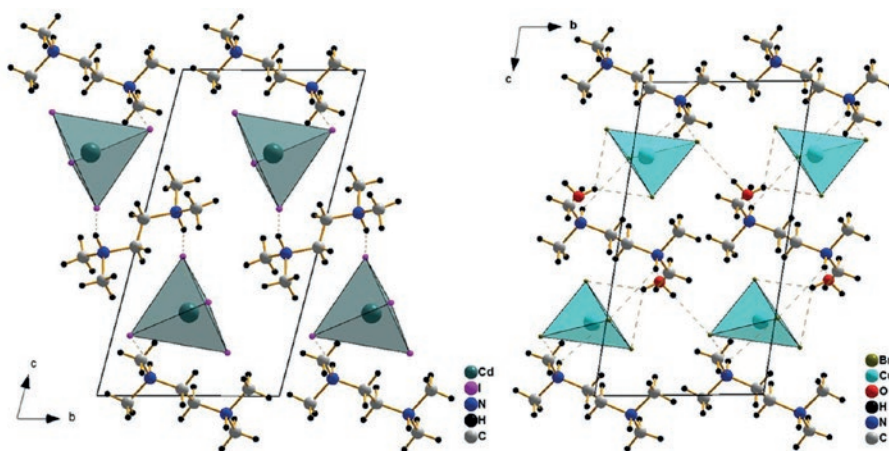


Рис.1. Кристаллические структуры тетраиодокадмата (слева) и гидрата тетрабромокупрата (справа) тетраметилэтилендиаммония.

[1] Brinkmann K.O., Wang P., Lang F. et al., Nature Rev. Mater. 2024, 9, 202-217.

[2] Bauchman R.G., Shane R.S., McCormick J.M. Acta Cryst. 2011, E67, m1.

[3] Akhtar M., Fettouhi M., Ahmed M., Khan I.U., Ahmad S. Acta Cryst. 2013, E69, m642.

[4] Wei X., Chen S., Zheng G., et al. J. Mol. Struct. 2024, 1304, 137634.

[5] Srinivasan B.R., Dhuri S.N., Näther C., Bensch W. Inorg. Chim Acta 2005, 358, 279-287.

НОВЫЕ ТРОЙНЫЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ $RRu_{3-x}Ga_x$ ($R = Pr, Nd, Sm, Gd-Ho$)

Грехов И.А.¹, Кузнецов Ф.Д.¹, Мурашова Е.В.¹

МГУ имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
GrekhovIA@my.msu.ru

Системы $R - Ru - Ga$ исследованы в основном для $R = Ce$ и La [1]. Соединения в таких системах проявляют крайне интересные физико-химические свойства и имеют уникальное строение. В системах с Ce и La существуют соединения $RRu_{3-x}Ga_x$ [2] кристаллизующиеся в известном структурном типе $PuNi_3$. В ходе исследования осуществлён синтез изоструктурных соединений в системах с $R = Pr, Nd, Sm, Gd-Ho$.

Область гомогенности $RRu_{3-x}Ga_x$ определена в системе с Ho и находится в пределах в пределах $1,1 \approx x \leq 1,5$, что подтверждается трёхфазными равновесиями показанными на рис. 1. В системах с Ce и La она составляет $1,3 \leq x \leq 1,7$, и $0,67 \leq x \leq 2,33$ соответственно. При этом параметры элементарной ячейки изменяются в следующем диапазоне: $a = 5.2950(4)-5.3042(20)$ Å, $c = 25.325(6)-25.386(13)$ Å, $V = 615,6(2)-618,4(3)$ Å³.

Анализ структуры показал, что две из пяти независимых позиции атомов в структуре $HoRu_{3-x}Ga_x$ статистически занимают атомы Ru и Ga , которые в виду близких атомных радиусов заменяют друг друга в пределах области гомогенности. Оставшиеся три позиции занимают атомы $Ho1$, $Ho2$ и $Ru1$, что видно на рис. 2.

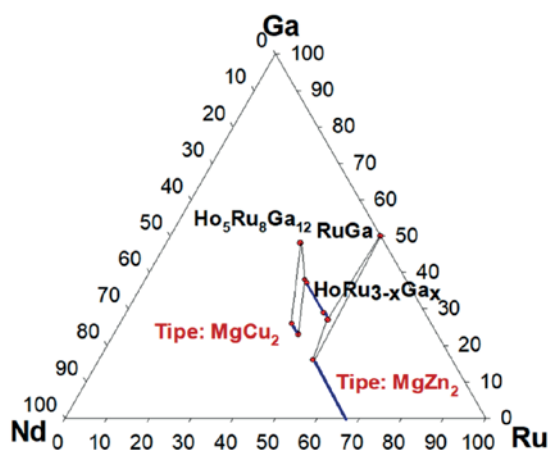


Рис.1. Равновесия подтверждающие границы областей гомогенности

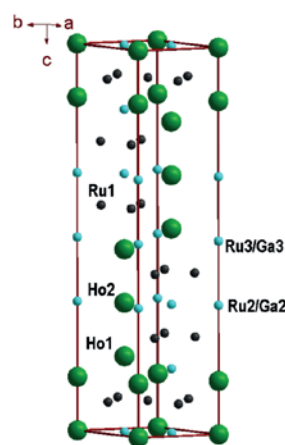


Рис.2. Структура $HoRu_{3-x}Ga_x$

Работа выполнена в рамках научно-исследовательского проекта (№ ААААА-А21-121011590083-9)
“Фундаментальные основы создания композиционных материалов”.

[1] Шаблинская К.В., Тройные интерметаллиды в системах $La/Ce-Ru-Ga$. Фазовые равновесия, кристаллические структуры, магнитные и электрофизические свойства.: дис. канд. хим. наук: 02.00.01. - М., 2015. - 198 с.

[2] Шаблинская К.В., Мурашова Е.В., Куренбаева Ж.М., Серопегин Ю.Д. Новые тройные соединения с областями гомогенности $CeRu_{3-x}Ga_x$ и $LaRu_{3-x}Ga_x$. // VII Национальная кристаллохимическая конференция, Суздаль, Россия. 2013. С.168.

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО НЕЦЕНТРОСИММЕТРИЧНОГО СУЛЬФАМАТА АМИНОГУАНИДИНИЯ (CN_4H_7) SO_3NH_2

Дегтерев Д.С.¹, Чаркин Д.О.^{1,2}, Киреев В.Е.², Аксёнов С.М.^{1,2}

¹Химический факультет МГУ, Москва, Россия

²ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Апатиты, Мурманская область, Россия
degterev.dmitrie@yandex.ru

Использование несимметричных анионов (NH_2SO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SeO_3^{2-}) – эффективный рабочий инструмент структурного дизайна соединений с ацентричными структурами. Их процент велик среди неорганических сульфаматов [1]. Данные об органических сульфаматах более разрознены, но и среди них встречаются ацентричные структуры [2, 3]. Можно ожидать, что вероятность их возникновения повысится при использовании несимметричных органических катионов. В данной работе методом испарения водного раствора при комнатной температуре был получен новый нецентросимметричный сульфамат аминугуанидиния состава $(\text{CN}_4\text{H}_7)\text{SO}_3\text{NH}_2$ (рис. 1).

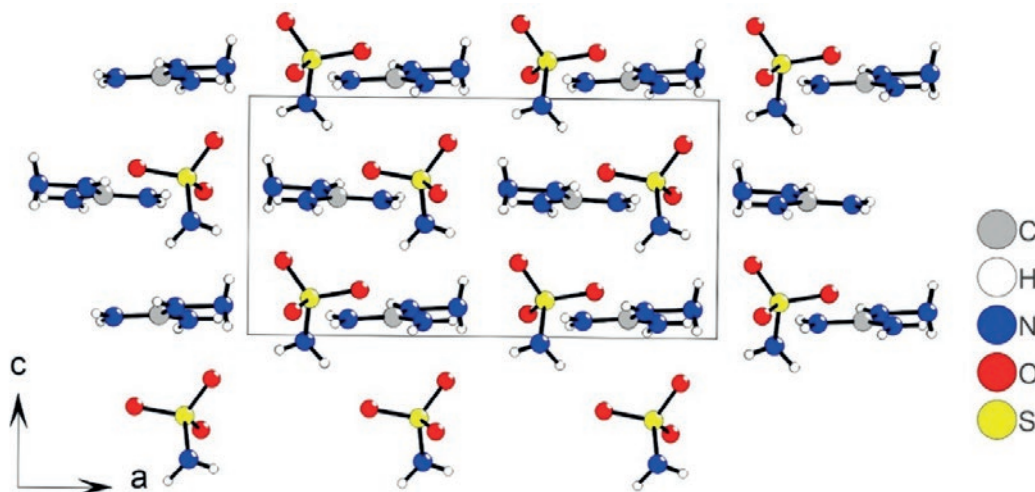


Рис. 1. Кристаллическая структура $(\text{CN}_4\text{H}_7)\text{SO}_3\text{NH}_2$

Соединение кристаллизуется в ромбической сингонии в ацентричной пространственной группе $Pca2_1$ ($a = 13.5194(4)$ Å, $b = 7.5523(3)$ Å, $c = 6.8758(3)$ Å). Его кристаллическая структура может быть представлена как чередование анионов сульфамата и катионов аминугуанидиния, которые связаны водородными связями. Нецентросимметричный характер структуры проявляется прежде всего в одинаковой направленности аминогрупп сульфамат-аниона. Можно полагать, что именно его присутствие в составе соединения и определяет нецентросимметричный характер его структуры.

[1] Wang X., Leng X., Kuk Y., Lee J., Jing Q., Ok K.M. Angew. Chem. Int. Ed. 2024, **63**, e202315434.

[2] Femi F.N., Dhas D.A., Joe J.H., Vinitha G. J. Mol. Struct. 2024, **1300**, 137194.

[3] Rajkumar M.A., Xavier S.S.J., Anbarasu S., Devarajan P.A. Opt. Mater. 2016, **55**, 153-159.

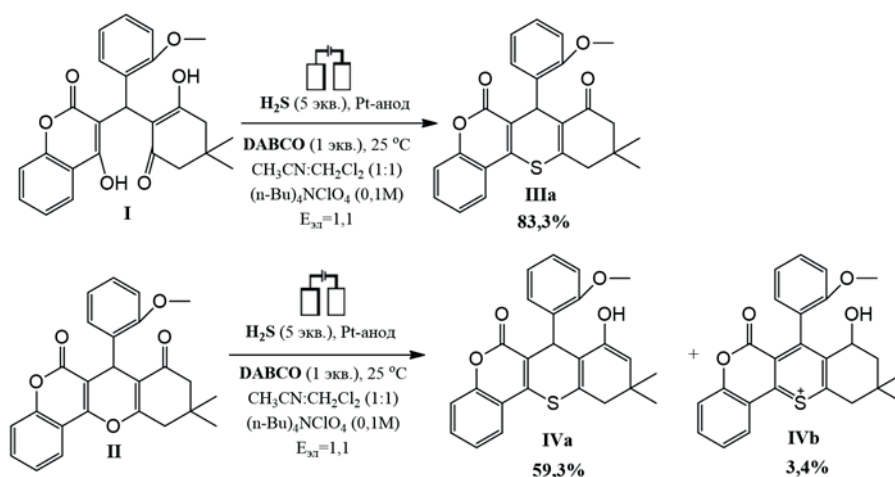
СЕРОВОДОРОД В НЕПРЯМОМ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗЕ 2H-ТИОХРОМЕН-2-ОНОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ DABCO В РОЛИ РЕДОКС-МЕДИАТОРА

Джарлкасов Р.И., Шинкарь Е.В., Берберова Н.Т.

ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет»,
Астрахань, Россия
dzharlkasovrus@gmail.com

Электросинтез является экологически безопасной альтернативой классическому синтезу на основе превращений редокс-форм соединений. Применение редокс-медиаторов для проведения электрохимических процессов приобретает все большее значение, поскольку обеспечивает ряд преимуществ по сравнению с прямым электросинтезом [1]. К редокс-медиаторам нового типа относят 1,4-дизабицикло[2.2.2]октан (DABCO), обладающий низкой стоимостью и слабой токсичностью, экологической чистотой и высокой селективностью [2].

В работе изучены не прямые окислительные превращения H_2S с полифункциональными 2H-хромен-2-онами **I**, **II** в присутствии DABCO (0,9 В; 1,1 В) в смеси $CH_2Cl_2/CH_3CN=1:1$. Электросинтез (60 мин) проводили при потенциале первого анодного пика медиатора:



Основными продуктами реакций H_2S с соединениями **I**, **II** в условиях не прямой активации реагента являются 2H-тиохромен-2-оны (**IIIa**, **IIIb**) и соли тиюхромилия (**IVb**). Степень регенерации медиатора составила 69,7 и 44,7%, а конверсия – 88,9 и 70,4 % для соединений **I** и **II**, соответственно. Предложенный способ электросинтеза отличается мягкими условиями, удобством реализации, доступностью реагента и снижением энергозатрат (на 0,8 В) по сравнению с прямой активацией H_2S на Pt-аноде.

Работа выполнена в рамках НИОКТР (№ госрегистрации 124041100136-5) ФАР

[1] Francke R., Little R.D. Redox catalysis in organic electrosynthesis: basic principles and recent developments – Santa Barbara: Chem. Soc. Rev., 2014. V. 43. P. 2492.

[2] Jangid D. K. DABCO as a Base and an Organocatalyst in Organic Synthesis: A Review. – Budapest: Curr. Green Chem., 2020. V. 7. P. 146.

ХЛОРОКОБАЛЬТАТЫ ПРОТОНИРОВАННЫХ ФОРМ β -АЛАНИНА И ϵ -АМИНОКАПРОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Дорогов Д.А.¹, Чаркин Д.О.^{1,2}, Гришаев В.Ю.², Киреев В.Е.², Аксенов С.М.²

¹Химический факультет МГУ, г. Москва, Россия

²ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Мурманская область, Россия
dima-dorogov2005@yandex.ru

Интерес к галогенометаллатам органических аммонийных катионов с неразветвленным скелетом связан прежде всего с образованием слоистых перовскитоподобных структур [1, 2]. При определенных условиях при сохранении общей стехиометрии перовскитный слой $[MX_4]^n$ из октаэдров $[MX_2X_{4/2}]$ может распадаться на дискретные галометаллатные анионы, в которых координация переходного металла остается тетраэдрической или достраивается до октаэдра кислородсодержащими лигандами (в частности, молекулами воды).

При использовании в качестве лигандов линейных молекул аминокислот с терминальным расположением аминогруппы также могут быть получены слоистые перовскиты, например, $(\beta\text{-AlaH})_2[\text{CuCl}_4]$ [3]. Однако, в других сочетаниях аминокислот и катионов переходного металла возникают структуры, не родственные перовскитам.

Изотермическим испарением водных растворов, содержащих хлорид кобальта, соляную кислоту и β -аланин или ϵ -аминокапроновую кислоту, получены кристаллы соединений $(\beta\text{-AlaH})_2[\text{CoCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ и $(\epsilon\text{-AkaH})_2[\text{CoCl}_4]$ (Рис. 1). Обе структуры являются слоистыми с четким разделением «неорганического» и «органического» подпространств. Катионы β -аланиния образуют водородные связи с октаэдрическими анионами $[\text{CoCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ за счет как аммонийной, так и карбоксильной групп. Катионы ϵ -аминокапроновой кислоты образуют типичные димеры за счет карбоксильных групп (как и катионы β -аланиния в перовскитных структурах [3]) и взаимодействуют с тетраэдрическими анионами $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ только за счет терминальных аммонийных групп.

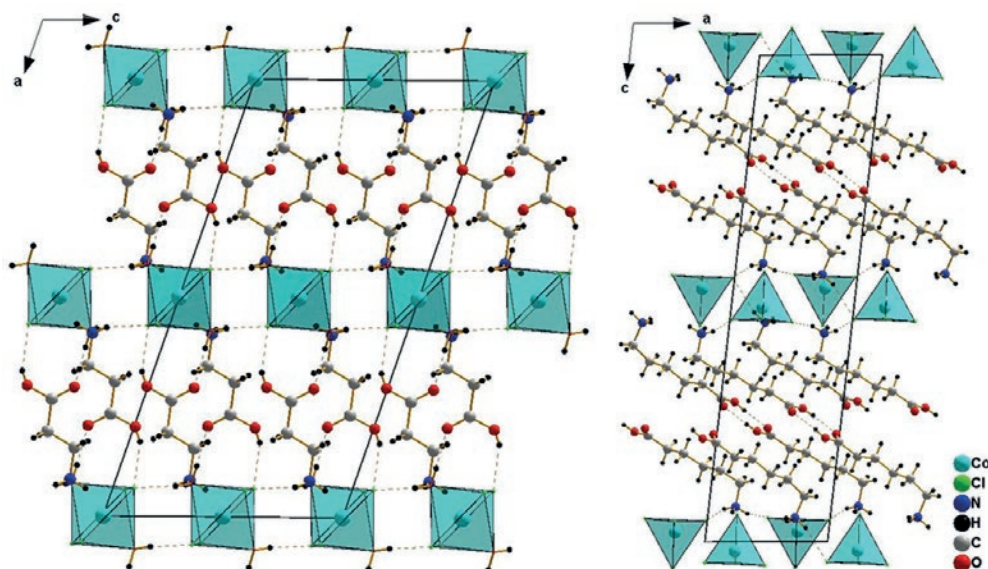


Рис. 1. Кристаллические структуры $(\beta\text{-AlaH})_2[\text{CoCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (слева) и $(\epsilon\text{-AkaH})_2[\text{CoCl}_4]$ (справа)

[1] K. O. Brinkmann, P. Wang, F. Lang, et al., *Nature Rev. Mater.* **2024**, 9, 202-217;

[2] C. Bellitto, E. M. Bauer, G. Righini, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 289-290, 123-126;

[3] A. Kaiba, M. H. Geesi, P. Guionneau, et al., *J. Mol. Struct.* **2020**, 1204, 127380.

ФОТОАКТИВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С ФЕНИЛБЕНЗОТИАЗОЛЬНЫМ ФРАГМЕНТОМ И КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ d-МЕТАЛЛОВ С НИМИ

Дурицын Р.В.^{1,2}, Савков Б.Ю.², Сухих Т.С.²

¹Новосибирский государственный университет, Новосибирск

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
r.duritsyn@g.nsu.ru

Дизайн новых люминесцентных гетероциклических соединений является актуальным направлением ввиду большого потенциала применения таких соединений в качестве компонентов светоизлучающих устройств, люминесцентных красок, сенсоров и т.д. С точки зрения взаимосвязи строения и люминесцентных свойств таких соединений, а также их люминесцентного отклика на внешние воздействия, интересны новые функционализированные производные 2-(n'-аминофенил)бензотиазола (NH_2 -n-Pbt; n = 2, 3, 4) (рис.1.). Возможность варьирования заместителей в амидиновом и амидном фрагментах позволяют осуществлять дизайн люминесцентных аминофенилбензотиазолов с заданными фотофизическими характеристиками. Помимо этого, такие соединения в нейтральной или анионной (депротонированной) форме являются интересными люминофорными лигандами по отношению к d-металлам, в комбинации с которыми возможно проявление уникальных люминесцентных свойств.

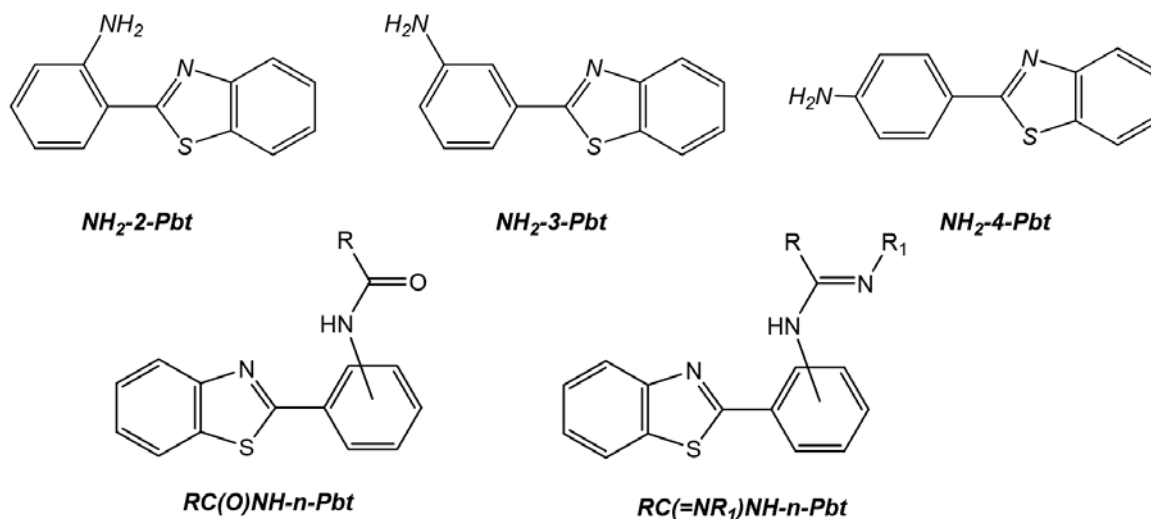


Рис.1. Производные фенилбензотиазолы NH_2 -n-Pbt

В данной работе синтезированы содержащие антраценовый фрагмент (в качестве R или R_1) амиды и амидины на основе фенилбензотиазола. Изучена их координационная химия с такими катионами, как Zn(II), Cu(I), Au(I) и Pt(II). Полученные соединения были охарактеризованы методами РСА, ЯМР-спектроскопии, элементного анализа. С полученными органическими соединениями и их комплексами проводится изучение люминесцентных свойств и поиск фотоиндуцированных процессов, таких как внутри- и межмолекулярный перенос протона (ESIPT), а также влияние строения координационной сферы на спектральные характеристики.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда проект №25-23-00389

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ТИОКАРБАМИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ(II)

Ефременко А.В., Грицунова Д.Д., Терёшина Т.А., Комаровских М.Р.,
Доброхотова Е.В., Култышкина Е.К., Рудницкая О.В., Хрусталеv В.Н.

Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы,
факультет физико-математических и естественных наук, кафедра общей и неорганической химии
dobrokhotova-ev@rudn.ru

Несмотря на то, что аналитическая реакция на рутений с образованием ярко окрашенных тиокарбамидных комплексов была предложена еще много лет назад, на сегодняшний день выделено и изучено ограниченное количество тиокарбамидных комплексов рутения [1,2].

Красные кристаллы $[\text{Ru}(\text{Thio})_6]\text{X}_2$ (где $\text{X} = \text{Cl}$ (1), Br (2)) были получены в результате реакции « RuCl_3 » с тиокарбамидом ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, Thio) в разбавленных растворах соответствующих галогеноводородных кислот. Соединения идентифицированы комплексом физико-химических методов: ИК, ЭСП, РФА, РСА, ТА, химический анализ. ИК спектры НПВО соединений в средней области идентичны и содержат полосы, относящиеся к колебаниям координированного тиокарбамида при 504, 710, 1094, 1375, 1420, 1481, 1594, 1616, 2686, 2836, 3155, 3251, 3330, 3388 cm^{-1} . ЭСП водных растворов характеризуются 1: λ_{max} , нм (ϵ , $\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$) 479 (755), 843 (1040) и 2: 476 (1000), 837 (1080).

Структуры соединений 1 и 2 были установлены с помощью рентгеноструктурного анализа. Соединения изоструктурны друг другу, кристаллизуются в моноклинной сингонии, пространственная группа C2/c ; для 1: $a = 22.4319(13)$, $b = 8.67321(16)$, $c = 16.3792(10) \text{\AA}$, $V = 2317.9(4) \text{\AA}^3$, $Z = 4$; для 2: $a = 22.6267(10)$, $b = 8.81451(12)$, $c = 16.4484(7) \text{\AA}$, $V = 2401.2(3) \text{\AA}^3$, $Z = 4$.

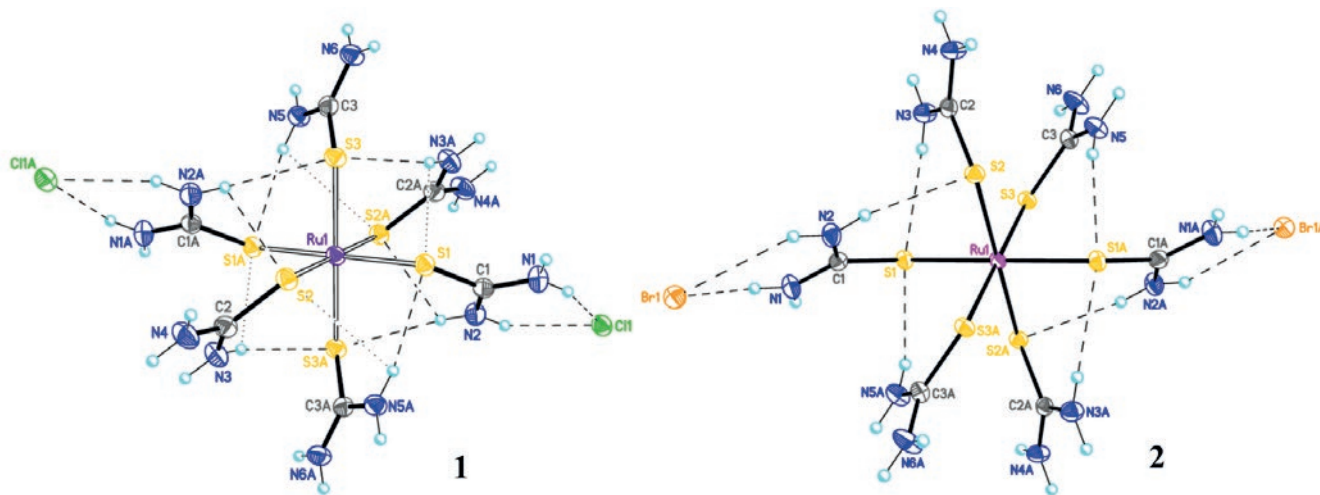


Рис. 1. Структуры $[\text{Ru}(\text{Thio})_6]\text{Cl}_2$ (1), $[\text{Ru}(\text{Thio})_6]\text{Br}_2$ (2)

[1] Рудницкая О.В., Пичков В.Н., Мирошниченко И.В., Комозин П.Н. Ж. Коорд. Хим., 1989, 15(10), 1408-1413.

[2] Рудницкая О.В., Пичков В.Н., Новицкий Г.Г. Ж. Неорг. Хим., 1988, 33(9), 2333-2339.

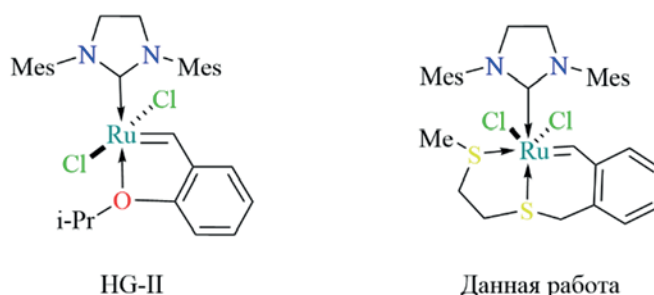
СИНТЕЗ НОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ТИПА ХОВЕЙДЫ-ГРАББСА, СОДЕРЖАЩИХ ТРИДЕНТАНТНЫЙ ЛИГАНД С S В КАЧЕСТВЕ ПЕРВОГО КООРДИНИРУЮЩЕГО ГЕТЕРОАТОМА

Жижкин С.М., Каганский М.В., Салахова В.И., Логвиненко Н.А.,
Волчков Н.С., Зубков Ф.И.

*Российский университет дружбы народов, Москва, Россия
serg200507@gmail.com*

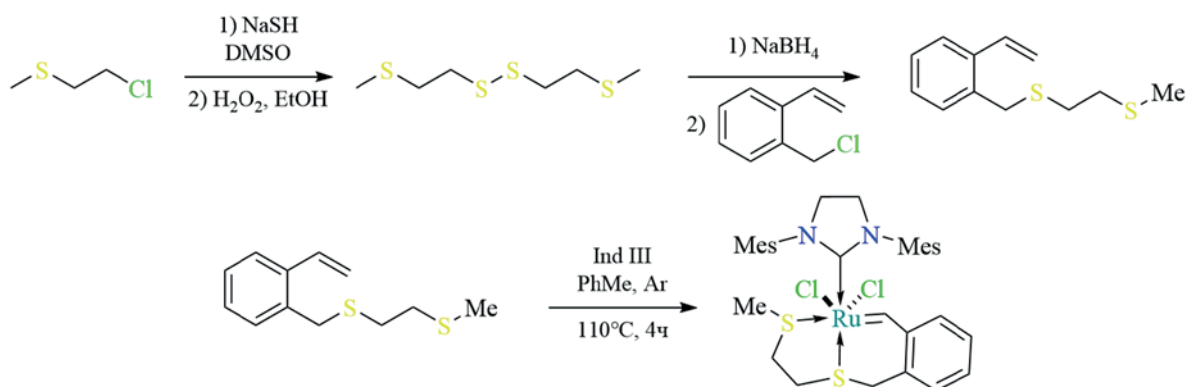
Исследование структуры и активности катализаторов типа Ховейды-Граббса продолжают и в наше время. В настоящее время модификация архитектуры бензилиденового лиганда описываемых комплексов является наиболее актуальной и перспективной тематикой исследования, так как позволяет путём варьирования структуры лиганда изменять стабильность и активность получаемых комплексов под поставленные задачи. Ранее группой ученых был продемонстрирован эффект второй координационной сферы на свойства катализаторов [1]. Вдохновляясь данной работой и с целью изучения каталитической активности, был синтезирован катализатор с S в качестве координирующих атомов (схема 1).

Схема 1



Для получения описываемого комплекса была разработана следующая методика получения (схема 2).

Схема 2



Выполнено при поддержке средств программы РУДН НИР (тема N° 021409-2-000).

[1] Second-coordination sphere effects on the reactivities of Hoveyda–Grubbs-type catalysts: a ligand exchange study using phenolic moiety-functionalized ligands - Dalton Transactions (RSC Publishing). <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/dt/d0dt02353a> (accessed 2025-02-18).

ТИОСЕМИКАРБАЗОНЫ НА ОСНОВЕ СПИРОПИРАНА РЯДА 3,3-ДИМЕТИЛ-6-(ТРЕТ-БУТИЛ)-8-ФОРМИЛ- [2Н-1-БЕНЗОПИРАН-2,1-[2]-ОКСАИНДАНА], КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ, МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДОКИНГ И АДМЕТ

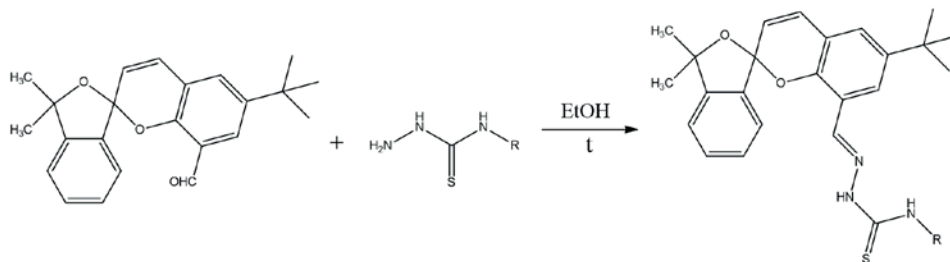
Зантман А.А.

*Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону
zantman@sfedu.ru*

Обратимые химические перегруппировки являются основой биологических и химических процессов, происходящих в разных условиях. В этой связи особо выделяют фотохромные превращения, как процессы обратимой трансформации молекулы между двумя формами с различными физико-химическими свойствами. Spiropyran, как органические фотохромные системы отличаются широкими возможностями, варьирования их спектральных и фотохимических характеристик, а производные на основе Spiropyran способны проявлять биологическую активность. Кроме того, направленный синтез новых производных Spiropyran, также позволяет в дальнейшем получать комплексные соединения на их основе, содержащие при этом химически связанные, взаимовлияющие фрагменты, что может значительно усиливать биологические свойства.

Спиросоединения благодаря своей трехмерной структуре, способны проявлять повышенное структурное сродство к биологическим мишеням. Кроме того, Spiropyran фрагмент, входящий в состав молекулы Spiropyran может определять её противотуберкулезную активность. Также было показано, что замещенные Spiropyran играют жизненно важную роль в разработке новых хемотипов противотуберкулезных препаратов [1].

Нами были получены новые тиосемикарбазоны на основе 3,3-диметил-[2Н-1-бензопиран-2,1-[2]-оксаиндана], содержащие алифатические и ароматические заместители R', по общей схеме, приведенной ниже.



Строение полученных соединений установлено на основе данных ИК, электронной спектроскопии, а также ¹H ЯМР спектроскопии и РСА.

Исследование биологической активности методом молекулярного моделирования показывает высокую противотуберкулезную, противораковую активность тиосемикарбазонов.

[1] S. B. Simelane, P. T. Moshapo, R. W. Masuka. Benzopyran Core as an Antimycobacterial Agent // Advances in Pharmacological and Pharmaceutical Sciences. – 2020. – vol. 10(2), p. 56-72

ХЕЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ТАРГЕТНЫХ КОНЪЮГАТОВ МЕЗО-АРИЛПОРФИРИНОВ С ИОНАМИ Zn (II) КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫЕ АГЕНТЫ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ФДТ

**Захаров Н.С.¹, Бортневская Ю.С.¹, Карпеченко Н.Ю.²,
Брагина Н.А.¹, Жданова К.А.¹**

¹МИРЭА – Российский технологический университет, Москва

²Национальный медицинский исследовательский центр онкологии им. Н.Н. Блохина, Москва
nikita_zakharov_0_0@mail.ru

Фотодинамическая терапия (ФДТ) – это инновационный подход к лечению онкологических заболеваний, основанный на фотохимической реакции, индуцируемой посредством активации селективного к патологической ткани фоточувствительного химического вещества, фотосенсибилизатора (ФС), облучением света определенной длины волны. Данное воздействие приводит к трансформации эндогенного молекулярного кислорода в его активные формы (АФК), способствующие уничтожению злокачественных новообразований, не затрагивая здоровую ткань. ФДТ является одной из альтернатив традиционным методам лечения рака благодаря неинвазивности, высоким показателям излечения и низким побочным эффектам [1]. В настоящее время ведется активное изучение ФС третьего поколения, которые представляют собой конъюгаты фотоактивных соединений, таких как порфирины, с таргетными молекулами, способными селективно доставлять лекарство в опухолевую ткань. Особый интерес представляют хелатные комплексы данных конъюгатов с ионами различных металлов. Введение иона металла в полость макроцикла может привести к изменению длины волны и интенсивности спектра поглощения. При координировании порфиринового ядра ионами металлов наблюдается уменьшение квантового выхода флуоресценции и увеличение вероятности интеркомбинационной конверсии [2].

В данной работе был синтезирован и охарактеризован ряд конъюгатов мезо-арилпорфиринов, координируемых ионами Zn (II), с низкомолекулярным ингибитором тирозинкиназного домена белка EGFR – Эрлотинибом®. Результаты МТТ-теста демонстрируют высокую фотоиндуцируемую цитотоксичность катионных конъюгатов в отношении клеточных линий, характеризующихся гиперэкспрессией EGFR, в 50 раз превышающую значения темновой. Данные молекулярного моделирования указывают на надежное связывание конъюгатов в активном сайте белка-мишени. По результатам проведенных исследований можно сделать вывод, что координируемые металлом Zn (II) конъюгаты являются эффективными агентами для применения в ФДТ злокачественных новообразований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант №22-73-10176)

[1] Pham T. C. *[и др.]*. Recent Strategies to Develop Innovative Photosensitizers for Enhanced Photodynamic Therapy // Chemical Reviews. 2021. № 21 (121). С. 13454–13619

[2] Calvete M. J. F. *[и др.]*. Metal coordinated pyrrole-based macrocycles as contrast agents for magnetic resonance imaging technologies: Synthesis and applications // Coordination Chemistry Reviews. 2017. (333). С. 82–107.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЛОГЕНМЕТАЛЛАТОВ(III) ТИАЗОЛИНИЯ

Иванов В.А., Шестимерова Т.А.

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова
vasiliy.2004@mail.ru*

В последнее время потребность в новых материалах вызвала широкий интерес и привлекла пристальное внимание к детальному изучению гибридных материалов на основе гибридных соединений, которые могут сочетать в себе преимущества органических (гибкость, поляризуемость, светочувствительность, люминесцентные свойства) и неорганических молекул (электропроводность, стабильность) в рамках одного соединения. Кроме того, подбирая органические катионы с разным строением и функциональными группами, меняя условия синтеза, мы стремимся определить связь между строением, свойствами галогенметаллатов.

Небольшие катионы склонны формировать галогенантимонаты и галогенвисмутаты с несколькими фазовыми модификациями, что приводит к проявлению сегнето- и пьезоэлектрических эффектов, фото- и сольватохромизма. Катион тиазолиния, соединения которого рассматриваются в данной работе, однозаряден, содержит в цикле два гетеро атома. И протонированный атом азота, и атом серы, могут участвовать в формировании структуры соединения. Варьирование условий синтеза позволило получить из кислых растворов соединения состава $(\text{HTz})_2\text{MX}_5$ и $(\text{HTz})_6\text{M}_4\text{X}_{18} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (HTz – катион тиазола; $\text{M} = \text{Sb}, \text{Bi}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). В первой группе соединений одномернобесконечные зигзагообразные анионные цепи MX_5^{2-} образованы соединенными общими вершинами искаженными октаэдрами MX_6 . Катионы тиазолиния связаны с цепями контактами однонаправленным $\text{N-H} \cdots \text{Hal}$ и бифуркационным $\text{S} \cdots 2\text{Hal}$, заполняя пространство так, что структура не содержит молекул растворителя. Увеличение относительного количества тиазолина приводит к формированию дискретных анионов $\text{M}_4\text{X}_{18}^{6-}$, в которых октаэдры MX_6 также связаны вершинами, а катионы тиазолиния формируют точно такие же типы контактов, как и в $(\text{HTz})_2\text{MX}_5$, связывая соседние тетрадерные кластеры в псевдослои. В работе мы описываем кристаллическое строение, термическую устойчивость и оптические свойства полученных соединений.

Работа поддержана государственной программой #AAAA-A21-121011590082-2

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СМЕШАННОГО ТИОСУЛЬФАТА, ТЕМПЛАТИРОВАННОГО ТРИС(ГИДРОКСИМЕТИЛ)АМИНОМЕТАНОМ (tris) И КАТИОНОМ АММОНИЯ

Иванов С.А.^{1,2}, Чаркин Д.О.^{1,2}, Киреев В.Е.², Аксёнов С.М.^{1,2}

¹Лаборатория направленного неорганического синтеза,
Химический факультет, МГУ, г. Москва, Россия

²Лаборатория арктической минералогии и материаловедения, ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
simonivanov585@gmail.com

Протонированные органические амины широко используются в качестве темплатов для получения нетривиальных кристаллических структур, включая открытые каркасы, например, цеолиты, а также нецентросимметричные архитектуры [1,2]. В то время как соотношения структура-свойство более или менее хорошо понятны для первых, где темплат определяет размер и форму пустот, то аналогичные соотношения для последних менее понятны, особенно в случае структур, собранных из относительно простых и небольших катионов и анионов. Недавно было показано, что простая неорганическая соль, тиосульфат аммония проявляет впечатляющие нелинейно-оптические свойства [3], которые были приписаны упорядоченному выравниванию ионов тиосульфата. Кроме того, органические катионы, в том числе амины, способны образовывать трехмерную сетку водородных связей, что также может вносить вклад в структурообразующую роль соединений и в их свойства. В данной работе был получен новый смешанный тиосульфат, темплатированный органическими катионами трис(гидроксиметил)аминометана (tris) и аммония, состава (tris)(NH₄)S₂O₃ (**I**).

Выполненные рентгеноструктурные исследования с использованием монокристалльного дифрактометра Rigaku XtaLAB Synergy S (HyPix детектор; CuK_α-излучение) показали, что соединение характеризуется моноклинными параметрами элементарной ячейки: $a = 13.1304(7) \text{ \AA}$, $b = 6.8248(4) \text{ \AA}$, $c = 12.2258(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 104.704(4)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 1059.70(10) \text{ \AA}^3$; пр. гр. P_121/c . Кристаллическая структура определена и уточнена в анизотропном приближении атомных смещений до итогового значения $R_1 = 6,01 \%$ с использованием $1770 I > 2\sigma(I)$. Все атомы водорода были успешно локализованы на разностных картах электронной плотности.

В кристаллической структуре (**I**) катионы tris и аммония, а также тиосульфат-анионы образуют псевдоколонки вдоль плоскости (100). За счёт наличия в катионе tris электроноакцепторных атомов кислорода и азота, образуется трехмерная сеть из водородных связей. Все атомы водорода катиона аммония задействованы в образовании водородных связей с атомами кислорода катиона трис(гидроксиметил)аминометана и кислородами тиосульфата, таким образом образуя обширную трехмерную сетку водородных связей в (**I**).

[1] X. S. Zhao, F. Su, Q. Yan, W. Guo, X. Y. Bao, L. Lv, Z. Zhou, J. Mater. Chem. **2006**, 16, 637-648;

[2] B.R. Brummel, K. G. Lee, J. W. Kolis, D. C. Whitehead, C. D. McMillen. CrystEngComm **2021**, 23, 1643-1656

[3] S. Ke, X. Fan, C. Lin, N. Ye, M. Luo, Inorg. Chem. Front. **2023**, 10, 2811-2817.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ РУТЕНИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ С ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ В α -ПОЛОЖЕНИИ В ШЕСТИЧЛЕННОМ ХЕЛАТНОМ ЦИКЛЕ

**Каганский М.В., Жижкин С.М., Салахова В.И., Волчков Н.С.,
Логвиненко Н.А., Зубков Ф.И.**

*Российский университет дружбы народов,
факультет физико-математических наук, Москва, Россия
m.kaganskii@gmail.com*

Наша исследовательская группа ранее опубликовала данные о шестичленных хелатных катализаторах типа Ховейды-Граббса, которые проявляют высокую каталитическую активность в реакциях метатезиса. [1]. Было выявлено, что наличие алкильного заместителя при атоме углерода в α -положении по отношению к атому азота в комплексах повышает каталитическую активность [2], однако получение описываемых хелатных комплексов затруднено из-за стерического объема вводимых заместителей.

Представленное исследование направлено на разработку методов получения новых катализаторов типа Ховейды-Граббса 2-го поколения, содержащих дополнительный шестичленный хелатный цикл в арилиденовом лиганде, объединив координирующий атом азота и заместитель в α -положении в единый гетероцикл.

Заключительным этапом изучения комплексов станет выявление зависимостей, описывающих изменение каталитической активности при варьировании в гетероцикле таких атомов р-элементов, как O, S, N (Рис. 1).

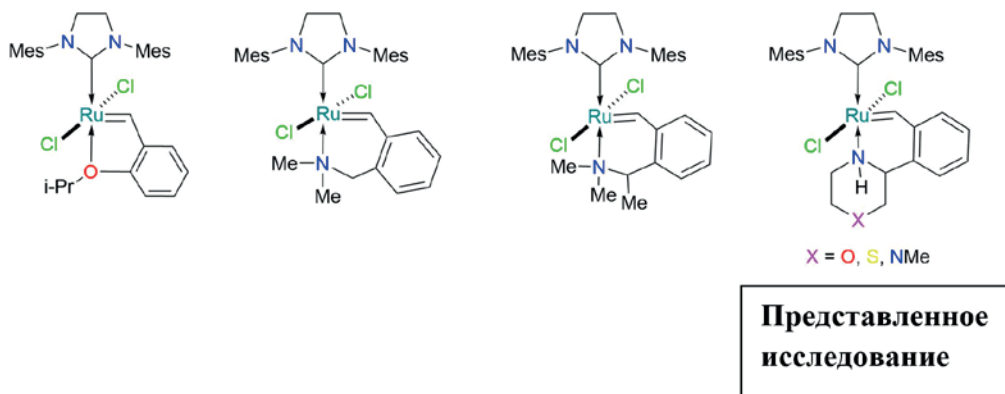


Рис. 1. Исследуемое семейство катализаторов типа Ховейды-Граббса

Выполнено при поддержке средств программы РУДН НИР (тема № 021409-2-000).

[1] Kumandin P.A. et al. Influence of the N→Ru Coordinate Bond Length on the Activity of New Types of Hoveyda–Grubbs Olefin Metathesis Catalysts Containing a Six-Membered Chelate Ring Possessing a Ruthenium–Nitrogen Bond // *Organometallics*. 2020. Vol. 39, № 24. P. 4599–4607.

[2] Vasilyev K.A. et al. Influence of Substituents in a Six-Membered Chelate Ring of HGType Complexes Containing an N→Ru Bond on Their Stability and Catalytic Activity // *Molecules*. 2023. Vol. 28, № 3. P. 1188.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ БЕТА ФАЗЫ ОКСИДА ГАЛЛИЯ

Калганов Д.А.^{1,2}, Панов Д.Ю.², Спиридонов В.А.², Романов А.Е.²

¹Лаборатория дифракционных методов исследования реальной структуры кристаллов ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

²Научно-исследовательский центр перспективных функциональных материалов и лазерных коммуникационных систем ИТМО, Санкт-Петербург, Россия
kalganov@itmo.ru

Оксид галлия в форме кристаллов бета фазы представляет собой перспективный полупроводниковый и изолирующий материал для новых устройств силовой электроники [1]. Кроме функциональных полупроводниковых свойств прикладной интерес представляют исследования дефектной структуры кристаллов, полученных различными способами и с использованием различных легирующих добавок. Метод измерения внутреннего трения (ВТ) при колебательной деформации позволяет оценить плотность подвижных дислокаций в материале, а в случае соответствия амплитудной зависимости ВТ струнной модели Келлера-Гранато-Люкке найти расстояние между точками пиннинга – закрепления дислокаций на собственных или примесных точечных дефектах. Наиболее ценную информацию для таких исследований даёт измерение декремента затухания упругих колебаний на частоте около 100 кГц [2, 3]. При этом возможно получение температурных и амплитудных зависимостей ВТ при различных внешних условиях [3].

В работе исследовано внутреннее трение при колебательной деформации монокристаллических образцов оксида галлия. Для частоты возбуждающих колебаний 100 кГц получены величины внутреннего трения и дефекта модуля упругости в различных направлениях. Установлено, что их отношение экспоненциально зависит от обратной амплитуды деформации, что позволяет использовать для анализа амплитудно-зависимого внутреннего трения струнную модель дислокационного взаимодействия. В работе проведен анализ температурных и амплитудных зависимостей амплитудно-зависимого ВТ и дислокационного дефекта упругости в объемных кристаллах оксида галлия.

**Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда
№ 24-12-00229, <https://rscf.ru/project/24-12-00229/>**

[1] Higashiwaki M. Gallium Oxide Power Electronics: The Key Semiconductor for Realizing Energy Sustainable Future // IEEE Electron Devices Magazine. – 2025. – V. 2. – №. 4. – P. 42-C3.

[2] Teutonico L.J., Granato A.V., Lüke K. Theory of the thermal breakaway of a pinned dislocation line with application to damping phenomena // Journal of Applied Physics. – 1964. – V. 35. – №. 1. – P. 220-234.

[3] Stepanov V. A., Demenkov P. V., Nikulina O. V. Radiation hardening and optical properties of materials based on SiO₂ // Nuclear Energy and Technology. – 2021. – T. 7. – №. 2. – С. 145-150.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ЦИТОТОКСИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ БИС-ГЕТАРИЛГИДРАЗОНОВ 2,6-ДИАЦЕТИЛПИРИДИНА

Капустина А.А.¹, Домченков А.Д.¹, Туполова Ю.П.¹, Попов Л.Д.¹, Каймакан Э.Б.¹,
Иванникова Е.В.², Щербаков И.Н.¹

¹Южный Федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

²Ростовский государственный медицинский университет, Ростов-на-Дону, Россия
akapustina@sfedu.ru

С целью установления влияния природы гетероциклического фрагмента на строение и цитотоксические свойства комплексов Cu(II) был осуществлен синтез ряда бис-гетарилгидразонов на основе 2,6-диацетилпиридина с различными гетероциклическими фрагментами: бис-хинолиловый (H_2L^1), бис-пиримидиловый (H_2L^2), бис-бензоксазолиловый (H_3L^1), бензотиазолиловый (H_4L^1), бис-бензимидазолиловый (H_2L^5) и бис-фталазиниловый (H_2L^6).

При взаимодействии бис-гетарилгидразонов H_2L^1 - H_2L^6 с солями меди(II) получены би- и мооядерные комплексы структура которых определяется природой гетероциклического фрагмента и ацидолиганда. Строение и свойства комплексов были изучены методами ИК, электронной-видимой, ЭПР, EXAFS (XANES) спектроскопии, цикловольтамперометрии и рентгеноструктурного анализа.

При взаимодействии H_2L^1 и H_2L^2 с нитратом и перхлоратом меди(II) образуются смешанновалентные димерные комплексы состава $[Cu^ICu^{II}(H_2L)_2]X_3$ ($X = NO_3^-, ClO_4^-$), в которых ион Cu(II) находится в искаженном октаэдрическом окружении, а ион Cu(I) - в искаженном тетраэдрическом. Комплексы полученные на основе H_2L^5 с $Cu(NO_3)_2$ / $Cu(ClO_4)_2$ характеризуются биядерным строением состава 2:2 (металл:лиганд) общей формулой $[Cu_2(HL^5)_2]X_2$, HL - пентадентатная монодепротонированная форма лиганда. Каждый ион Cu^{2+} имеет искаженное квадратно-пирамидальное строение координационного узла. В случае H_2L^3 и H_2L^4 , H_2L^6 комплексы имеют мооядерное строение состава $[Cu(HL^3)NO_3]$, $[Cu(HL^4)A]ClO_4$, $[Cu(HL^4)A]X$ с искаженным квадратно-пирамидальным строением координационного узла, где А – молекула растворителя, HL – бис-гетарилгидразонов в монодепротонированной, азонной форме. Все комплексы, полученные на основе хлорида и бромиды меди(II) являются мооядерными. Координационный полиэдр во всех соединениях имеет строение квадратной-пирамиды. Металлохелаты на основе H_2L^3 - H_2L^6 обладают идентичной структурой и характеризуются общей формулой $[Cu(HL)Y]$ ($Y = Cl, X = Br$), где HL - N_4 -донорный лиганд в монодепротонированной азонной таутомерной форме. В случае бис-гетарилгидразонов H_2L^1 и H_2L^2 образуются несимметричные металлохелаты состава $[Cu(H_2L)Y]Y$.

Проведение биологических испытаний показало, что все бис-гетарилгидразоны, за исключением H_2L^5 , активности по отношению к клеткам линий Нер2 и НерG2 не проявляют, тогда как координационные соединения меди(II) показывают значительную цитотоксическую активность, в несколько раз превышающую активность цисплатина и карбоплатина. Концентрация IC_{50} для исследуемых комплексов лежит в интервале от 0,83 – 6,8 μM , в то время как IC_{50} для цисплатина и карбоплатина составляет 32,2 и 33 μM соответственно.

СМЕШАНОГАЛОГЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ СУРЬМЫ(III) С КАТИОНОМ ГОМОПИПЕРАЗИНА

**Каримов М.Р.¹, Быков А.В.², Шестимерова Т.А.²,
Гончаренко В.Е.^{3,4}, Шевельков А.В.²**

¹Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова

²Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

³Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН

⁴Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»

karimovmr@my.msu.ru

Для широкого круга гибридных галогенометаллатов постпереходных элементов, в том числе комплексов сурьмы(III), выявлены привлекательная широкополосная фотолуминесценция, сегнетоэлектрические эффекты, нелинейно оптическая активность и другие свойства. Введение в структуру двух разных по размеру галогенов может увеличивать степень искажения координационных полиэдров, что приводит к значительному изменению диэлектрических и нелинейно оптических свойств, а также позволяет варьировать ширину запрещенной зоны. Это делает смешанные галогеноантимонаты перспективными многофункциональными оптоэлектронными материалами [1].

Целями данной работы являются получение смешанных хлоридных и иодидных комплексов сурьмы(III) с органическим катионом гомопиперазина, установление влияния условий синтеза на строение продукта, оценка ширины запрещенной зоны полученных соединений и изучение их термических свойств.

Синтез проводился растворными методами с варьированием концентраций кислот и реагентов. В результате поисковых синтезов нами получено три новые фазы – $(\text{HpipeH}_2)_2(\text{SbCl}_2\text{I}_3)(\text{Cl})_2$ и две полиморфные модификации соединения $(\text{HpipeH}_2)_3(\text{Sb}_2\text{Cl}_x\text{I}_{9-x})_2$ – триклинная и моноклинная. Установлено, что основным продуктом синтезов является моноклинный $(\text{HpipeH}_2)_3(\text{Sb}_2\text{Cl}_x\text{I}_{9-x})_2$, при увеличении концентрации кислот и соотношения $\text{Hpipe}:\text{Sb}$ до 4:1 образуется $(\text{HpipeH}_2)_2(\text{SbCl}_2\text{I}_3)(\text{Cl})_2$. При варьировании соотношения иод:хлор соединение $(\text{HpipeH}_2)_3(\text{Sb}_2\text{Cl}_x\text{I}_{9-x})_2$ кристаллизуется в триклинной сингонии при $\text{I}:\text{Cl} < 3:7$, а при большем соотношении – в моноклинной сингонии. Показано уменьшение ширины запрещенной зоны $(\text{HpipeH}_2)_3(\text{Sb}_2\text{Cl}_x\text{I}_{9-x})_2$ по мере изменения молярного соотношения соляной и иодоводородной кислот во время синтеза с 9 : 1 до 4 : 6 – с 3.04 эВ до 2.22 эВ по прямозонной модели и с 2.65 эВ до 1.88 эВ по непрямозонной. По данным термического анализа, $(\text{HpipeH}_2)_2(\text{SbCl}_2\text{I}_3)(\text{Cl})_2$ и моноклинный $(\text{HpipeH}_2)_3(\text{Sb}_2\text{Cl}_x\text{I}_{9-x})_2$ термически устойчивы до 175-185 °С, триклинный $(\text{HpipeH}_2)_3(\text{Sb}_2\text{Cl}_x\text{I}_{9-x})_2$ менее устойчив и начинает разлагаться при 135 °С.

[1] Ya Wang, Chao Shi, Xiang-Bin Han. Mixed Bromine–Chlorine Induced Great Dielectric and Second-Order Nonlinear Optical Properties Changes in Phase Transitions Compounds $[\text{H}_2\text{mdap}][\text{BiBr}_{5(1-x)}\text{Cl}_{5x}]$ ($x = 0.00\text{--}1.00$) // J. Phys. Chem. C. 2017. Vol. 121. № 41. P. 23039 – 23044.

ВЛИЯНИЕ КРЕМНЕЗЕМНОГО МОДУЛЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНОГО ЦЕОЛИТА ZSM-5

Королева Е.Р.¹, Караваев А.А.²

¹РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Москва, Россия

²ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия
aleksankarav@yandex.ru

Цеолит структурного типа ZSM-5 широко применяется в различных областях, включая кислотно-основный катализ в нефтегазопереработке и нефтегазохимии [1]. В настоящее время крайне актуальным направлением является синтез и использование наноразмерных цеолитов, благодаря высокому соотношению удельной поверхности к объему частиц и наличию межчастичной пористости, что обеспечивает эффективный доступ крупных молекул к активным центрам катализатора. Исследования стратегий синтеза показало, что тщательный выбор условий процесса оказывает значительное влияние на физико-химические свойства цеолита ZSM-5. Одним из ключевых параметров синтеза является кремнеземный модуль (соотношение SiO_2 и Al_2O_3 в реакционной смеси) [2]. Мольное соотношение SiO_2 и Al_2O_3 в реакционной смеси влияет не только на кислотные свойства цеолита, но и может влиять на морфологию и пористую структуру [3].

В данной работе впервые установлено влияние кремнеземного модуля на физико-химические свойства (пористую структуру, морфологию и кислотные свойства) наноразмерного цеолита структурного типа ZSM-5, полученного гидротермально-микроволновым методом непосредственно в протонной форме. Синтезированные образцы охарактеризованы комплексом анализов: РФА, РЭМ, ПЭМ, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота и термопрограммируемая десорбция аммиака. Выявлено, что общая кислотность образцов возрастает в 6 раз с уменьшением кремнеземного модуля за счет увеличения содержания алюминия. Все синтезированные материалы характеризуются развитой удельной поверхностью. Наибольшим объемом пор, объемом мезопор и внешней удельной поверхностью обладают образцы с модулем 177 и 240.

**Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда
(проект № 23-73-30007)**

[1] F. Mohammadparast, R. Halladj, S. Askari. The Crystal Size Effect of Nano-Sized ZSM-5 in the Catalytic Performance of Petrochemical Processes: A Review // Chem. Eng. Commun. – 2015. – V. – 202. – P. 542-556.

[2] M. Al-Eid, E. Alnaimi, A.A. Alqarawi, R.A. Ghamid, E.N. Al-Shafei, D.E. Sewdan, L. Ding. Effect of ZSM-5 particle size and framework silica-to-alumina ratio on hexane aromatization // Catalysis Research. – 2022. – V. 2. – № 2. – P. 1-19.

[3] L. Shirazi, E. Jamshidi, M.R. Ghasemi. The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size // Cryst. Res. Technol. – 2008. – V.43. – № 12. – P. 1300-1306.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИТРАТА ЦЕРИЯ(III), АЛЮМИНИЯ, А ТАКЖЕ ОСНОВНОГО НИТРАТА ЦИРКОНИЯ(IV) С НЕКОТОРЫМИ АМИДАМИ В КАЧЕСТВЕ ЛИГАНДОВ: УСЛОВИЯ СИНТЕЗА И СВОЙСТВА

Крылов М.С.¹, Караваев И.А.¹, Савинкина Е.В.¹, Бузанов Г.А.², Кубасов А.С.²

¹МИРЭА–Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия
krylovmaximsergeevich@gmail.com

Координационные соединения переходных и редкоземельных элементов с различными органическими лигандами находят широкое применение в прикладной химии, прикладном материаловедении, техники и технологии. Многие координационные соединения могут служить прекурсорами при получении наночастиц оксидов, оксосульфидов, оксогалогенидов соответствующих металлов.

В настоящей работе были получены и охарактеризованы ранее не описанные координационные соединения $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Ur})(\text{NO}_3)_3]$, $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ur})_2(\text{NO}_3)_3]$, $[\text{Ce}(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_3]$, $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{AA})(\text{NO}_3)_3]$, $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{AA})_2(\text{NO}_3)_3]$, $[\text{Ce}(\text{AA})_4(\text{NO}_3)_3]$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 : n\text{Ur}$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 : 4\text{Ur}$ и $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 : 4\text{AA}$ (Ur – карбамид, AA – ацетамид; $n = 4, 5, 6$) фазовый и химический состав которых были определены совокупностью методов анализа (элементный анализ, комплексонометрическое титрование, инфракрасная спектроскопия, рентгенофазовый анализ и рентгеноструктурный анализ).

Метод ИК-спектроскопии оказался достаточно информативным для определения характера координации выбранных лигандов. Были обнаружены полосы поглощения характерный для нитрат-иона, координированного по типу бидентатно-хелатирующего лиганда (полосы поглощения при $1406\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ $\nu_{\text{2as}}(\text{NO}_3)$, $1318\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ $\nu_{\text{1as}}(\text{NO}_3)$, $1026\text{--}1040\text{ см}^{-1}$ $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$, $819\text{--}850\text{ см}^{-1}$ $\pi(\text{NO}_3)$, $594\text{--}714\text{ см}^{-1}$ $\delta_{\text{as}}(\text{NO}_3)$), а также смещение полосы валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ в область меньших значений ($1630\text{--}1655\text{ см}^{-1}$ для карбамидных комплексов, $\sim 1650\text{ см}^{-1}$ для ацетамидных комплексов) по сравнению с некоординированными лигандами (1680 см^{-1} для Ur, 1667 см^{-1} для AA), что указывает на координацию амидов посредством донорного атома кислорода. H_2O входит во внутреннюю сферу (полосы поглощения при $2600\text{--}2900\text{ см}^{-1}$ $\nu(\text{NH}) + \nu(\text{OH})$).

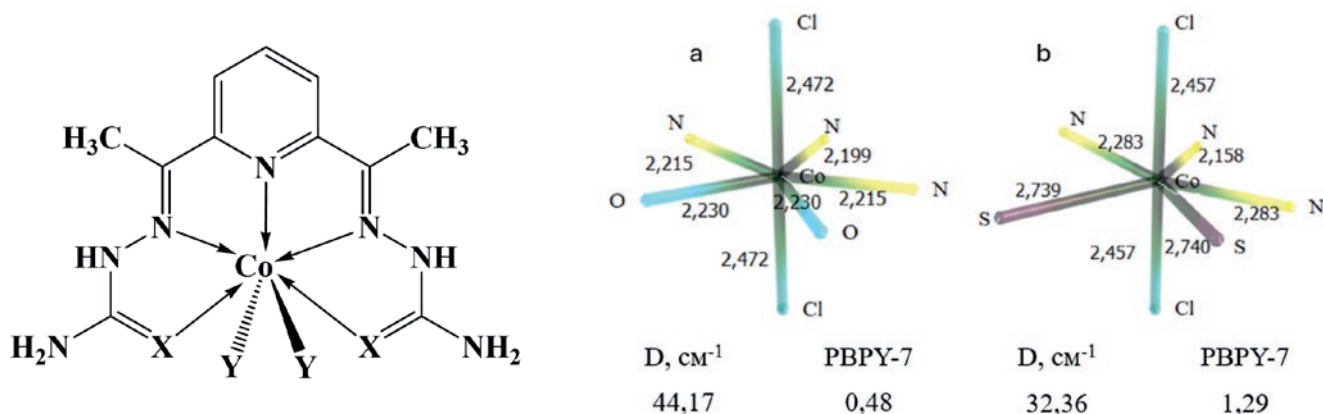
Методом РСА была решена структура соединения $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ur})_2(\text{NO}_3)_3]$. Было показано, что полученное соединение представляет собой молекулярный комплекс, координационный полиэдр которого может быть представлен как искаженная пентагональная бипирамида с тремя раздвоенными вершинами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ ДОНОРНЫХ АТОМОВ НА ПАРАМЕТР МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИИ В КОМПЛЕКСАХ ГЕПТАКООРДИНИРОВАННОГО Co(II)

Кумской А.А., Андреева А.С., Щербаков И.Н., Каймакан Э.Б.

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия
a.kumskou@gmail.com

С целью исследования влияния донорных атомов лигандов (N, O, S) на параметр магнитной анизотропии (D) в комплексах гептакоординированного кобальта (II) был проведен синтез и квантово-химические расчеты ряда металлохелатов на основе бис-гидразонов – продуктов конденсации 2,6 – диацетилпиридина с семикарбазидом (H_2L^1), тиосемикарбазидом (H_2L^2) и амингуанидином (H_2L^3). Все полученные соединения имеют состав с общей формулой $[Co(H_2L)Y_2]$ ($Y = NCS^-, Cl^-, Br^-$) и характеризуются пентагонально-бипирамидальным строением координационного узла. В координации к иону Co участвуют пиридиновый и азометиновые атомы N, а также атомы N (или атомы O и S) гидразонового фрагмента лиганда. Расчет параметров расщепления в нулевом поле (ZFS) для оптимизированных структур проводился методом полного активного пространства (CASSCF) в базе def2-TZVP. Параметр магнитной анизотропии, рассматриваемых комплексов имеет положительные значения (от 22 до 47 cm^{-1}) и реализуется легкая плоскость намагничивания.



X = NH, O, S; Y = Cl^- , Br^- , NCS^- .

Рис. 1. Оптимизированные полиэдры соединений $[Co(H_2L^1)Cl_2]$ (a) и $[Co(H_2L^2)Cl_2]$ (b).

Сравнение степени выраженности пентагонально-бипирамидальной геометрии координационного полиэдра (PBPY-7), рассчитанной методом Continuous Shape Measures в программе Shape 2.1, с полученными значениями параметра магнитной анизотропии показало, что чем ближе строение комплексного соединения к идеальной пентагональной бипирамиде, тем больше значение D. Так, замена донорного атома кислорода в комплексе $[Co(H_2L^1)Cl_2]$ на более объемный атом серы ($[Co(H_2L^2)Cl_2]$) вызывает большие отклонения от идеальной структуры координационного узла, что приводит к уменьшению параметра D (см. рис. 1). В комплексных соединениях с другими ацидолигандами ($Y = Br^-, NCS^-$) наблюдаются аналогичные закономерности.

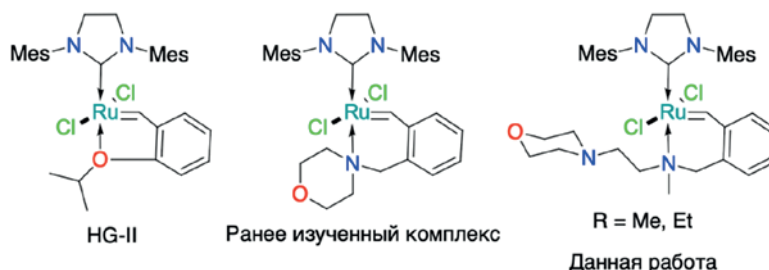
СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ ТИПА ХОВЕЙДЫ-ГРАББСА, СОДЕРЖАЩИХ МОРФОЛИНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

Логвиненко Н.А., Волчков Н.С., Салахова В.И.,
Каганский М.В., Жижкин С.М., Зубков Ф.И.

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия
n.a.log291003@gmail.com

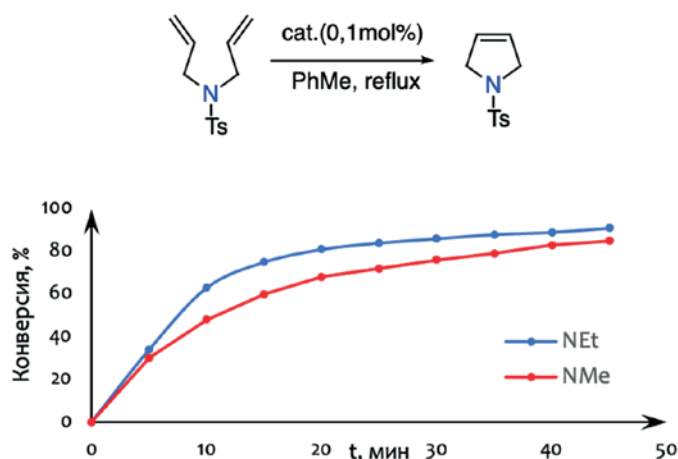
Нашей исследовательской группой ранее удалось провести модификацию структуры бензилиденового лиганда, а именно расширение хелатного цикла с пятичленного до шестичленного с целью повышения активности катализатора¹. Была выдвинута гипотеза о том, что введение стерически объемной группы повысит стабильность новых катализаторов (схема 1).

Схема 1



Изучая каталитическую активность, было обнаружено, что полученные комплексы проявляют активность при низких каталитических нагрузках, как при высоких температурах (схема 2), так и в ранее агрессивных растворителях (метаноле).

Схема 2



Выполнено при поддержке средств программы РУДН НИР
(тема N° 021409-2-000).

[1] Kumandin, P. A.; Antonova, A. S.; Alekseeva, K. A.; Nikitina, E. V.; Novikov, R. A.; Vasilyev, K. A.; Sinelshchikova, A. A.; Grigoriev, M. S.; Polyanskii, K. B.; Zubkov, F. I. Influence of the N→Ru Coordinate Bond Length on the Activity of New Types of Hoveyda–Grubbs Olefin Metathesis Catalysts Containing a Six-Membered Chelate Ring Possessing a Ruthenium–Nitrogen Bond. *Organometallics* **2020**, 39 (24), 4599–4607.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ НА ОСНОВЕ 1,1'-ФЕРРОЦЕНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Логинов Е.Д.¹, Муратов Д.Г.^{1,2}, Сименел А.А.^{1,3}

¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

² ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

³ ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
loginov.ed@misis.ru

В настоящее время всё большее внимание исследователей привлекает создание новых «металлоорганических каркасов» (МОК). Это связано с тем, что современные исследования подтверждают перспективность применения МОК и металл-углеродных наноконкомпозитов (МУНК) в качестве электрохимических конденсаторов благодаря их высокой скорости передачи заряда, значительной емкости и циклической стабильности. Включение ферроцена в структуру МОК открывает новые возможности для создания суперконденсаторов с улучшенными характеристиками.

1,1'-Ферроцендикарбоновая кислота была получена при взаимодействии диацетилферроцена с хлором в щелочной среде. Далее нами был разработан гидротермальный способ синтеза МОК, содержащих и такие металлы, как никель, кобальт и марганец (схема 1).

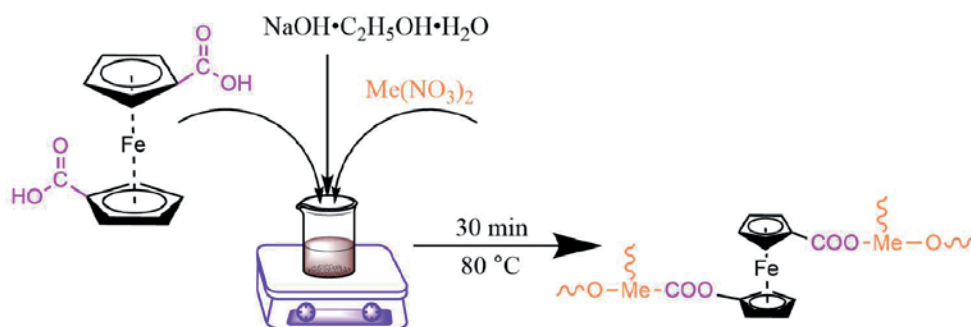


Схема 1. Синтез металлоорганических каркасов, содержащих 1,1'-ферроцендикарбоновую кислоту и различные металлы (кобальт, никель и марганец)

Синтезированные МОК были охарактеризованы данными элементного анализа, методом ИК-спектроскопии, рентгено-фазовым анализом. Электрохимические свойства полученных соединений исследуются в настоящее время.

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Pt(II) С АЛКИЛ- И ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫМИ ПИРИДИНАМИ

Максимова А.Д., Панина М.В., Черкашина Н.В.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва
mr.albatroz@yandex.ru

Комплексные соединения платины, в частности карбоксилатные комплексы Pt(II), являются перспективными объектами для исследований благодаря их высокой цитотоксической активности, а также способности проявлять каталитические свойства в составе гетерометаллических комплексов [1]. Эти соединения могут использоваться в качестве эффективных прекурсоров для разработки нанесенных катализаторов процессов гидрирования. На примере использования ацетатных платиновых синей (АПС), нестехиометрические соединения с общей формулой $Pt(OOCMe)_{2.25-2.75}$, продемонстрирована возможность получения с высоким выходом комплексов *транс*-строения. Тем не менее, более эффективным способом получения таких соединений является описанный ранее метод [2]. Соединения получены с выделенным выходом 70-80%, и охарактеризованы спектральными методами, химическим анализом и рентгеноструктурный анализом монокристаллов.

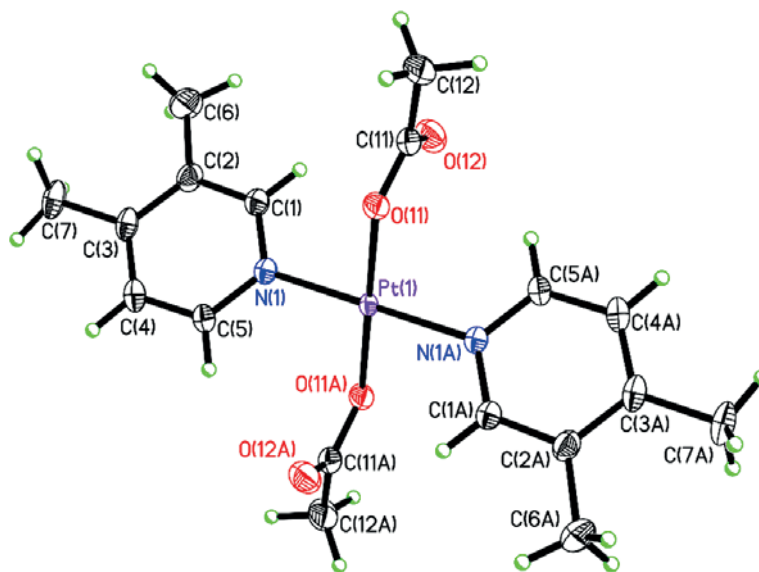


Рис. 1. Молекулярная структура *trans*-(Clpy)₂Pt(OOCMe)₂

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России
в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

[1] I.P. Stolarov, I.A. Yakushev, P.V. Dorovatovskii [et al.]. *First platinum(II)alkaline-earth acetate-bridged complexes Pt^{II}(μ-OAc)₄M^{II}(AcOH)₄ (M = Ca, Sr, Ba)* // Mend. Commun. (2018), 28: 200.

[2] Panina M.V., Ogarkova N.K., Dorovatovskii P.V. et al. // Mendelev Commun. 2024. V. 34. P. 808.

СБОР И АНАЛИЗ БАЗЫ ДАННЫХ ЦИТОТОКСИЧНОСТИ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ

Маликов Д.М.^{1,2}, Краснов Л.В.¹, Татарин С.В.¹, Беззубов С.И.¹

¹Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН

²МГУ имени М. В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
mr.malikov.2002@mail.ru

Комплексы рутения являются перспективными соединениями для биомедицинских приложений, включая фотодинамическую терапию и химиотерапию. Однако их цитотоксичность может значительно варьироваться в зависимости от структуры лигандов, что затрудняет предсказание их биологической активности.

В данной работе представлена RuCytoToxDB – первая систематизированная база данных цитотоксичности более 1700 комплексов рутения (II) и (III) против >100 различных клеточных линий, содержащая 6800 экспериментальных значений IC_{50} . В отличие от разрозненных данных из отдельных исследований, эта база обеспечивает единый формат представления данных, включая условия экспериментов, а также представления комплексов в машиночитаемом виде (SMILES), что позволяет сопоставлять результаты из разных источников.

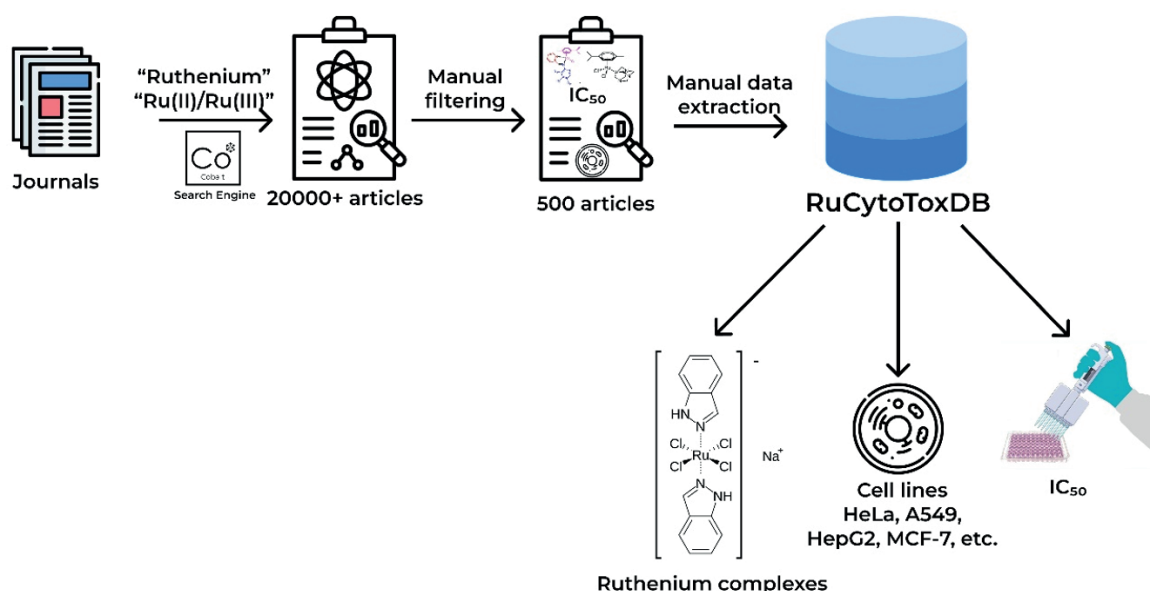


Рис.1 Алгоритм сбора базы данных.

На основе этой базы данных будут разработаны методы машинного обучения, позволяющие: предсказывать цитотоксичность новых комплексов без проведения экспериментов, определять структурные факторы, влияющие на токсичность, а также находить перспективных кандидатов для биомедицинских применений.

РАЗРАБОТКА ПОДХОДА К МОЛЕКУЛЯРНОМУ ДИЗАЙНУ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ (III) – ЯРКИХ КРАСНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ В OLED

[Мещерякова Е.А.](#)^{1,2}, Татарин С.В.¹, 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

Фотофизические свойства циклометаллированных комплексов иридия (III) определяют их применение в качестве эмиттеров в светоизлучающих диодах. Однако существенные трудности вызывает получение соединений, интенсивно излучающих в красной/ближней ИК-области. Кроме того, в работах, посвященных разработке новых соединений, исследователи фокусируются в первую очередь на мооядерных гетеролептических бис-циклометаллированных комплексах Ir (III). Непосредственное использование в качестве эмиттеров их димерных хлоридных прекурсоров может быть достаточным и приведет к сокращению синтетической и технологической цепочки, обеспечивая более рациональное использование ресурсов.

В настоящей работе представлена методология для быстрого и точного (среднее абсолютное отклонение 6–12 нм) предсказания положения максимума фосфоресценции ЦМК иридия (III) различной природы: нейтральных, катионных, а также цвиттер-ионов. Определены особенности электронной структуры, влияющие на интенсивность люминесценции бис-циклометаллированных хлоридных димеров: получены оценки энергии граничных орбиталей, рассчитано распределение спиновой плотности в T_1 состоянии. Определено, что локализация спиновой плотности преимущественно на органической части металлоцикла обуславливает отсутствие люминесценции для большинства представителей класса циклометаллированных димеров. В свою очередь, частичное удаление спиновой плотности от металлоцикла (концентрация на нафтимидазольной плоскости) приводит к появлению люминесцентного T_1 состояния.

На основании полученной методологии подобрана новая лигандная система, синтезированы и структурно охарактеризованы димер $[\text{Ir}(\text{dbpz})_2\text{Cl}]_2$ с дибензофеназином в качестве циклометаллированного лиганда и соответствующий гетеролептический комплекс иридия(III) $[\text{Ir}(\text{dbpz})_2\text{acac}]$ с ацетилацетоном в качестве дополнительного лиганда. Показано, что димерный комплекс демонстрирует узкую (FWHM – 40 нм) и сравнительно интенсивную (квантовый выход в толуоле – 30%) фосфоресценцию при комнатной температуре. Смоделированы спектры поглощения и фосфоресценции для комплексов Ir (III) с замещенными ди- и монобензофеназинами, определены комбинации донорных и акцепторных заместителей, потенциально обеспечивающих наибольший батохромный сдвиг.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда РНФ-24-73-10232.

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ЦИНК-МАГНИЕВОГО ФЕРРИТА МЕТОДОМ РАСТВОРНОГО ГОРЕНИЯ И ИХ СТРУКТУРНЫЕ, МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ

Мурашкин А.А., Мартинсон К.Д.

¹ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет ЛЭТИ имени В.И. Ульянова (Ленина)

² Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)
murashkin1999@list.ru

Ферриты-шпинели представляют собой важнейшую категорию промышленных материалов, известных своими разнообразными функциональными свойствами, что делает их применимыми в широком спектре областей применения [1]. Среди ферритов-шпинелей особое значение приобретают многокомпонентные цинковые ферриты. В промышленности многокомпонентные ферриты магния и цинка находят широкое применение в СВЧ-электронике, а также при изготовлении различных датчиков и передатчиков.

В настоящее время существует множество методов синтеза нанопорошков многокомпонентных цинк-магневых ферритов. Примечательно, что метод растворного горения привлек к себе большее внимание благодаря своей простоте, экономичности и потенциалу промышленного масштабирования, предлагая путь к получению объемных результатов, сходных с классическими твердофазными методами.

В ходе работы были получены образцы наночастиц цинк-магниевого феррита, обозначаемые как $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$, где x находится в диапазоне от 0 до 1, были синтезированы путем сжигания в растворе с использованием глицина в качестве органического топлива при стехиометрическом окислительно-восстановительном соотношении. Полученные композиции были всесторонне охарактеризованы. Магнитные и электрохимические свойства были тщательно исследованы с помощью вибрационного магнитометра и циклического вольтметра, соответственно. Анализ показал, что средний размер частиц во всех синтезированных образцах варьировался от 24,9 до 30,8 нм, а степень кристалличности достигала 93-96%. Примечательно, что в зависимости от содержания магния в образцах наблюдались различия в магнитных свойствах. Самые высокие магнитные параметры были зафиксированы для $Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4$ ($M_s = 27,78$ эме/г, $M_r = 3,77$ эме/г и $H_c = 21,4$ Эме). Эти результаты подчеркивают важность содержания магния в модуляции магнитных и электрохимических свойств наночастиц $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$, синтезированных путем сжигания в растворе.

[1] Varshney D., Verma K., Kumar A. Structural and vibrational properties of $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0$) mixed ferrites. Materials Chemistry and Physics, 2011, 131, P. 413–419.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ Mn^{II} - Cr^{III} И Cu^{II} - Cr^{III} С АНИОНАМИ ЦИКЛОПРОПАН-1,1-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ

Небогина С.И.¹, Шмелёв М.А.², Бажина Е.С.¹, Ерёменко И.Л.¹

¹Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

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

si_nebo@mail.ru; bazhina@igic.ras.ru

Гетерометаллические координационные соединения 3d-металлов привлекают внимание исследователей благодаря возможности создания на их основе новых типов катализаторов [1] и магнитных материалов [2]. Целью данной работы был синтез гетерометаллических соединений M^{II} - Cr^{III} ($M^{II} = Mn, Cu$) с анионами циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты (H_2cpdc) и 1,10-фенантролином (phen) и исследование влияния условий реакции на состав и строение формирующихся продуктов.

Взаимодействием сульфатов Mn^{II} и Cu^{II} с $[BaCr_2(cpdc)_4(phen)_4(H_2O)_2] \cdot 6H_2O$ получены соединения **1** и **2**, состоящие из гетеробиядерных катионных фрагментов $[M^{II}Cr(cpdc)_2(phen)_3]^+$ и мооядерных анионов $[Cr(cpdc)_2(phen)]^-$. В реакциях нитрата Cr^{III} , $Na_2(cpdc)$, phen и нитрата Mn^{II} или Cu^{II} , взятых в мольном соотношении 1:2:2:0.5, получены ионное соединение **3** и биядерный комплекс **4** соответственно. Проведение синтезов **3** и **4** при соотношении исходных реагентов 1:2:3:0.5 привело к формированию схожих по строению соединений **5** и **6**, содержащих катионные фрагменты $[M(phen)_3]^{2+}$ (рис. 1).

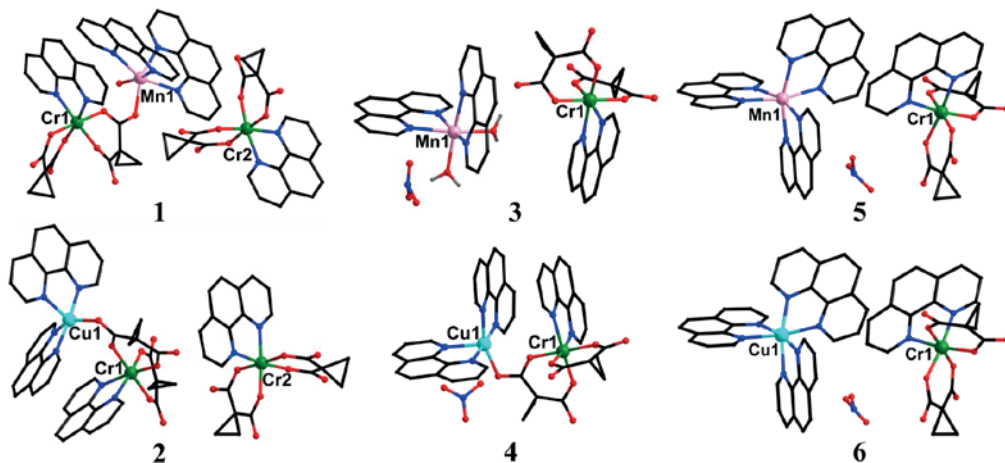


Рис. 1. Строение соединений **1-6** (атомы H при C и сольватные молекулы не показаны).

[1] Nesterov D.S., Nesterova O.V., Pombeiro A.J.L. Homo- and heterometallic polynuclear transition metal catalysts for alkane C–H bonds oxidative functionalization: Recent advances // *Coordination Chemistry Reviews*. 2018. V. 355. P. 199-222.

[2] Vaza M.G.F., Andruh M. Molecule-based magnetic materials constructed from paramagnetic organic ligands and two different metal ions // *Coordination Chemistry Reviews*. 2021. V. 427. Art. 213611.

МЕДИАТОРНЫЙ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ВОДОРОДА И СЕРЫ ИЗ СЕРОВОДОРОДА В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Никитина И.А., Шинкарь Е.В., Берберова Н.Т.

ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет», Россия
irisha.nikitina.0101@mail.ru

В настоящее время проблема поиска новых эффективных способов получения водорода становится актуальна ввиду активного развития технологий водородной энергетики и гидропереработки [1]. Особую привлекательность в качестве неуглеводородного сырья представляет H_2S как основной компонент отходящих газов НПЗ, ГПЗ и требующий эффективной утилизации из-за высокой токсичности. Сероводород перерабатывают в серу по методу Клауса высокотемпературным окислением, однако данная технология не способна обеспечить производство водорода [2]. Термические, плазмохимические, фото- и хемосорбционно-каталитические способы получения водорода из H_2S отличаются высокими энергозатратами [3]. Разложение H_2S в водных растворах электролитов при 25-40 °С обеспечивает умеренный выход H_2 , но характеризуется высоким сопротивлением среды.

В работе не прямой электролиз водорода и серы проводили в бездиафрагменной ячейке при потенциале окисления медиатора – $(n-C_4H_9)_4NBr$ (0,8 В). Редокс-пара анион/радикал брома позволила получить целевые продукты реакции окисления H_2S в различных органических средах при комнатной температуре (табл. 1).

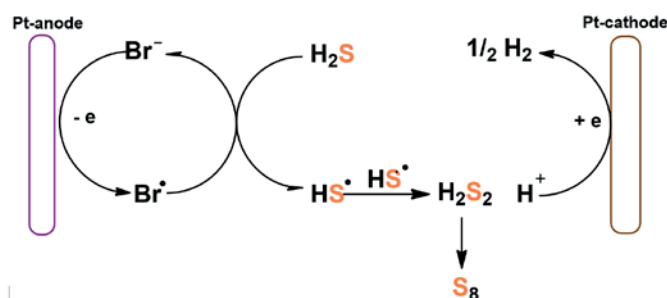


Таблица 1. Зависимость эффективности электролиза (60 мин) водорода и серы в присутствии медиатора $((n-Bu)_4NBr)$ от природы растворителя и фонового электролита

Растворитель	Фоновый электролит	Выход серы, % мас.	Выход водорода, % об.
CH_3CN	$n-Bu_4NClO_4$	30,2	28,5
CH_3CN	$NaClO_4$	27,5	26,0
$N-МП$	$n-Bu_4NClO_4$	40,1	37,8
$N-МП$	$NaClO_4$	39,3	37,0

Степень регенерации медиатора варьировалась от 94 до 98%, что характеризует высокую цикличность $(n-C_4H_9)_4NBr$ в электрохимических превращениях H_2S . Предложенный не прямой электрохимический способ получения H_2 отличается простотой исполнения, экологической безопасностью и низкими энерго- и материальными затратами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда,
грант № 23-13-00201

- [1] Hamedani E. A., Alenabi S. A., Talebi S. // Energy Reports. 2024. V. 12. P. 3778-3794.
[2] Грунвальд В.Р. Технология газовой серы. М.: Химия, 1992. 272 с.
[3] De Crisci A. G., Moniri A., Xu Y.// Intern. J. Hydrogen Energy. V. 44. I. 3. P. 1299-1327.

КОМПЛЕКСНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА (II) И ПОЛИ-(N-ВИНИЛ-3(5)-МЕТИЛПИРАЗОЛА) ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКСТРАГЕНТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

**Овчинников Н.А.¹, Лебедева А.А.¹, Рыбян А.А.¹, Лопатин Д.Л.²,
Биличенко Ю.В.¹, Борисова Н.Е.²**

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Миусская ул., д.3.

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Ленинские горы, 1с10.
nikolay.ko888@yandex.ru

Третичные фосфиноксиды, содержащие гетероциклические фрагменты, имеют широкое практическое применение в области координационной химии в качестве хелатирующих лигандов благодаря высокой термической, окислительной и гидролитической стабильности [1]. В следствие этого нами были разработаны каталитические системы на основе комплексов кобальта (II) и полимерного лиганда - поли-(N-винил-3(5)-метилпиразола). Комплексы были синтезированы путем блочной полимеризации N-винил-3(5)-метилпиразола с добавлением хлорида кобальта (II) в присутствии азобисизобутиронитрила (ДАК) в качестве инициатора при 70°C в течении 4-х часов (рис 1) и охарактеризованы с помощью ИК-спектроскопии.

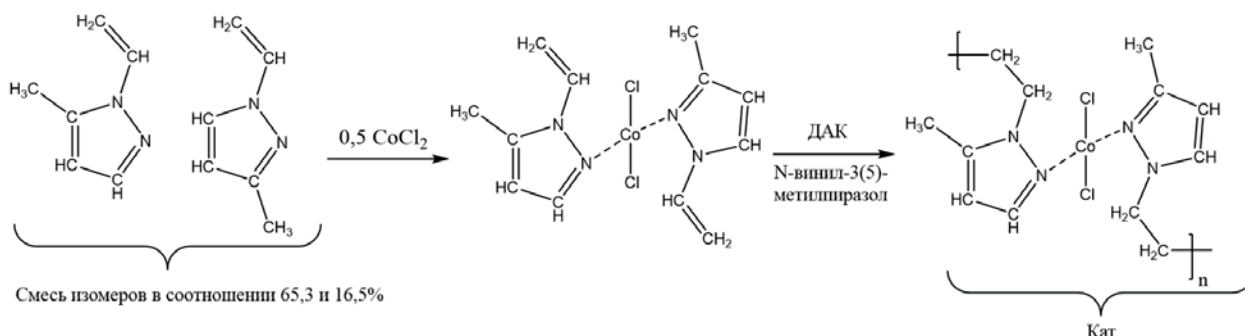


Рис. 1. Полимеризация N-винил-3(5)-метилпиразола с добавлением хлорида кобальта (II)

Показано, что эти комплексы эффективно катализируют реакцию кросс-сочетания между 2,6-дихлорпиридином и диэтилфосфитом (рис.2).

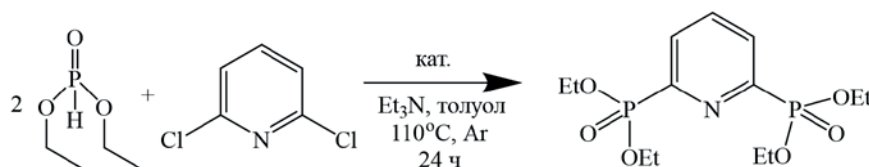


Рис. 2. Синтез пиридин-2,6-диилбис(диэтилфосфиноксида)

При оптимизации условий проведения кросс-сочетания была найдена наиболее эффективная каталитическая система, состоящая из комплекса хлорида кобальта (II), N',N',N,N-тетраметилэтилендиамина и поли-(N-винил-3(5)-метилпиразола). Выход целевого 2,6-диилбис(диэтилфосфиноксида) составил 81%. Продукт был охарактеризован с помощью ³¹P ЯМР и ИК спектроскопии.

[1] Aparna K., Krishnamurthy S. S., Nethaji M. Synthetic, spectroscopic and structural studies on uranium and thorium complexes of diphosphazane dioxides // J. Chem. Soc., Dalton Trans. - 1995. - № 18. - P. 2991-2997.

СИНТЕЗ ЦИНКОВЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕЗО-АРИЛПОРФИРИНОВ С ОСТАТКАМИ 2-ДЕЗОКСИ-D-ГЛЮКОЗЫ В КАЧЕСТВЕ АГЕНТОВ ДЛЯ ПРОТИВООПУХОЛЕВОЙ ФДТ

Прокопова Н.В., Усанёв А.Ю., Сукорева С.М., Жданова К.А., Брагина Н.А.

*МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия
nadiaprokopova@yandex.ru*

Фотодинамическая терапия (ФДТ) — метод лечения злокачественных опухолей, основанный на фотодинамическом повреждении опухолевых клеток в результате фотохимических реакций. Это новый и постоянно развивающийся метод терапии онкологических заболеваний, сочетающий комбинацию трёх компонентов: фотосенсибилизатора (ФС), света определенной длины волны и молекулярного кислорода. Взаимодействие этих составляющих приводит к образованию активных форм кислорода (АФК), которые вызывают разрушение опухолевых клеток. В настоящее время ведется активное изучение и применение порфиринов и их производных в качестве ФС благодаря их низкой токсичности и высокой биосовместимости [1].

В качестве агентов ФДТ также могут быть использованы и металлопорфирины. К примеру, координационные соединения порфиринов с ионами цинка показали высокую фототерапевтическую активность, поскольку они демонстрируют повышенную селективность к опухолевым клеткам, по сравнению со здоровыми, что уменьшает побочные эффекты из-за неспецифического распределения препарата, а также высокие показатели генерации АФК [2, 3].

В данной работе было предложено синтезировать конъюгаты ФС порфиринового типа с ингибитором гликолиза – 2-дезоксид-Д-глюкозой. За счет введения углеводного фрагмента в состав молекулы ФС происходит увеличение селективности к опухолевым клеткам, а также повышение накопления в опухолевых тканях. 2-Дезокси-Д-глюкоза препятствует образованию глюкозо-6-фосфата, вследствие чего не происходит активации глюкозы путем ее фосфорилирования, гликолиз подавляется, и это приводит к предотвращению роста опухоли. Для повышения эффективности генерации синглетного кислорода за счёт эффекта тяжёлого атома в структуру соединения был включен атом цинка Zn(II).

С помощью метода монопиррольной конденсации были получены мезо-арилпорфирины типов А4, А3В, цис-А2В2 и транс-А2В2, содержащие карбоксильные группы. Для получения конъюгатов, содержащих четыре, три, две или одну молекулы 2-дезоксид-Д-глюкозы, использовали клик-реакцию азид-алкинового циклоприсоединения замещённых порфиринов с предварительно полученным азид-производным 2-дезоксид-Д-глюкозы в присутствии одновалентной меди Cu (I). Структура целевых соединений была подтверждена методами ^1H , ^{13}C -ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. Далее целевые соединения будут переданы на фотохимические и биологические испытания.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №22-73-10176)

[1] *Correia J. H. [u др.]. Photodynamic therapy review: Principles, photosensitizers, applications, and future directions // Pharmaceutics. 2021. № 9 (13).*

[2] *Malina L. [u др.]. The in vitro cytotoxicity of metal-complexes of porphyrin sensitizer intended for photodynamic therapy // Toxicology in Vitro. 2016. (34). С. 246–256.*

[3] *Imran M. [u др.]. Emerging applications of porphyrins and metalloporphyrins in biomedicine and diagnostic magnetic resonance imaging // Biosensors. 2018. Т. 8. № 4.*

НАНЕСЕНИЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА НА ПОВЕРХНОСТЬ МИКРОГРАНУЛ Al_2O_3

Рассказов И.Е.^{1,2}, Иони Ю.В.¹

¹Лаборатория химии обменных кластеров ИОНХ РАН

²Национальный исследовательский технологический университет МИСИС
vanyusha.rasskazov@gmail.com

Графен представляет собой монослой атомов углерода, находящихся в sp^2 -гибридизации и связанных в гексагональную двумерную решетку. Актуальность развития композиционных материалов на основе графена обусловлена его уникальными свойствами. Несмотря на многочисленные методы, пока не найдена универсальная методика, которая позволяла бы получать высококачественные образцы графена в производственных масштабах. Одним из самых доступных методов является химическое или термическое восстановление оксида графена. Оксид графена – это графеновый слой, поверхность которого покрыта кислородсодержащими функциональными группами. После термической обработки поверхностные группы легко удаляются с поверхности оксида графена, что приводит к получению графена, или, согласно принятой терминологии, восстановленного оксида графена. Интерес к графеновым материалам, как к компонентам для создания металлсодержащих композиционных материалов [1] постоянно возрастает в связи с потребностями космической и авиапромышленности, машиностроительного комплекса и других современных высокотехнологических производств.

В данной работе монослой оксида графена был нанесен на поверхность микросфер Al_2O_3 . Далее композит был восстановлен химически и при использовании сверхкритического изопропанола. Методами КР-спектроскопии и СЭМ было показано, что на поверхности оксида алюминия находятся монослои восстановленного оксида графена. Полученный материал далее будет использован для получения керамических композитных материалов и покрытий с повышенными трибологическими и прочностными характеристиками.

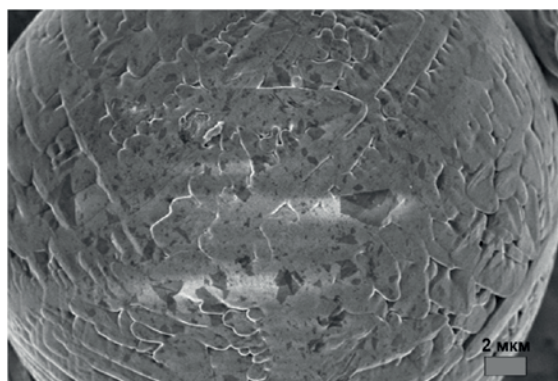


Рис. 1. СЭМ изображение оксида графена на поверхности Al_2O_3

[1] Ibragimova V., Rasskazov I., Suslin S., Sapkov I., Efremova E., Ioni Y. Preparation of Gas-Thermal Coatings Based on Nickel-Containing Powder with Introduced Graphite Oxide. — High Energy Chemistry, 2024, V. 58, S. 2, P. S155.

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА С ОСТАТКАМИ АМИНОКИСЛОТ В КАЧЕСТВЕ ПЕНДАНТНЫХ ГРУПП

Рассказова Е.Е.¹, Матвеев Е.Ю.^{1,2}, Жижин К.Ю.^{1,2}

¹МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
l.e.rasskazova@mail.ru

В последние десятилетия люди проявляют все больший интерес к новым методам получения производных анионов общей структуры $[B_nH_n]^{2-}$ ($n=10-12$) с биологически активными группами. Ожидается, что эти соединения будут использоваться при лечении злокачественных опухолей с помощью нейтрон-захватной терапии с использованием изотопа ^{10}B . Удобным методом функционализации аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ является раскрытие заместителя оксониевого типа в его соответствующем производном под воздействием нуклеофильного реагента, что позволяет в дальнейшем модифицировать пendantsкую группу в поисках соединения с наилучшими биологическими свойствами.

Ранее нами было исследовано взаимодействие аниона $[B_{10}H_9O(CH_2)_4O]^-$ с 2-(метиламино)этанолом и получено производное с присоединенной через атом азота пendantsкой группой. Это соединение является перспективным с точки зрения дальнейшей модификации, в частности за счет реакции этерификации и присоединения остатков различных аминокислот. Клозо-декабораты с присоединенными пendantsкими аминокислотными группами уже известны, однако дистанцирование аминокислотной компоненты от кластера может привести к соединениям с более выраженной биологической активностью. [1]

В настоящем исследовании получены различные борсодержащие сложные эфиры на основе глутаминовой кислоты, валина, пролина и гистидина (Рис.1).

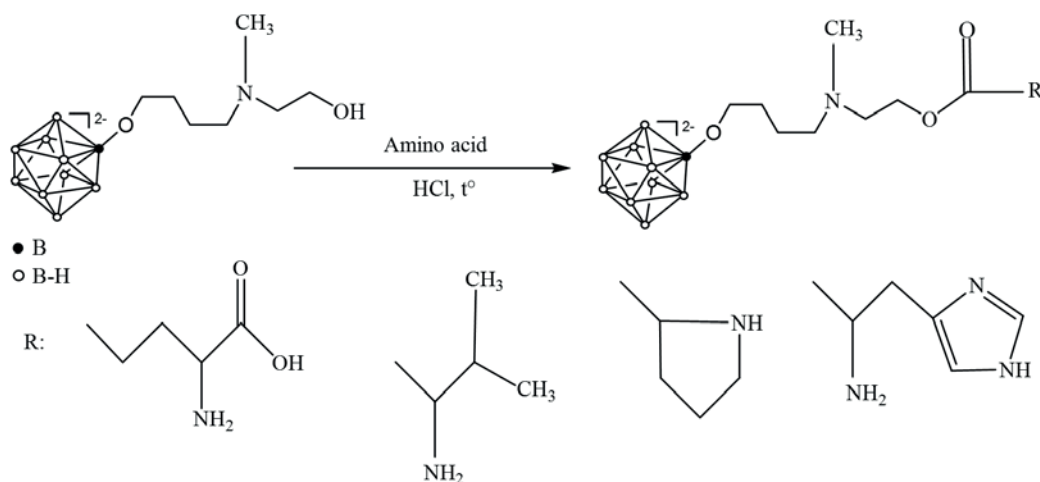


Рис. 1. Схема взаимодействия $[B_{10}H_9O(CH_2)_5N(CH_3)C_2H_4OH]^{2-}$ с аминокислотами

В дальнейшем планируется расширить круг подобных N-нуклеофильных реагентов и продолжить разработку методов селективного синтеза клозо-декаборатов с биологически активными группами. Полученные производные аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ могут послужить в качестве основы для создания эффективных и безопасных лекарств в борьбе с опухолевыми заболеваниями.

[1] Matveev E.Y., Akimov S.S., Kubasov A.S., Retivov V.M., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T. Synthesis and Study of Derivatives of the $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ Anion with Amino Acids – Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2019, V. 64, № 12, p. 1513–1521

ИЗУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ХЕЛАТНОГО КОМПЛЕКСА ЦИНКА С АСКОРБИНОВОЙ И НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТАМИ

Самоволов А.В., Блинов А.В., Момот Е.В., Пирогов М.А., Рехман З.А.

*Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия
artem.samovolov@mail.ru*

Важная роль цинка в жизнеобеспечении человека обусловлена его присутствием в большом количестве важных ферментов, которые катализируют гидролиз пептидов, белков, эфиров и альдегидов [1].

В настоящее время практически все регионы Российской Федерации страдают от дефицита цинка из-за малого количества этого микроэлемента в почве и, следовательно, в пище [2]. Для решения данной проблемы был разработан хелатный комплекс цинка с витаминами, обладающий высокой биодоступностью.

Были проведены исследования оптических свойств, в результате которых получены спектры поглощения аскорбиновой и никотиновой кислоты, сульфата цинка, а также хелатного комплекса аскорбатоникотината цинка. На основе полученных данных определено, что никотиновая кислота обладает двумя полосами поглощения при максимуме в 220 и 290 нм, и пропускает в диапазоне длин волн от 340 до 1100 нм. Аскорбиновая кислота также пропускает в диапазоне длин волн от 340 до 1100 нм и обладает двумя полосами поглощения с максимумом на 240 и 280 нм. Сульфат цинка пропускает в диапазоне длин волн от 270 до 1100 нм и обладает двумя полосами поглощения с максимумами на 210 и 260 нм. Образец комплекса обладает тремя полосами поглощения, смещенными относительно никотиновой, аскорбиновой кислот и сульфата цинка с максимумами на 250, 330 и 380 нм. Наблюдается падение интенсивности поглощения в диапазоне от 480 до 1100 нм., это позволяет сделать вывод о формировании уникальной для комплекса полосы поглощения.

**Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 24-76-10063,
<https://rscf.ru/project/24-76-10063/>.**

[1] Мосолов, В.В. Протеолитические ферменты. – М.: Наука, 1971. – 414 с.

[2] Скальный, А.В. Цинк и здоровье человека. – Оренбург: РИО ГОУ ОГУ, 2003. – 80 с.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ПУТЕМ ХИМИЧЕСКОЙ КОНДЕНСАЦИИ В РАСТВОРЕ

Сарвин И.А., Сарвина Т.В., Ерзунов Д.А., Вашурин А.С.

*Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, Москва
sarvin2002@mail.ru*

Наночастицы благородных металлов широко применяются и изучаются благодаря комбинации уникальных физических, химических, механических и структурных свойств. В первую очередь материалы на основе наноразмерных частиц привлекают к себе внимание за счет высокой удельной площади поверхности, что обеспечивает большое число реакционных центров для каталитически-активных наночастиц [1], например в процессах окислительного сочетания тиолов. Также это обеспечивает высокую подвижность образующегося материала в связи с проявлением свойств как твердого тела, так и жидкости [2].

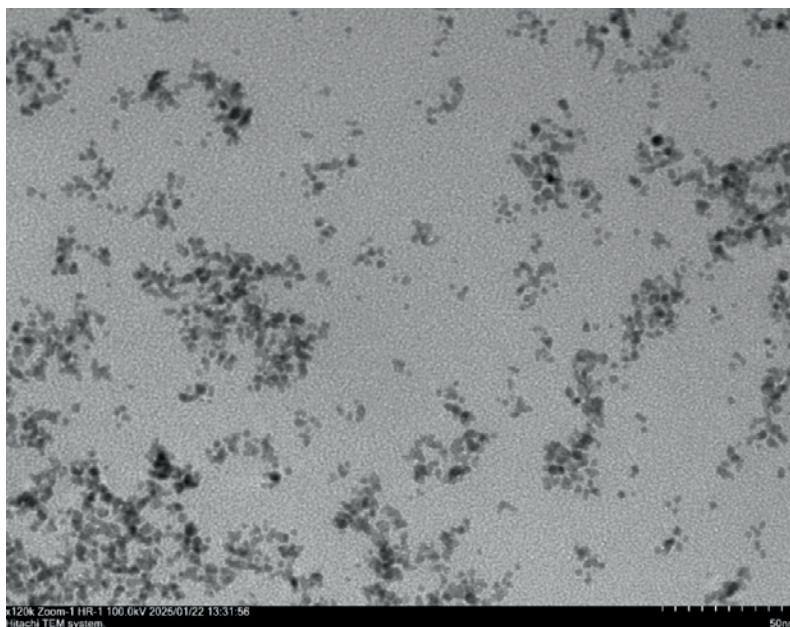


Рис. 1. ПЭМ изображения наночастиц платины, нанесенных на медные сетки $d=3$ нм

Химическую конденсацию проводили в водном растворе варьируя концентрацию реагентов, в первую очередь солей платины и восстановителя, а также внешние условия – температуру реакционной смеси. Кроме того, одним из набирающих популярность методов получения наночастиц является “зеленый” синтез, с применением природных экстрактов в качестве восстановителей и стабилизаторов. Такой подход позволяет минимизировать использование вредных для окружающей среды химических веществ. В настоящей работе нами были использованы экстракты корицы при получении наночастиц и их дальнейшей сорбции в металлоорганические каркасы (Co-MOF, Co-ZIF и Fe-ZIF)

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект 22-73-10158.

[1]. Khan M. A. R., Al Mamun M. S., Ara M. H. Microchemical Journal. 2021. 171.106840.

[2]. Guo D., Xie G., Luo J. Journal of physics D: applied physics. 2013. Т. 47. 1. 013001.

ДИНАМИЧЕСКИЙ МАГНИТООПТИЧЕСКИЙ ОТКЛИК КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ

Семина А.А.¹, Елисеев А.А.²

¹ Факультет наук о материалах, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
nastya25102003@mail.ru

Гексаферриты, или гексагональные ферриты М-типа, $XFe_{12}O_{19}$ ($X = Ba, Sr, Pb$) являются широко известными магнитными материалами [1]. Наночастицы гексаферрита стронция могут формировать стабильные коллоидные растворы [2], демонстрирующие сильный магнитооптический отклик (МО) [3]. Его наличие обуславливается как анизотропной пластинчатой формой частиц, так и наличием у последних постоянного магнитного момента. Данные факторы определяют возможность развития высокотехнологичных применений этих объектов: перемешивание в микрофлюидике, магнитомеханическая терапия, измерение вязкости жидкости в микро-масштабе. Поэтому целью данной работы стало исследование магнитооптического отклика коллоидных растворов на основе наночастиц гексаферрита стронция в переменных магнитных полях.

Для получения коллоидных растворов были синтезированы наночастицы гексаферрита стронция $SrFe_{12-x}Al_xO_{19}$ в составе боратной стеклокерамики, отожженной при температуре 700 °С. Наночастицы были выделены из матрицы путем циклической обработки 3 % HCl и диспергированы в воде с получением коллоидных растворов с $pH \approx 2$ и $pH \approx 4$. Оба раствора использовались для измерения МО в частотном диапазоне 1–2000 Гц для случаев переменного и вращающегося магнитных полей.

Было установлено, что значения амплитуды и фазы практически не зависят от режима изменения магнитного поля. В области низких частот (до 10 Гц) наблюдается резкое падение амплитуды МО и её медленное уменьшение при дальнейшем увеличении частоты; значение фазового сдвига, с другой стороны, изменяется немонокотонно и достигает минимума при 50 Гц. Увеличение величины фазового сдвига с ростом частоты объясняется влиянием вязкого трения в процессе вращения частиц в магнитном поле, однако рост фазового сдвига в малых частотах на данный момент не описывается существующими моделями вращения и взаимодействия частиц и требует дальнейшего более детального рассмотрения и описания.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23–73–10045.

[1] Pullar R.C. Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics // Prog. Mater. Sci. 2012. Vol. 57, № 7. P. 1191–1334.

[2] Trusov L.A. et al. Stable colloidal solutions of strontium hexaferrite hard magnetic nanoparticles // Chem. Commun. 2014. Vol. 50, № 93. P. 14581–14584.

[3] Kushnir S.E. et al. Synthesis of colloidal solutions of $SrFe_{12}O_{19}$ plate-like nanoparticles featuring extraordinary magnetic-field-dependent optical transmission // J. Mater. Chem. Royal Society of Chemistry, 2012. Vol. 22, № 36. P. 18893–18901.

ВЛИЯНИЕ ШЕРОХОВАТОСТИ КЕРАМИЧЕСКИХ ПЛАСТИН НА ФОРМИРОВАНИЕ НАНОПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ МН ДЛЯ ГАЗОВОЙ СЕНСОРИКИ

Синило Д.А., Кусов В.Е., Захарова Н.В.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия
sinilodanil.1@mail.ru

Газочувствительность покрытий в сенсорных датчиках зависит от целого ряда факторов, начиная от выбора материала подложки, метода получения покрытий и заканчивая условиями их эксплуатации. Учет всех этих аспектов позволяет создавать надежные и точные датчики, способные эффективно обнаруживать и измерять концентрацию газов в различных средах. Шероховатость поверхности керамических пластин (наличие неровностей, трещин и пор) относится к одному из них, который необходимо учитывать при выборе подложки для рабочего элемента сенсора [1].

Работа направлена на исследование взаимосвязи шероховатости пластин на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и формированием газочувствительных титаноксидных нанопокровов, полученных методом молекулярного наплавления (МН). Морфология поверхности образцов А1, А2 изучена с помощью атомно-силовой микроскопии. На рис. 1 приведены АСМ-изображения поверхности пластин, область сканирования 10×10 мкм. Для образца А1 среднеквадратичная шероховатость на данном участке составила 150 нм, для образца А2 – 90 нм.

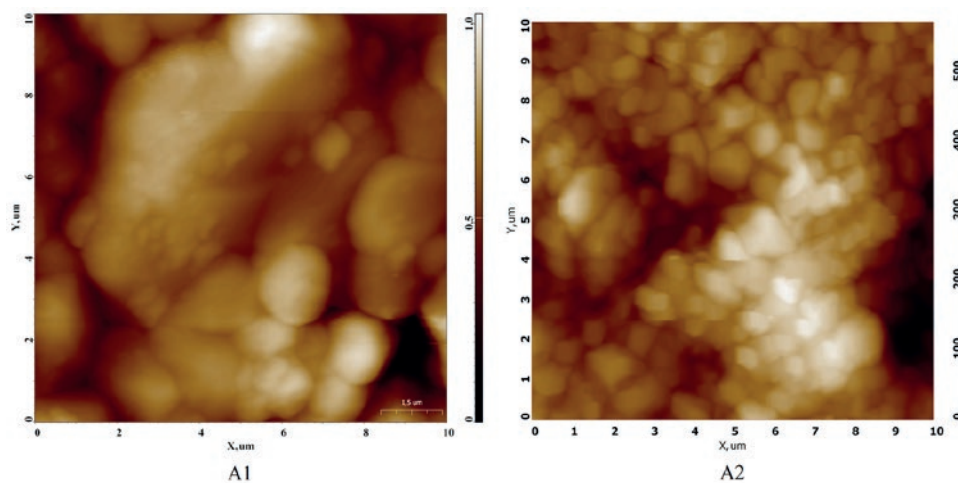


Рис. 1. Топография поверхности исследуемых образцов

Проведенный энергодисперсионный анализ синтезированных образцов с титаноксидным газочувствительным покрытием показал, что концентрация Ti в образованных наноструктурах в 1,5 выше на более шероховатой подложке А2, что связано с большей эффективной площадью активного взаимодействия паров реагентов при проведении синтеза.

[1] Исследование структуры поверхности слоев диоксида олова для газовых сенсоров атомно-силовой микроскопией / Бестаев М.В., Димитров Д.Ц., Ильин А.Ю., [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 1998. – Т. 32, № 6. – С. 654-657.

СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$

Суанов М.Т., Бушева Е.В., Шабунина Г.Г., Васильев П.Н.

*Центр твердофазных магнитных материалов ИОНХ РАН
busheva@igic.ras.ru*

В последнее время сульфиды ферромагнитной шпинели ACr_2S_4 ($A = \text{Zn, Cd, Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$ и др.) привлекли большое внимание в связи с открытием колоссальной магнитоемкости, большого магнитосопротивления, релаксационной мультиферроики, большого магнитооптического эффекта Керра и большого изменения магнитной энтропии [1]. Среди них выделяются CoCr_2S_4 и CuCr_2S_4 как соединения с наиболее высокими температурами Кюри среди сульфохромовых шпинелей. CoCr_2S_4 - ферримагнитный полупроводник n-типа с температурой перехода в магнитное состояние 222 К, являющийся мультиферроиком [2]. CuCr_2S_4 является ферромагнитным металлом с $T_c = 377$ К [3]. Таким образом, можно предположить, что, заменив часть Co на Cu в CoCr_2S_4 , можно получить твердый раствор с перспективными свойствами и с T_c вблизи комнатной температуры.

В настоящей работе был синтезирован непрерывный ряд твердых растворов $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0-1$ с шагом 0.1) путем твердофазной реакции при высокотемпературном отжиге и изучено влияние замещения Cu в соединении CoCr_2S_4 на магнитные фазовые переходы.

Фазовый состав полученных образцов типа шпинели был исследован методом порошковой рентгеновской дифракции (РФА). Рентгенограммы были получены с использованием дифрактометра Bruker D8. Магнитные свойства измеряли с помощью прибора Quantum Design PPMS-9.

Установлено, что все образцы кристаллизовались в структуре шпинели $\text{Fd}\bar{3}m$. Параметр решетки при легировании медью уменьшается по закону Вегарда от $9.924 \text{ \AA}$ ($x=0$) до $9.755 \text{ \AA}$ вплоть до $x=0.8$. Однако в области $0.8 < x < 1$ параметр возрастает до $9.813 \text{ \AA}$, что может быть связано с изменением валентности катионов меди.

Из измеренных температурных зависимостей магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле разной частоты следует, что при замещении Co на Cu от $x = 0$ до $x = 0.6$ температура магнитного упорядочения возрастает от 222 К до 287 К, соответственно. В образце с $x = 0.05$ наличие пика, сдвигающегося по температуре от 18 К до 21 К при увеличении частоты, свидетельствует о переходе образца в фрустрированное состояние по типу спинового стекла.

[1] Ohgushi K., Okimoto Y., Ogasawara T., Miyasaka S. and Tokura Y. Magnetic, Optical, and Magneto-optical Properties of Spinel-Type ACr_2X_4 ($A = \text{Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Cd}$; $X = \text{O, S, Se}$) / J. Phys. Soc. Jpn. 2008. Vol.77. P.34713

[2] Dey K., Indra A., Karmakar A., Giri S. Multicaloric effect in multiferroic sulpho spinel MCr_2S_4 ($M = \text{Fe \& Co}$) / J. Magn. Magn. Mater. 2020. Vol. 498. P. 166090. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166090>

[3] Kamihara Y., Matoba M., Kyomen T. and Itoh M. Metal-nonmetal transition in Ge doped spinel-type CuCr_2S_4 / Physica B. 2006. Vol.378. P.1120

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЗАРЯДОВОГО СОСТОЯНИЯ СЛОЕВ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА НА ИХ СТРУКТУРУ

Таранченко Е.О.^{1,2}, Головешкин А.С.¹

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

²НИУ «Высшая школа экономики», факультет химии
eotaranchenko@edu.hse.ru

Дисульфид молибдена является одним из наиболее известных слоистых материалов, который существует в природе и выпускается промышленно. Известно, что перенос отрицательного заряда на монослой MoS_2 приводит к структурному переходу из стабильной полупроводниковой модификации (2H-MoS_2) в метастабильную модификацию с металлической проводимостью (1T-MoS_2).

Одним из наиболее распространённых подходов к синтезу слоистых соединений на основе 1T-MoS_2 является метод монослоевого диспергирования, позволяющий осуществить сборку соединений в мягких условиях. Препаратором дисперсии является интеркаляционное соединение LiMoS_2 , ранее были описаны структуры Li_xMoS_2 с различной структурой слоев MoS_2 и мотивом упаковок лития [1]. При этом структуры Li_xMoS_2 с разными степенями интеркаляции, аналогичные известным слоистым структурам графита в литературе не описаны. Поэтому представляет интерес дальнейшее изучение структурных мотивов внедрения катионов лития в межслоевое пространство дисульфида молибдена и исследование влияния зарядового состояния слоев на их структуру.

Из монослоевых дисперсий LiMoS_2 в воде под действием кислоты происходит осаждение наночастиц MoS_2 без гостевых молекул. Исходя из литературных данных, слои в них сохраняют отрицательный заряд, предположено, что состав частиц отвечает формуле H_xMoS_2 [2], однако структура этой фазы до сих пор не была установлена. В рамках данной работы с помощью квантовохимических расчетов с периодическими граничными условиями методом функционала плотности (DFT) были рассмотрены модели состава H_xMoS_2 ($x < 1$) с различными структурными мотивами распределения атомов водорода на поверхности дисульфида молибдена и определён наиболее выгодный структурный мотив. Получена зависимость энергии саморазложения H_xMoS_2 на MoS_2 и водород от содержания водорода (x) в соединении.

Величины отрицательного заряда слоев в полученных методом монослоевого диспергирования частицах H_xMoS_2 были определены с помощью окислительно-восстановительного и кислотно-основного титрования.

[1] Enyashin A.N., Gotthard Seifert. Density-functional study of Li_xMoS_2 intercalates ($0 \leq x \leq 1$) — Computational and Theoretical Chemistry, 2012, V. 999, p. 13-20.

[2] Голубь А.С., Рупасов Д.П., Лененко Н.Д., Новиков Ю.Н. Модификация кристаллического дисульфида молибдена (2H-MoS_2) и синтез на его основе интеркалированных соединений — Журнал неорганической химии, 2010, том 55, № 8, с. 1239–1245.

КОМПЛЕКСЫ СЕРЕБРА(I) С КЛАСТЕРНЫМИ АНИОНАМИ БОРА $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) И 2-ХИНОЛИНКАРБОНОВОЙ ИЛИ 2-ХИНОКСАЛИНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Тихонова Т.А., Кубасов А.С., Гоева Л.В., Козерожец И.В., Авдеева В.В.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Впервые изучены реакции комплексообразования серебра(I) с 2-хинолинкарбоновой (HQln) или 2-хиноксалинкарбоновой (HQox) кислотой в присутствии кластерных анионов бора $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$). Реакции проводили в органических растворителях (ацетонитрил, ДМФА). Выделены комплексные соединения $[Ag_6[B_nH_n]Qox_4]$ и $[Ag_2[B_{10}H_{10}](HQln)]$. Обнаружено, что азаетероциклические кислоты могут играть роль внутрисферных лигандов в виде нейтральной кислоты (бидентатный лиганд HQln) или аниона (тридентатный лиганд Qox⁻). Все продукты реакций охарактеризованы методами элементного анализа и ИК-спектроскопии. Строение и состав комплексов $\{Ag_6[B_nH_n]Qox_4\}_m$ ($n = 10, 12$) и $[Ag_2[B_{10}H_{10}](HQln)(DMF)] \cdot DMF$ установлены методом РСА и РФА.

Обнаружено, что оба типа анионов (неорганические - кластерные анионы бора, и органические - азаетероциклические анионы) образуют внутреннюю сферу атома серебра(I). Комплексы $[Ag_6[B_nH_n]L_4]$ получены из реакционных растворов, содержащих $[Ag_2[B_nH_n]/HQox$ или $Cat_2[B_nH_n]/AgNO_3/HQox$ в смеси ацетонитрил/ДМФА. Методом РСА установлено строение монокристаллов $\{Ag_6[B_nH_n]Qox_4\}_m$ ($n = 10$ (1), 12 (2)), содержащих трехмерные каркасы (рис. 1). Данные комплексы представляют собой первые примеры металлоорганических каркасов с двумя типами координированных анионных лигандов: кластерными анионами бора и карбоксилатами.

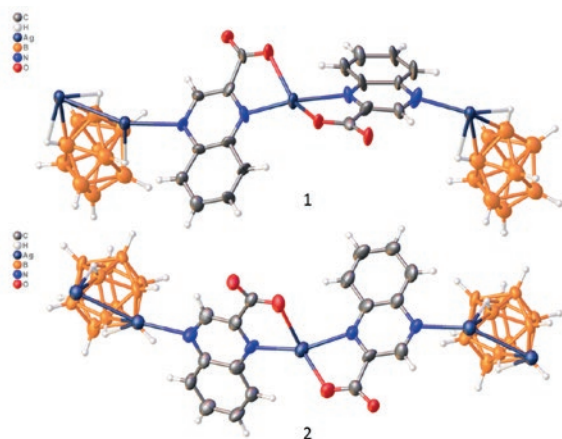


Рис. 1. Фрагменты структуры 1 и 2.

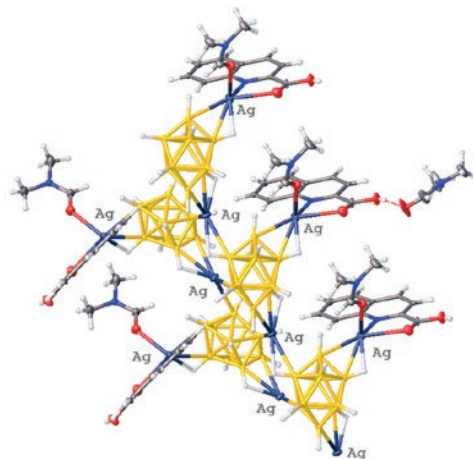


Рис. 2. Фрагмент структуры комплекса 3.

Из реакционного раствора, содержащего $[Ag_2[B_{10}H_{10}]/HQox$ в ДМФА, мгновенно выпадает в осадок комплекс $[Ag_2[B_{10}H_{10}](HQln)(DMF)] \cdot DMF$. Методом РСА обнаружено, что в данном соединении 2-хинолинкарбонвая кислота, в отличие от 2-хиноксалинкарбоновой, является нейтральным внутрисферным лигандом. Комплекс построен из двойных цепей, образованных чередованием атомов серебра и *клозо*-декаборатного аниона, при этом в координационную сферу атома серебра(I) входит одна молекула ДМФА.

Работа выполнена в рамках госзадания ИОНХ РАН

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНАТОВ МЕТАЛЛОВ

Фараонов М.А., Назаров Д.И., Конарев Д.В.

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка
maksimfaraonov@yandex.ru

Порфирин – макрогетероцикл, который может образовывать комплексы с большим количеством металлов (в том числе парамагнитных). В этой работе получена и изучена серия координационных комплексов на основе тетрафенилпорфиринов парамагнитных металлов (МТТР, М = марганец, железо) и карбонилсодержащих органических молекул:– тиюиндиго, виолантрон, пентацендион [1, 2]. Соединения образуются за счет координации карбонильной группы молекулы на центральный атом металла-комплексобразователя. Показано, что в зависимости от зарядового состояния «сшивки» и ее пространственного расположения в комплексах наблюдается разный характер магнитного взаимодействия между металлами М (рис. 1). Например, при ортогональном расположении анион-радикала тиюиндиго в комплексе обнаружено ферромагнитное взаимодействие, сопровождающееся переходом комплекса в высокоспиновое $S = 5$ состояние при 2 К [1].

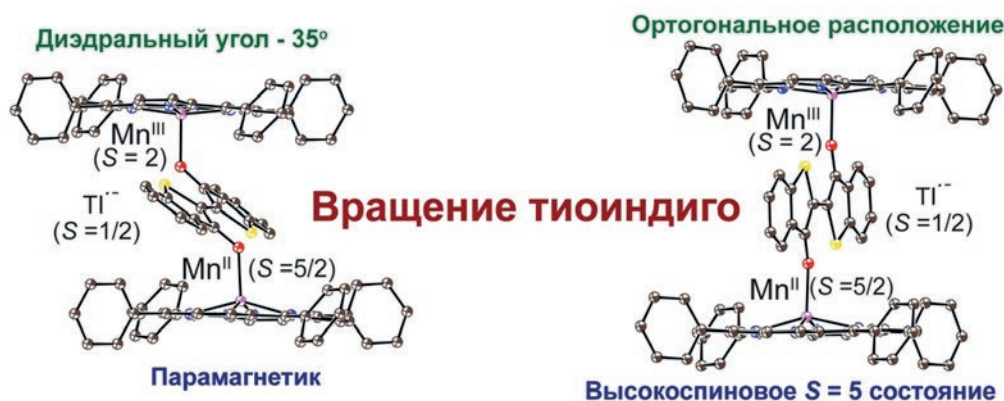


Рис. 1. Структура координационных фрагментов в комплексах с тиюиндиго

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (регистрационный номер 124013100858-3).

[1] Nazarov D.I., Faraonov M.A., Nations S.M., Gutsev L.G., Yakushev I.A., Kuzmin A.V., Khasanov S.S., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev D.V. Binuclear coordination assemblies of metal tetraphenylporphyrins (M = Mn, Fe, and In) with anionic thioindigo bridges as promising magnetic systems with tunable properties. *Inorganic Chemistry*, 2024, 63, 22677.

[2] Nazarov D.I., Faraonov M.A., Kuzmin A.V., Khasanov S.S., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev D.V. Tuning the magnetic coupling between manganese porphyrins in the 2MnIIITPP-L assemblies, where L is 6,13-pentacenequinone, isoviolanthrone²⁻ and {Mn^{II}(triazole)₂Pc}²⁻. Key role of a linker (L) in magnetic exchange. *Dyes and Pigments*, 2024, 223, 111926.

АНИОННЫЕ ПОДСТРУКТУРЫ ХЛОРОВИСМУТАТОВ(III) ГОМОПИПЕРАЗИНИЯ

Фролов С.В.¹, Быков А.В.¹, Шестимерова Т.А.¹, Аксенов С.М.², Шевельков А.В.¹

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

²ФИЦ Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия
semenfrol222@yandex.ru

Исследование новых гибридных галогенометаллатов катионов элементов 14-15 групп с неподеленными ns^2 парой (Sn^{+2} , Pb^{+2} , Sb^{+3} , Bi^{+3}) привлекает внимание благодаря их функциональным свойствам, включая поглощение, сегнето- и пьезоэлектрические эффекты, фото-, термо- и сольватохромизм, а также широкополосную люминесценцию [1]. Галогеновисмутаты(III) наименее токсичны среди органо-неорганических галогенометаллатов [2], что делает их лучшими кандидатами для создания экологических светоизлучающих устройств.

Направленному синтезу галогенометаллатов(III) препятствует отсутствие установленных корреляций между условиями синтеза, структурой продукта и его свойствами. В работе представлены результаты поиска новых люминесцентных хлоридных комплексов висмута(III) с катионом 1,4-диазоциклопентана (гомопиперазин, Hpipe). Синтезы проводились кристаллизацией из водных растворов HCl с варьированием концентраций кислоты и реагентов. Выявлено 5 новых фаз, для двух из них установлена кристаллическая структура.

При соотношении $\text{Bi}:\text{Hpipe} = 1:1$ образуется фаза $(\text{HpipeH}_2)[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]\cdot\text{H}_2\text{O}$. Ее анионная подструктура – дискретные биоктаэдрические анионы $[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]^{4-}$, в которых два октаэдра сочленены общим ребром. Супрамолекулярная структура соединения формируется за счет водородных связей $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{Cl}$, $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{Cl}$, $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$, наличие которых подтверждено данными ИК-спектроскопии, а также контактов $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$. Ширина запрещенной зоны, по оценке из данных спектроскопии диффузного отражения, составляет 3.35 эВ (прямозонная модель) и 3.25 эВ (непрямозонная модель). При 77 К обнаружена фотолюминесценция с максимумами 750 и 460 нм.

В соединении $(\text{HpipeH}_2)_2\{\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}\}$ обнаружен новый тип псевдо-1D анионной подструктуры $\{\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}\}^{4-}$. Рентгеноструктурный анализ выявил наличие контактов $\text{Bi}\cdots\text{Cl}$ длиной 3.2995(13) и 3.4163(13) Å, что превышает сумму ионных радиусов, но значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов. Эти контакты можно отнести к вторичным взаимодействиям. Атомы Bi имеют координационное число 5 (квадратная пирамида) в первой координационной сфере и КЧ 7 с учетом вторичных взаимодействий, что формирует сильно искаженные кубаноподобные фрагменты. Эти фрагменты соединены между собой двумя μ_2 -мостиковыми хлоридными лигандами, что приводит к образованию псевдоцепи.

[1] Zhou K. *et al.* Advanced Organic-Inorganic Hybrid Materials for Optoelectronic Applications // Adv. Funct. Mater., 2024. 2411671. P. 1–62.

[2] Attique S. *et al.* A Potential Checkmate to Lead: Bismuth in Organometal Halide Perovskites, Structure, Properties, and Applications // Adv. Sci., 2020. Vol. 7, № 13.

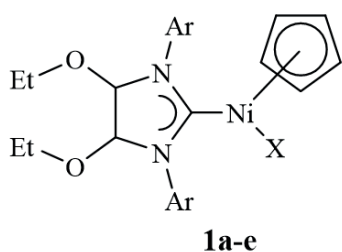
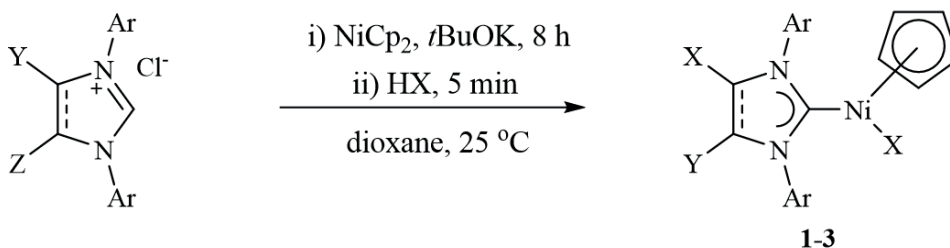
АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА (NHC)Ni(Cp)X КОМПЛЕКСОВ

Хазипова О.В., Савостьянов А.П.

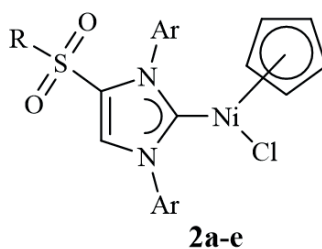
Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия
hov.nvk@gmail.com

Комплексы (NHC)Ni(Cp)X получили широкое распространение в катализе самых разнообразных реакций благодаря своей эффективности и универсальности. Несмотря на то, что синтез комплексов (NHC)Ni(Cp)X описан в литературе, получение этих комплексов с NHC лигандами, содержащими алкокси (OR) или сульфонильные (RSO₂) группы в 4,5 положениях имидазольного кольца остается неизученным.

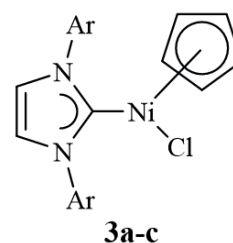
Мы разработали новый способ получения комплексов (NHC)Ni(Cp)X, который включает стадию генерации неустойчивых на воздухе комплексов (NHC)Ni(Cp)₂ путем взаимодействия азольевой соли с никелоценом и *t*BuOK. Последующая реакция (NHC)Ni(Cp)₂ с протонными кислотами HX (где X=Cl, Br) позволяет синтезировать стабильные комплексы (NHC)Ni(Cp)X.



- a** Ar = 2,4,6-Me₃C₆H₂, X=Cl (78%)
- b** Ar = 2,4,6-Me₃C₆H₂, X=Br (74%)
- c** Ar = 2,6-Me₂C₆H₃, X=Cl (75%)
- d** Ar = 2,6-Me₂C₆H₃, X=Br (70%)
- e** Ar = 2,6-Prⁱ₂C₆H₃, X=Cl (76%)



- a** Ar = 2,4,6-Me₃C₆H₂, R = Ph (72%)
- b** Ar = 2,4,6-Me₃C₆H₂, R = *p*-Tol (79%)
- c** Ar = 2,6-Me₂C₆H₃, R = Ph (65%)
- d** Ar = 2,6-Me₂C₆H₃, R = *n*-Bu (68%)
- e** Ar = 2,6-Prⁱ₂C₆H₃, R = *p*-Tol (76%)



- a** Ar = 2,4,6-Me₃C₆H₂ (86%)
- b** Ar = 2,6-Me₂C₆H₃ (82%)
- c** Ar = 2,6-Prⁱ₂C₆H₃ (89%)

Новый метод открывает перспективы для создания Ni/NHC катализаторов с уникальными свойствами, что может значительно расширить применение комплексов (NHC)Ni(Cp)X в различных химических процессах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 24-23-00424).

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПЕРВЫХ СЛОЖНЫХ ПЕРРЕНАТОВ СВИНЦА, ТЕМПЛАТИРОВАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИМИ КАТИОНАМИ

Хасанов К.А.¹, Чаркин Д.О.^{1,2}, Гришаев В.Ю.², Сийдра О.И.³

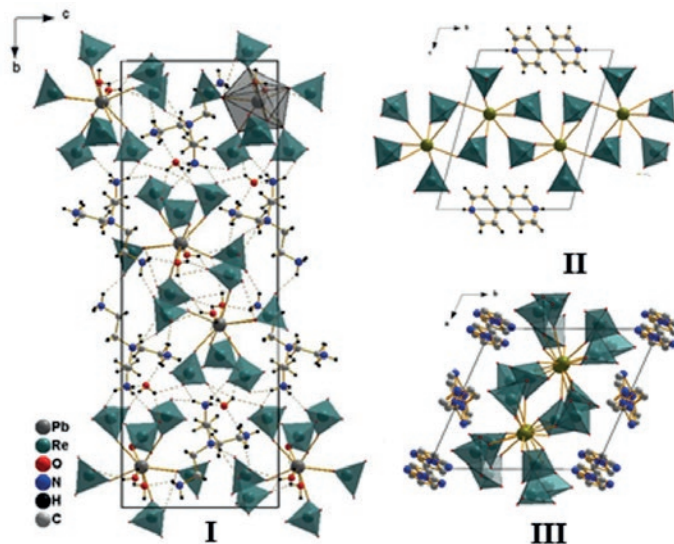
¹Химический факультет МГУ, г. Москва, Россия

²ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Мурманская область, Россия

³Институт наук о Земле СПбГУ, С.-Петербург, Россия
hasanov200533@gmail.com

В то время как химия перренатов органических и неорганических катионов изучена достаточно подробно, гибридные органо-неорганические перренаты к настоящему времени практически не изучены. Образование таких соединений наиболее вероятно в случаях, когда неорганический перренат кристаллизуется с небольшим количеством воды и анион ReO_4^- входит в координационную сферу катиона. Одним из таких «кандидатов» является перренат свинца, который легко теряет кристаллизационную воду, а безводная соль не гигроскопична [1]. Связь Pb–O характеризуется заметным вкладом ковалентности, что также способствует образованию устойчивых металл-перренатных каркасов.

Изотермическим испарением водных растворов, содержащих перренат свинца, ренийевую кислоту и органический амин, получены кристаллы трех первых темплатированных перренатов свинца: $(\text{trenH}_4)[\text{Pb}(\text{ReO}_4)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I), $(\gamma\text{-bipyH}_2)[\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_6]$ (II) и $(1\text{-mimH})[\text{Pb}(\text{ReO}_4)_3]$ (III). Структура I построена из катионов трис(аммоний-оэтил)аммония (trenH_4^{4+}) и анионов $[\text{Pb}(\text{ReO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$, координация перренатных анионов монодентатная. В безводных структурах II и III, неорганическая часть представлена цепочечными анионами $[\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_6]^{2-}$ с различной топологией. Координация перренатных групп может быть как моно-, так и бидентатной; часть групп является мостиковыми. В структуре II катионы γ -бипиридия ($\gamma\text{-bipyH}_2^{2+}$) строго упорядочены, в то время как в структуре III катионы 1-метилимидазолия (1mimH^+) статистически распределены по двум возможным ориентациям (Рис.).



Полученные результаты подтверждают выдвинутое выше предположение о существовании темплатированных перренатов; данное семейство может быть существенно расширено за счет использования других органических аммонийных катионов.

[1] Smith Jr. W. T., Maxwell G. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 658-660.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГАЛОГЕНИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С КАРБАМИДОМ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

[Холопкина А.А.](#)¹, Караваев И.А.¹, Савинкина Е.В.¹, Бузанов Г.А.²

¹МИРЭА – Российский технологический университет,

Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
asya.kholopkina@mail.ru

Координационные соединения редкоземельных элементов с органическими лигандами различного строения представляют большой интерес с точки зрения фундаментальной и прикладной химии, а также прикладного материаловедения. Они могут служить прекурсорами при получении наночастиц оксогоалогенидов металлов, которые могут проявлять каталитические свойства в процессах органического синтеза [1], а также могут использоваться для разработки неметаллических электропроводящих материалов [2].

В настоящей работе представлен синтез, а также выделение и идентификация продуктов взаимодействия кристаллогидратов хлоридов и бромидов редкоземельных элементов с карбамидом. Синтез осуществляли путем смешивания в заданных мольных соотношениях (1:4 и 1:6) навесок галогенидов РЗЭ ($\text{LnCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{LnBr}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Dy}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{La}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Yb}$ ($x = 3-7$) и карбамида. Для гомогенизации полученных смесей вводили 5 мл воды. Кристаллизацию осуществляли при комнатной температуре. Полученные кристаллы имели окраску, характерную для аквакатиона соответствующего редкоземельного элемента. Кристаллизация целевых продуктов проводилась при комнатной температуре.

Идентификацию выделенных кристаллических продуктов определяли путем проведения фазового и химического анализа (СНН-анализ, комплексонометрическое титрование, осадительное титрование). Предварительный вывод о характере координации карбамида был сделан на основе данных ИК-спектроскопии. Было показано, что молекула карбамида выступает в качестве монодентатного лиганда, координированного через атом кислорода амидной группы, о чем свидетельствует смещение полосы валентных колебаний Амид I в сторону больших значений длин волн.

Для полученных в настоящее время соединений проводится термический анализ с целью установления температурного интервала формирования фазы оксохлорида.

[1] Karavaev I. A., Savinkina E. V., Grigor'ev M. S., Buzanov G. A., Kozerozhets I. V. New Coordination Compounds of Scandium Nitrate with Carbamide: Precursors for the Preparation of Nanosized Scandium Oxide // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2022. – Т. 67. – №. 8. – С. 1178-1183.

[2] Аликберова Л.Ю., Мишин Н.Н., Мытарева А.И., Рукк Н.С. Синтез и свойства комплексных соединений иодидов лантаноидов с карбамидом и иодом // Вестник МИТХТ. - 2008. - №3. - С. 61-64.

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА НОВЫХ НИТРОКОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II) С АРОМАТИЧЕСКИМИ N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Худайгулов Э.Р.^{1,2}, Якушев И.А.²

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия

²Лаборатория металлокомплексного катализа ИОНХ РАН
imil657x@mail.ru

Соединения платины и платиновых металлов представляют научный интерес благодаря своим каталитическими и цитотоксическими свойствами. В настоящее время все больше акцент ставится на соединения со связями металл-азот Pd(Pt)-N.

В данной работе описаны нитрокомплексы платины с ароматическими N-донорными лигандами (пиридин (py), 2,2'-бипиридин (bpy), 2-пиколин (2-pic), 3,5-лутидин (3,5-lut), 3,4-лутидин (3,4-lut), 2,3-лутидин (2,3-lut)). Цель исследования заключается в разработке способов синтеза карбоксилатов платины с высоким выходом.

Был получен ряд комплексов состава $[Pt(NO_2)_2L_2]$ ($L = py$ (1), bpy (2), 2-pic (3), 3,5-lut (4), 3,4-lut (5), 2,3-lut (6)) взаимодействием тетранитроплатината(II) калия $K_2[Pt(NO_2)_4]$ с соответствующими лигандами. $K_2[Pt(NO_2)_4]$ был получен по известной методикой [1], но вместо нитрата калия KNO_3 был использован нитрат натрия $NaNO_3$ ввиду значительно меньшего количества примесей в последнем [2].

Все соединения выделены в индивидуальном виде и охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, ЯМР-спектроскопии, и рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

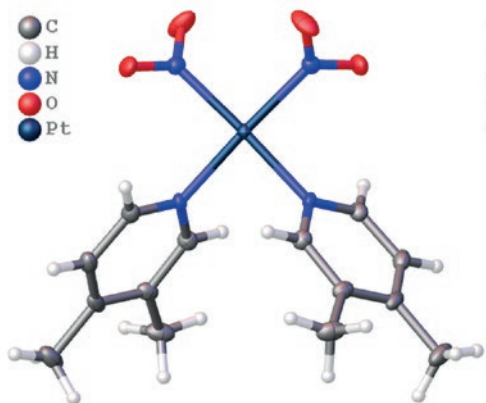


Рис. 1. Структура $[Pt(3,4-Lut)_2(NO_2)_2]$

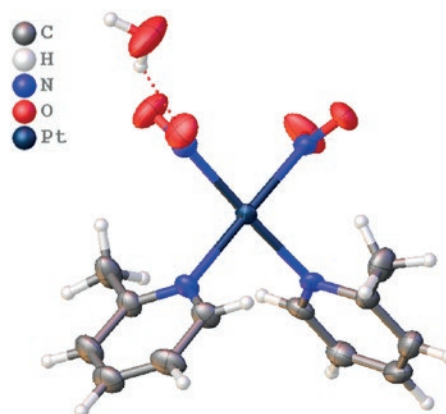


Рис. 2. Структура $[Pt(2-Pic)_2(NO_2)_2]$

[1] Chernyaev I. I. Synthesis of complex compounds of Platinum group metals //Reference book. – 1964.

[2] Ray J. D. Potassium nitrite: Preparation and thermometric analysis //Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1960. – Т. 15. – №. 3-4. – С. 290-292.

КРИСТАЛЛОХИМИЯ БИСГИДРОКСИЛАМИНОСОЛЬВАТА 15-КРАУН-5: ПЕРВЫЙ ПРИМЕР СТРУКТУРЫ С ЦИКЛИЧЕСКИМ БИМОЛЕКУЛЯРНЫМ ГОМОСИНТОНОМ $(\text{NH}_2\text{OH})_2$

Чернявский Д.Р.^{1,2}, Навасардян М.А.¹

¹ ИОНХ РАН, Москва, Россия

² Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
danila.cherniavskii@chemistry.msu.ru

Водородные связи, их параметры и взаимное расположение в кристаллах являются важными характеристиками кристаллической упаковки соединения. Особенно это важно для случаев, когда структура содержит малые сольватные молекулы – в таком случае возможно изучение и классификация различных топологий Н-связанных сеток. Подобные исследования были проведены ранее для ряда сольватных кристаллов с пероксидом водорода и гидразином. Гидроксиламин, являющийся третьим представителем в изоэлектронном ряду, может быть также использован в качестве сольватной молекулы, однако вот уже как долгое время вопрос о схожей топологии водородных связей в сравнении с пероксо- и гидразиносольватами остаётся открытым.

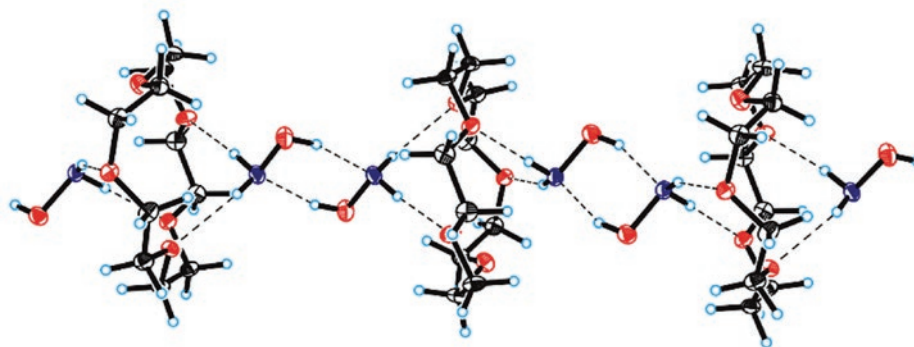


Рис. 1. Водородно-связанная цепочка в кристаллической структуре $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5 \cdot 2\text{NH}_2\text{OH}$, распространяющаяся вдоль вектора $\frac{1}{2}(\mathbf{a}+\mathbf{c})$.

Впервые получен и охарактеризован сольват гидроксиламина с краун-эфиром (Рис. 1), в которой свободные молекулы гидроксиламина образуют ранее неизвестный циклический димерный гомосинтон. Рентгеноструктурный анализ был проведён при температуре 100 К. Сольват закристаллизовался в пространственной группе $P2_1/c$. Параметры элементарной ячейки: $a = 11.7376(4) \text{ \AA}$, $b = 10.1973(3) \text{ \AA}$, $c = 12.6543(4) \text{ \AA}$, $\beta = 104.207(1)^\circ$. В независимой области элементарной ячейки содержатся одна молекула 15-краун-5 и две молекулы гидроксиламина, расположенные по разные стороны относительно плоскости эфира. Каждая из молекул NH_2OH образует по две водородные связи типа $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$. Симметрически независимые фрагменты связаны друг с другом за счёт трансляции $\frac{1}{2}(\mathbf{a}+\mathbf{c})$ и центра инверсии, образуя Н-связанную цепь с димерным синтоном $(\text{NH}_2\text{OH})_2$. Связывание сольватных молекул происходит путём образования $\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}$ контактов. В CCDC схожий синтон присутствует лишь в 2 структурах (AXOZAR и ILEQOI), однако он образован не свободными молекулами гидроксиламина NH_2OH , а либо его таутомерной формой NH_3^+O^- , либо протонированной формой – катионом $[\text{NH}_3\text{OH}]^+$. В остальных депонированных структурах преимущественно образуется топология, в которой основным структурным фрагментом является тетрамерный гомо- или гетеросинтон. Обнаружено, что цепочечная структура водородно-связанных молекул схожа с таковой у ранее описанных сольватов 18-краун-6 с пероксидом водорода и гидразином (RELVAJ, RELVEN и SOWKEX).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 24-73-00292.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И ФОТОТЕРМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ СЛОИСТЫХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА И ГИДРОКСИДА КОБАЛЬТА (II)

[Шевердина К.М.](#)^{1,2}, Головешкин А.С.¹, Голубь А.С.¹

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
sheverdinak@list.ru

Дисульфид молибдена – известный 2D материал, соседние слои в нем связаны ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, тогда как внутри слоев атомы связаны ковалентно. Такая особенность строения позволяет расслаивать его кристаллы на монослои и конструировать на их основе композитные системы с различными гетерокомпонентами. В последнее время большое внимание привлекает использование таких наноматериалов в качестве фототермических (ФТ) агентов и катализаторов получения активных форм кислорода для применения в медицине и очистке от органических загрязнений. Ранее было показано, что высокая эффективность преобразования лазерного излучения ближнего ИК-диапазона в тепло характерна для проводящей малостабильной модификации MoS₂ с октаэдрическим полиэдром (1T), которая позволяет достигать значительно больших температур при нагреве, чем термодинамически устойчивая модификация с тригонально-призматическим полиэдром (2H). Кроме того, известно, что допирование MoS₂ соединениями 3d металлов увеличивает каталитическую активность материала в генерации активных форм кислорода.

В представленной работе отрицательно заряженные слои 1T-MoS₂, полученные методом монослоевого диспергирования кристаллического 2H-MoS₂, были использованы для сборки нанокompозитного соединения с гостевыми катионными монослоями состава [Co(OH)_{2-x}(H₂O)_y]^{x+} (Co-MoS₂). Кроме того, была разработана методика получения Co-содержащих композитов, содержащих обе структурные модификации MoS₂.

Для выявления особенностей строения Co-MoS₂ была разработана модель его кристаллической структуры, для построения которой были использованы известные структуры монослоев 1T-MoS₂ и Co(OH)₂. При этом кристаллическая решетка Co(OH)₂ была модифицирована путем создания катионных вакансий и частичного замещения OH-групп на H₂O для воспроизведения экспериментального содержания Co в композите и варьирования положительного заряда гостевых слоев. Полученная структурная модель была оптимизирована квантовохимически и использована для выявления стабилизирующего эффекта внедрения соединений Co на 1T-MoS₂ и общую структурную стабильность композита. Модель хорошо соотносится с данными порошковой рентгеновской дифракции и спектроскопических методов.

Изучение фототермических характеристик водных суспензий Co-MoS₂ показало, что их облучение лазером с длиной волны 808 нм вызывает высокий температурный отклик. Эффективность ФТ конверсии Co-MoS₂, определенная по методу Ропера, составила 52%, что сравнимо с показателями наиболее эффективных ФТ материалов на основе MoS₂.

«HEAVY-ATOM-FREE» ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ BODIPY БИХРОМОФОРОВ: ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ГЕОМЕТРИИ И ПРИРОДЫ СРЕДЫ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ГЕНЕРАЦИИ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА

Шерудилло А.С., Антина Л.А., Ксенофонтов А.А.,
Калягин А.А., Березин М.Б., Антина Е.В.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
sherudillo99@yandex.ru

Фотодинамическая терапия (ФДТ) — это эффективный неинвазивный метод лечения ряда заболеваний, основанный на генерации активных форм кислорода (АФК) с участием фотосенсибилизатора (ФС) при его облучении светом. ФС на основе бор(III)дипиррометенатов (BODIPY) привлекают особое внимание исследователей благодаря своим свойствам: малым размерам молекул, биосовместимости, высокой фотоактивности, фотостабильности и относительной простоте синтеза. Алкилзамещенные BODIPY обладают интенсивной флуоресценцией и почти нулевыми квантовыми выходами генерации АФК. Для повышения эффективности интеркомбинационного перехода (ISC) в структуру BODIPY молекул как правило вводят «тяжелые» атомы галогенов (Br, I), что может приводить к нежелательному повышению их темновой токсичности. Недавно было обнаружено, что некоторые BODIPY димеры (*bis*(BODIPY)) обладают длительным временем жизни триплетных состояний и способны индуцировать образование АФК без включения тяжелых атомов. Наиболее вероятными механизмами триплетного заселения в молекулах *bis*(BODIPY), являются интеркомбинационная конверсия со спин-орбитальным переносом заряда (SOCT-ISC) и экситонные взаимодействия, которые зависят от геометрии молекул, т.е. пространственной ориентации BODIPY доменов относительно друг друга в молекуле димера.

В работе был исследован ряд *bis*(BODIPY) люминофоров, в которых дипирриновые субъединицы связаны прямой ковалентной связью по различным положениям пиррольных колец: α - α (**1**), β - β (**2**), β' - β' (**3**), β -*meso* (**4**). Проведен анализ возможности образования триплетных состояний и эффективность генерации $^1\text{O}_2$ в зависимости от структуры *bis*(BODIPY) и полярности среды (Рис.1).

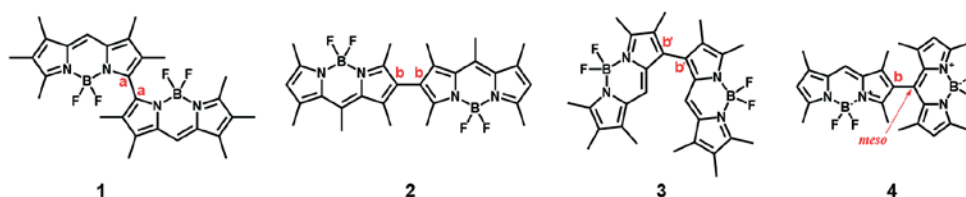


Рис. 1. Объекты исследования

Квантово-химические расчеты показали, что в ряду **2-3-4-1** значения двугранного угла между плоскостями BODIPY доменов увеличивается с 56° до 85° , что сопровождается усилением экситонного расщепления и SOCT-ISC и приводит к увеличению эффективности генерации $^1\text{O}_2$ у *bis*(BODIPY) **1** до 87% (в ТГФ). Отмечена высокая чувствительность флуоресцентных и генерационных характеристик димеров **1-4** к полярности среды, обусловленная процессами переноса заряда и формированием возбужденных состояний с переносом заряда (СТ), стабильность которых зависит от полярности растворителя.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III) С 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ И ДИПИРИДОХИНОКСАЛИНОМ

Шолина Е.А.^{1,2}, Беззубов С.И.¹

¹Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН

²НИУ «Высшая школа экономики»

sholina-katya@mail.ru

В настоящее время циклометаллированные комплексы иридия(III) являются одними из самых эффективных и многообещающих люминофоров для OLED-технологий. Поскольку в рабочих устройствах эти соединения существуют в агрегированном состоянии, особую значимость приобретает исследование взаимосвязи между их оптическими свойствами и структурными особенностями упорядочения в твердой фазе. Установление такой корреляции представляет ключевую задачу для оптимизации функциональных характеристик материалов.

Спроектированы и получены циклометаллированные комплексы иридия (III), в которых использованы дополнительные лиганды с расширенной сопряженной системой: 1,10-фенантролин (комплексы **1**, **2**) и дипиридохиноксалин (комплексы **3**, **4**). Состав и строение комплексов установлены с помощью ¹H ЯМР, РСА и РФА. Упаковка комплекса **3** сформирована за счет С–Н... π контактов и π -стэкинга между бензимидазольными фрагментами, тогда как комплекс **1**, **2**, **4** упакован только с помощью С–Н... π взаимодействий.

Проведено исследование оптических (электронные спектры поглощения и люминесценции) свойств комплексов **1–4** как в растворе, так и в твердой фазе для выявления роли упаковки.

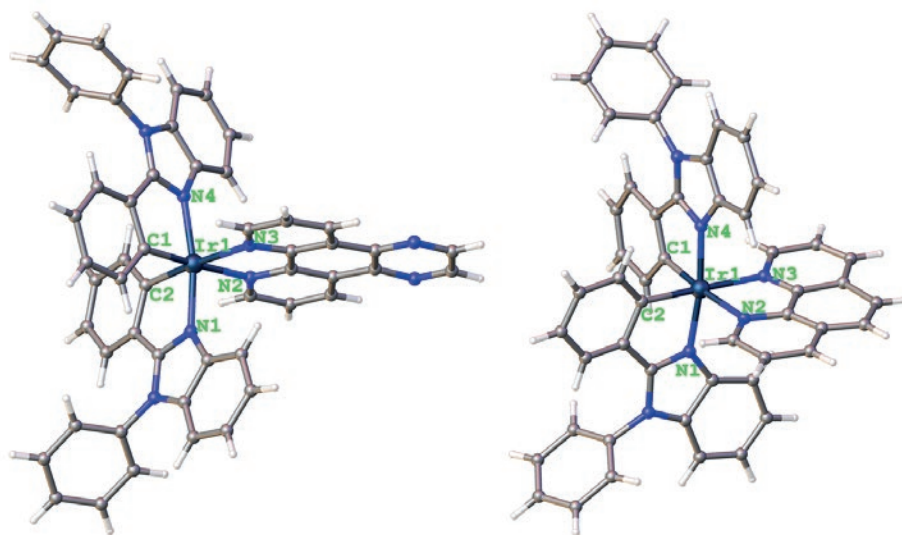


Рис. 1. Молекулярные структуры комплексов **1** и **3**.

ВЛИЯНИЕ ЗОЛЬНОСТИ И ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ГРАФИТА НА СВОЙСТВА ОКИСЛЕННОГО И ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА

Шуляк В.А., Силютин А.Н.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
ChVA-98@ya.ru

Графитовая фольга (ГФ) является уникальным многофункциональным материалом, который получают путем внедрения кислоты в межслоевое пространство графита. На процесс интеркаляции в графитовую матрицу влияют различные факторы, которые будут определять конечные свойства ГФ, зависящие от насыпной плотности терморасширенного графита (ТРГ) [1]. Целью данной работы является изучения влияния примесей в графите и его фракционного состава на привес и свойства ТРГ. В ходе данного эксперимента было приготовлено 9 образцов графита с различными фракционными составами и количествами примесной золы (рис.1). Данные образцы были обработаны 98% HNO_3 в массовом соотношении 1:2 и были выдержаны в течение 1 часа. Далее образцы были подвергнуты гидролизу водой в соотношении 1:20. Полученный окисленный графит (ОГ) был высушен и вспенен при 900°C. Данные по привесу ОГ и свойствах ТРГ представлены на рисунке 1.

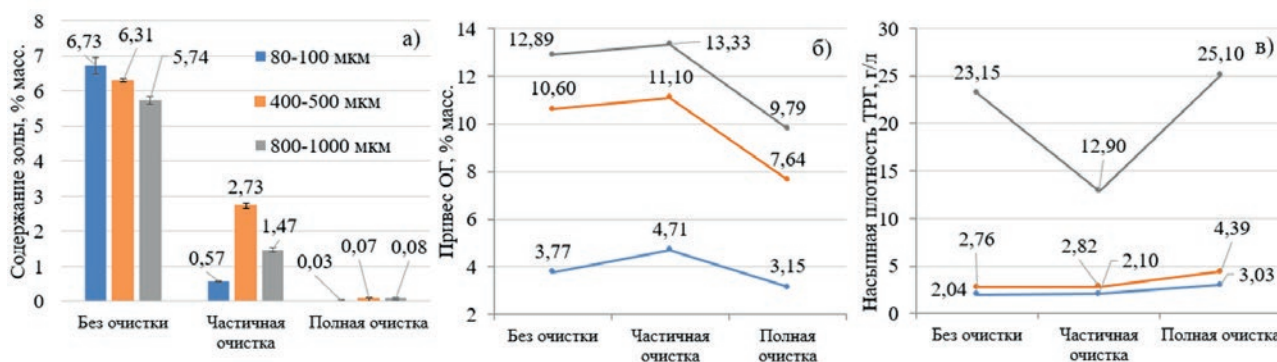


Рис. 1. а) Данные по чистоте и фракционному составу графита;
б) Привес окисленного графита и в) Насыпная плотность терморасширенного графита.

Наблюдается, что при уменьшении размера частиц снижается привес ОГ при окислении и увеличивается насыпная плотность ТРГ, что связано с пористостью графитов [2]. Однако, при увеличении чистоты графита, графики приобретают зависимость, в которой наблюдается экстремум. Низкий привес графита с чистотой 93% можно объяснить снижением концентрации кислоты из-за реакции с зольными примесями. Экстремум же можно охарактеризовать тем, что была повреждена структура графита очисткой, из-за чего уменьшилась скорости интеркаляции.

[1]. Sorokina N.E., Ionov S.G., Avdeev V.V. and all. Different Exfoliated Graphite as a Base of Sealing Materials // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2006. 67. P 1202-1204.

[2] Shulyak V.A., Chebotarev S.N., Avdeev V.V. and all. Anisotropy of Electrical and Thermal Conductivity in High-Density Graphite Foils // Nanomaterials. 2024. 14. P. 1162.

КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) С АНИОНАМИ 1-АДАМАНТАНКАРБОНОВОЙ, ЦИКЛОГЕКСАНКАРБОНОВОЙ, 4-МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТ И N- И N,N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Ясонов В.С., Наметкина А.А., Богачук Д.В., Красникова Н.В.

ФГБОУ ВО Ярославский государственный технический университет,
Ярославль, Россия
v_yasonov@mail.ru

В последнее время в органической и медицинской химии достаточно большое внимание уделяется синтезу и исследованию свойств комплексов на основе меди (II), так как они обладают различными видами фармакологической активности, например, антимикробной, противораковой, противовоспалительной [1]. Присутствие в структуре лигандов с алициклическими группировками (например, 1-адамантанкарбоновая, циклогексанкарбоновая или 4-метилциклогексанкарбоновая кислоты) способствуют повышению мембранопроницаемости и биодоступности металлокомплексов [1, 2].

В настоящей работе были разработаны методы синтеза комплексов меди(II) с анионами 1-адамантанкарбоновой, циклогексанкарбоновой и 4-метилциклогексанкарбоновой кислот с N- и N,N-донорными лигандами (пиридин, пиколины и о-фенантролин). На первом этапе из исходных карбоновых кислот были получены соответствующие натриевые соли, которые далее при взаимодействии с $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при мольном соотношении 2 к 1, соответственно, в смеси этилового спирта и воды образовывали гидратированные биядерные комплексы общей формулы $[\text{Cu}_2(\text{RCOO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, где RCOO^- - анион соответствующей кислоты, голубого цвета, выходы которых составили 68-75% [3,4]. Далее путем реакции замещения из данных комплексов в присутствии небольшого избытка пиридина или о-фенантролина в качестве N- и N,N-донорных лигандов были синтезированы целевые комплексы меди(II) сине-зеленого цвета с выходом 43-47%. Чистота и строение всех полученных соединений были подтверждены методами ИК-, УФ-спектроскопии, элементного анализа и масс-спектрометрии.

[1] Malis G., Geromichalou E., Geromichalos G.D., Hatzidimitriou A.G., Psomas G. // J. Inorg. Biochem. – 2021. – Vol. 224. – 111563.

[2] Wanka L., Iqbal K., Schreiner P.R. // Chem. Rev. – 2013. – Vol. 113. – P. 3516-3604.

[3] N. V. Krasnikova, S. V. Krasnikov, E. A. Bolshakova, P. G. Koroleva, A. A. Nametkina, V. S. Yasonov // From Chemistry Towards Technology Step-By-Step. – 2024. – Vol. 5(1). – P. 145-153.

[4] N. V. Krasnikova, V. S. Yasonov, A. A. Nametkina, A. S. Danilova, S. V. Krasnikov // Bashkir Chemical Journal. - 2024. - Vol. 31. - No. 4

The background is a solid blue color with various chemical motifs. On the left, there are faint, glowing hexagonal structures. On the right, there is a more prominent molecular structure with large blue spheres connected by lines. The text is centered in the upper half of the image.

**СЕКЦИЯ
«ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ:
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ И ПРОЦЕССЫ»**

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ И МИКРОВОЛНОВАЯ АКТИВАЦИЯ H_2S , RSH В СИНТЕЗЕ ВОДОРОДА И ОРГАНИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ (R_2S_n ($n=1-3$))

Смолянинов И.В.^{1,2}, Бурмистрова Д.А.², Берберова Н.Т.²

¹ Платиновый центр ИОНХ РАН, Москва, Россия

² ФГБОУ ВО «АГТУ», Астрахань, Россия
smolyaninov@gmail.com

Сероводород образуется в качестве побочного продукта в результате очистки природного газа, при гидрооблагораживании углеводородных фракций, в металлургических процессах. Годовой объем производства H_2S из нефти и природного газа превышает 10 млн тонн и в будущем будет увеличиваться. Основную часть H_2S превращают в ходе Клаус-процесса в серу, в ходе которого также образуется вода. Альтернативными направлениями утилизации H_2S являются разложение его на водород и серу для генерации энергии; вовлечение в органический синтез с целью получения продуктов с высокой добавленной стоимостью (рис. 1). Наряду с H_2S низкомолекулярные тиолы (RSH) и дисульфидное масло также требуют утилизации.



Рис. 1. Схема утилизации серосодержащих отходов малотоннажных нефтегазовых производств

В докладе обсуждаются современные подходы к активации H_2S , RSH основанные на использовании различных типов физического воздействия: электрического тока, микроволнового облучения, а также редокс-медиаторов природного происхождения. Использование N-метилпирролидона позволяет совместить стадию абсорбции, реализуемую в процессе «Purisol», с последующим разложением H_2S до серы и водорода в электрохимических условиях. Вовлечение сернистых реагентов в реакции присоединения по кратным связям ненасыщенных субстратов, окислительного сочетания, тиол-дисульфидного обмена способствует образованию моно-, ди- и трисульфидов R_2S_n ($n=1-3$) различного строения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда 23-13-00201

Ag, Cu И ГРАМИЦИДИН-СОДЕРЖАЩИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ИХ СВОЙСТВА

Бутенко И.Е.¹, Садыкова В.С.², Васильков А.Ю.¹

¹Институт элементоорганических соединений Российской Академии наук
им. А. Н. Несмеянова (ИНЭОС РАН)

²Научно-исследовательский институт по изысканию новых антибиотиков
им. Г. Ф. Гаузе (НИИНА)
solmaersgold@gmail.com

Бактериальная целлюлоза (БЦ) – это синтезируемый бактериями полимер, который активно используется для создания перевязочных материалов для лечения ран различной этиологии. Отсутствие у БЦ антимикробной активности ограничивает ее использование в лечении раневой инфекции, поэтому для придания полимеру антибактериальной активности его модифицируют наночастицами металлов, антибиотиками и другими биологически активными соединениями [1; 2]. Впервые получены наноконпозиты на основе БЦ с грамицидином С и наночастицами серебра и меди путем модифицирования БЦ в виде пленок (БЦП) и сфер (БЦС) наночастицами металлов, приготовленными методом металло-парового синтеза (рисунок 1) и антибиотиком грамицидином С.

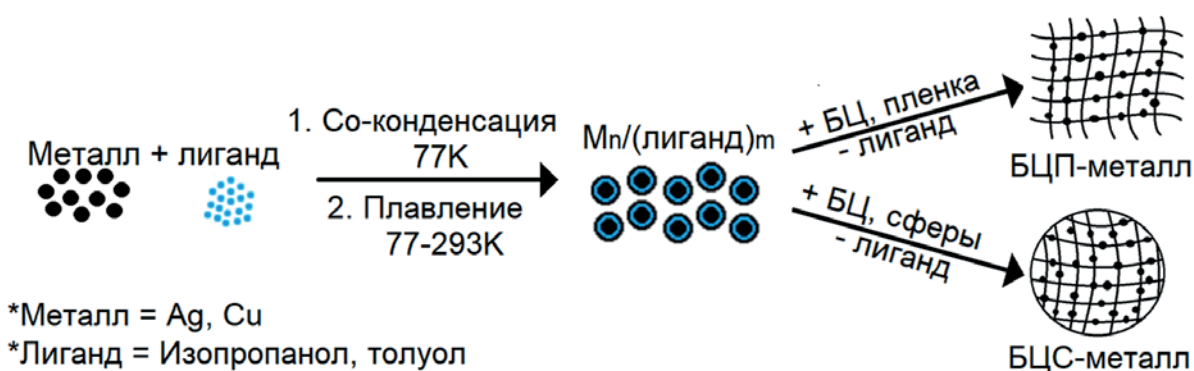


Рис. 1. Схема модифицирования различных форм БЦ наночастицами серебра и меди

Данные СЭМ показали, что структура, размер фибрилл и другие параметры БЦ в значительной мере зависят от способа культивирования биополимера – статического или динамического. Установлено, что наночастицы металлов с размерами от 3 до 30 нм локализуются на поверхности полимера независимо от формы БЦ. Анализ электронного состояния металлов в наноконпозитах методами РФЭС и РФА показал, что серебро находится в состоянии Ag^0 и Ag^+ , а медь – в состоянии Cu^0 , Cu^+ и Cu^{2+} . Методом ТГА установлено, что введение в БЦ наночастиц металлов не ухудшает термостабильность полимера. Наноконпозиты на основе БЦ с наночастицами металлов и антибиотиком проявили антимикробную активность в отношении *B. subtilis*, *S. aureus*, *E. coli* и *C. albicans*.

Работа выполнена в рамках Государственного задания №075-00276-25-00
Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием
научного оборудования Центра коллективного пользования ИНЭОС РАН.

[1] I.E. Butenko et al. *INEOS OPEN*, 2023, 6 (1), 21–26; DOI: 10.32931/io2302a

[2] E. Vismara et al. *Nanomaterials*, 2019, 9(12), 1668; DOI: 10.3390/nano9121668

ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КОЛЛАГЕН-ХИТОЗАНОВОЙ МАТРИЦЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ НАНОЧАСТИЦАМИ Ag И Cu: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Волошина П.Р.^{1,2}, Наумкин А.В.,¹ Сардушкин М.В.², Васильков А.Ю.¹

¹Институт элементарноорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
voloshina-pr@yandex.ru

Синтез гибридных материалов на основе коллаген-хитозановой матрицы (ColChit) с металлическими наночастицами (Ag NPs, Cu NPs), направлен на создание повязок, способствующих ускоренному заживлению кожных повреждений, для решения одной из актуальных задач в области медицины.

ColChit – это биосовместимый композит, обладающий противоожоговыми и противоопролежными свойствами и ускоряющий процесс заживления ран.

Впервые разработана методика получения металлсодержащих материалов на основе коллаген-хитозановой матрицы с использованием метода металло-парового синтеза (МПС). Металлсодержащие порошки коллагена и хитозана, полученные методом МПС [1], растворяли в глутаминовой кислоте с последующим гелеобразованием и лиофилизацией. На рис. 1 представлена схема получения коллаген-хитозанового композита.

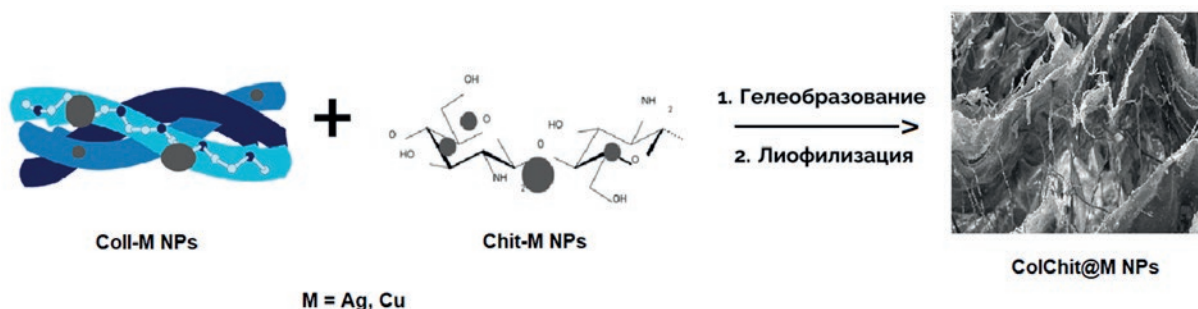


Рис.1 Принципиальная схема получения металлсодержащего коллаген-хитозанового композита.

Полученные пористые материалы были исследованы методами РФЭС, СЭМ и ТГА. Был определен состав поверхности и электронное состояние металлов в металлополимерах. Установлено, что металл в композитах распределен равномерно в объеме материала и что серебро находится в нульвалентном состоянии, а медь – в состоянии Cu^0 , Cu^+ и Cu^{2+} . Размеры наночастиц в композитах ColChit@AgNPs и ColChit@CuNPs были 9-12 нм и 2-3 нм соответственно. Анализ кривых ТГА образца ColChit@AgNPs показал отсутствие существенных изменений по сравнению к кривой ColChit. Это свидетельствует о том, что наночастицы серебра не ухудшают термическую устойчивость композита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 24-23-002200)

[1] Vasil'kov Alexander, Tretyakova Anastasia. Silver-containing collagen scaffold: synthesis and structure. *INEOS OPEN*, 2023, 6 (2), 49–54. DOI: 10.32931/io2312a

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ГАЛОГЕНИДОВ И ОКСОГАЛОГЕНИДОВ Cr, Mo И W (VI)

Гаджимурадов С.Г.¹, Сулейманов С.И.², Абдулагатов И.М.¹ Абдулагатов А.И.¹

¹Дагестанский государственный университет, г. Махачкала, Россия

²Институт физики ДФИЦ РАН, г. Махачкала, Россия

gadjimuradov.sadr1@gmail.com

В данной работе представлены результаты квантово-химического исследования термодинамической стабильности галогенидов и оксогалогенидов переходных металлов Cr(VI), Mo(VI) и W(VI) с координационными числами 4, 5 и 6. Термодинамическая стабильность оценивалась по изменению энергии Гиббса при разложении соединений на составляющие элементарные атомы (рис. 1). Энергии Гиббса соединений с учетом колебательных, вращательных и поступательных вкладов рассчитывались с использованием методов теории функционала плотности (DFT): PBE, B3LYP/G и R2SCAN-3c в программе ORCA 6.0.1 [1] и базисных наборов с учетом эффективного потенциала ядер для тяжелых атомов def2-SVP, def2-TZVP и def2-QZVP.

Анализ полученных данных показывает, что термодинамическая стабильность соединений снижается при увеличении радиуса атома галогена и при росте координационного числа центрального атома, что объясняется усилением стерических напряжений и отталкивающих взаимодействий между лигандами (рис. 1). При этом увеличение радиуса центрального атома ($\text{Cr} < \text{Mo} < \text{W}$) может приводить к уменьшению стерических затруднений, способствуя стабилизации комплекса за счёт более оптимального распределения электронной плотности.

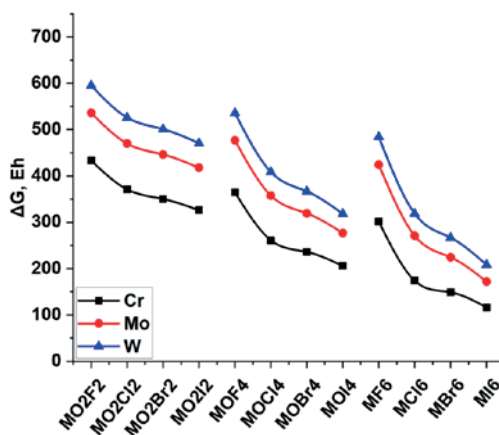


Рис. 1. Энергия Гиббса гомолитического разложения галогенидов и оксогалогенидов Cr(VI), Mo(VI) и W(VI), рассчитанная методом B3LYP/G (значения усреднены по трём базисным наборам)

Полученные результаты позволяют целенаправленно прогнозировать свойства подобных соединений в газофазных реакциях ALD и CVD, где важны управляемая реакционная способность и стабильность реагентов.

Работа выполнена в рамках Государственного Задания FZNZ-2025-0003.

[1] Neese F., Software update: the ORCA program system, version 5.0 - WIREs Comput. Molec. Sci., 2022 12(1) e1606 p. 1-15 doi.org/10.1002/wcms.1606

АСПЕКТЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЗМ ИЗ ОТВАЛЬНОГО ФОСФОГИПСА

Гончаров А.С., Либерман Е.Ю., Иванов П.И.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
andru8xa@gmail.com

Необходимость интенсификации сельского хозяйства путём рационального землепользования всё сильнее утверждает актуальность удобрений NPK-триады, в том числе – фосфорных удобрений, для производства которых требуется экстракционная фосфорная кислота (ЭФК). Побочным продуктом производства ЭФК является сульфат кальция – так называемый фосфогипс (ФГ). По статистике, при производстве ЭФК образуется вплоть до 6 тонн ФГ в расчёте на одну тонну ЭФК. На сегодняшний день в России складировано по различным оценкам около 200 млн. тонн фосфогипса, что представляет существенную угрозу для окружающей среды [1]. Однако фосфогипс – продукт, обладающий потенциалом для повторного использования. Также, ФГ является источником редкоземельных металлов (РЗМ), широко применяемых в различных отраслях промышленности, что представляет существенный интерес для их целенаправленного извлечения.

В ходе работы были рассмотрены особенности извлечения редкоземельных металлов из отвального фосфогипса производства АО «Воскресенские минеральные удобрения». Исследованы химический и фазовый состав, текстурные и дисперсные характеристики фосфогипса. Установлены зависимости степени извлечения редкоземельных металлов от концентрации выщелачивающего агента, температуры и продолжительности выщелачивания. Проведено сорбционное извлечение РЗМ с помощью макропористого сульфокатионита (рис.1). Сформулированы рекомендации по переработке техногенно-опасного отвального фосфогипса (с попутным выделением редкоземельных металлов) в сырьё для стройматериалов или его конверсии.

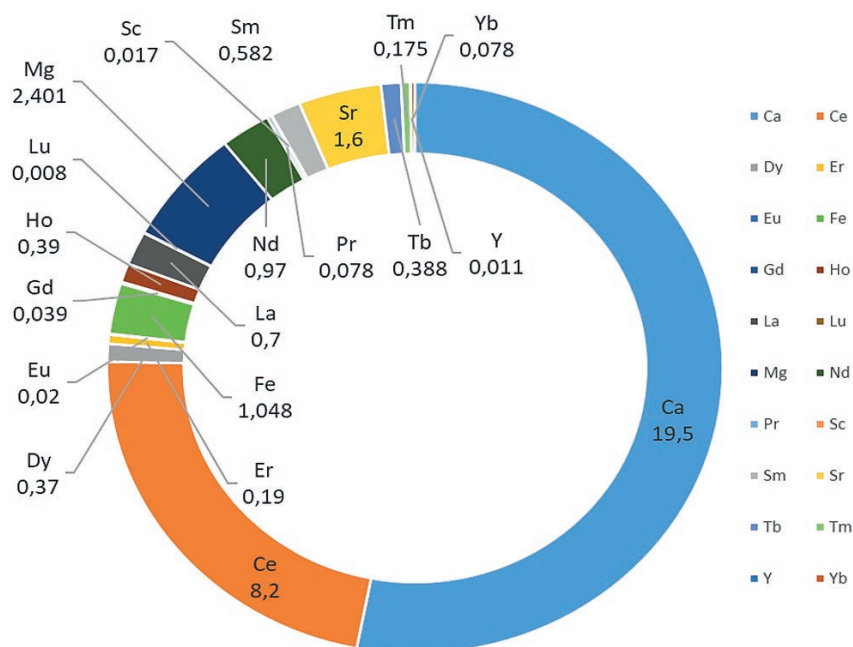


Рис. 1. Результаты выделения РЗМ из маточного раствора сорбционным методом, мг/г

[1] Прудникова Е., Грубина П., Савин И., Рогова О., Горлов А., Чинилин А. Пространственное моделирование пыления отвала фосфогипса на примере Балаковского филиала АО; Экология и промышленность России. 2022.

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ DFT ПРОЦЕССА АТОМНО-СЛОЕВОГО ТРАВЛЕНИЯ ОКСИДА ЦИНКА АЦЕТИЛАЦЕТОНОМ

Дамыров У.М.¹, Сулейманов С.И.², Гаджимурадов С.Г.¹,
Абдулагатов И.М.¹, Абдулагатов А.И.¹

¹ Дагестанский государственный университет, Россия, Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а.

² Институт физики ДФИЦ РАН, Россия, Махачкала, ул. М. Ярагского, 94.
umahan.damurov@gmail.com

Атомно-слоевое осаждение (АСТ) процесс контролируемого травления из газовой фазы материалов за счет термодинамически выгодных самоограничивающихся поверхностных реакций. В работе теоретически исследуется возможность атомно-слоевого травления оксида цинка (ZnO) за счет комплексообразования газофазного ацетилацетоната ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$, Насас). Предполагается, что процесс травления будет протекать за счет формирования металлоорганических комплексов $\text{Zn}(\text{асас})_2$. Расчеты проводили методом DFT в ORCA 6.0.1 [1]. Использован функционал PBE с базисом def2-SVP [2] и дисперсионной коррекцией D3(BJ) [3]. Для моделирования протяжённой системы применён гибридный квантово-механический/молекулярно-механический (QM/MM) подход, где взаимодействие между регионами описано в рамках модели IONIC-CRYSTAL-QMMM.

На рис. 1 представлена энергетическая диаграмма процесса атомно-слоевого травления оксида цинка с ОН-группами на поверхности.

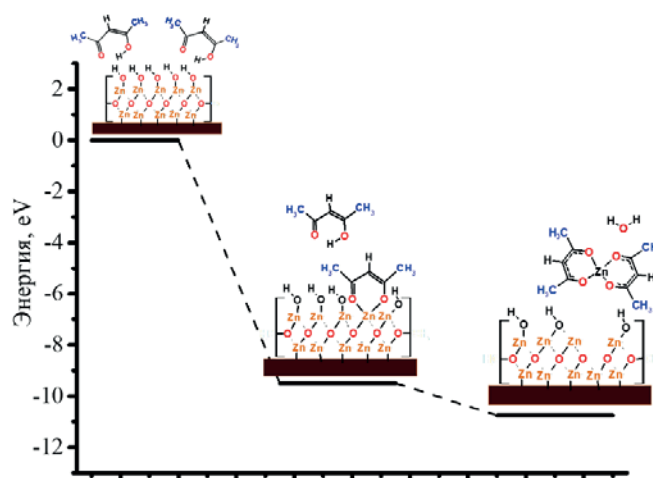


Рис. 1. Энергетическая диаграмма реакции ацетилацетона с гидроксированной поверхностью ZnO

На первом этапе наблюдается адсорбция енольной формы ацетилацетона. Далее происходит стадия депротонирования, сопровождающаяся образованием промежуточного комплекса и молекулы воды. Завершающим этапом является десорбция комплекса ацетилацетона цинка с поверхности оксида цинка. На всех этапах процесс является термодинамически выгодным.

[1] Neese F. Software update: The ORCA program system – Version 5.0 – Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, 2022, 12(5).

[2] Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn – Phys. Chem. Chem. Phys., 2005, 7, 3297-3305.

[3] Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory – J. Comput. Chem., 2011, 32(7), 1456-1465.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ, РАСТВОРИМОСТЬ И ЭКСТРАКТИВНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СОЛИ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ СУЛЬФАТ АММОНИЯ – ВОДА – ДИПРОПИЛАМИН В ИНТЕРВАЛЕ 10-60°C

Данилина В.В., Шепс Ю.А., Черкасов Д.Г.

ФГБОУ ВО «СГУ им. Н.Г. Чернышевского», Институт химии, Саратов, Россия
danilinaa-3@mail.ru

Алифатические амины широко используются в различных отраслях промышленности. Новой областью применения низкомолекулярных аминов является их использование в качестве антирастворителей в процессе экстрактивной кристаллизации солей из их водных растворов. Метод экстрактивной кристаллизации является экологически чистым и энергоэффективным по сравнению с традиционным методом выпаривания растворов. Цель исследования заключалась в оценке возможности применения сульфата аммония для высаливания дипропиламина из его водных растворов и нахождение оптимальных условий экстрактивной кристаллизации этой соли на основе политермического изучения фазовых равновесий в тройной системе сульфат аммония – вода – дипропиламин.

Визуально-политермическим методом изучены фазовые равновесия в смесях компонентов по девяти сечениям треугольника состава изученной тройной системы в интервале от 10.0 до 60.0°C. Установлено, что в смесях компонентов осуществляются фазовые состояния: насыщенные и гомогенные растворы, монотектика, расслоение. Построены изотермические фазовые диаграммы при шести температурах. Впервые обнаружено всаливающее–высаливающее действие сульфата аммония на водно-аминные смеси. Очевидно, всаливание возникает вследствие гидролиза сульфата аммония и протонирования амина с образованием хорошо растворимой в воде соли дипропиламмония.

Анализ изотермических фазовых диаграмм позволил графически определить составы равновесных жидких фаз монотектического состояния. Для оценки эффективности высаливания дипропиламина сульфатом аммония нами определена зависимость коэффициента распределения амина между этими фазами от температуры. Установлено, что органическая фаза значительно обогащена амином (89-96 мас.%) при всех температурах. Содержание дипропиламина в водной фазе относительно велико из-за эффекта его всаливания и достигает при 20°C максимальной величины 12.6 мас.% при минимальном значении коэффициента распределения амина (7.1).

Проведена оценка эффективности применения дипропиламина в экстрактивной кристаллизации сульфата аммония на основе анализа фазовых диаграмм. Установлено, что для водно-солевого раствора, содержащего 37 мас. % сульфата аммония, его наибольший выход (69%) наблюдается при 30°C и содержании амина 90 мас.%. Расчеты выхода соли были подтверждены экспериментально гравиметрическим методом с хорошим согласованием данных.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ДОНОРА В СОСТАВЕ ГЛУБОКОГО ЭВТЕКТИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА ЭКСТРАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ТРИБУТИЛФОСФАТА

Еремченко А.Е., Милевский Н.А., Милевская А.В., Заходяева Ю.А.

*Лаборатория теоретических основ химической технологии ИОНХ РАН
arterema19042003@gmail.com*

Жидкость-жидкостная экстракция — один из важнейших этапов гидрометаллургического процесса. Актуальной проблемой является летучесть и пожароопасность наиболее часто используемых для экстракции органических растворителей, таких как керосин или толуол. Отличной заменой могут послужить глубокие эвтектические растворители, которые лишены вышеперечисленных недостатков. Данные жидкости состоят из двух (или более) компонентов: донора и акцептора водородной связи. Благодаря широкому ряду подходящих компонентов для синтеза открывается возможность влиять на экстракционную способность, заменяя один из компонентов. Наиболее частым подходом является замена экстрагирующего компонента в составе эвтектического растворителя. В данной работе проведено исследование влияния природы донорного компонента на экстракционную способность глубокого эвтектического растворителя на основе трибутилфосфата. В качестве донорных компонентов были выбраны фенол, тимол, ионол, 4-*трет*-бутилфенол и ментол. В качестве металла для экстракции был выбран цирконий, так как данный металл применяется во многих сферах: от ядерной энергетики до медицины. Следовательно, есть потребность в его переработке и поиску более совершенных методов экстракции. Для пяти различных глубоких эвтектических растворителей были построены зависимости степени извлечения циркония от времени контакта органической и водной фаз, исходной концентрации соляной кислоты, исходной концентрации H^+ , исходной концентрации Cl^- , концентрации трибутилфосфата и объёмного соотношения водной и органической фаз. По экспериментальным данным сделан вывод о характере влияния структуры донорного компонента глубокого эвтектического растворителя на экстракцию циркония. Чем лучше связывание донорного компонента с трибутилфосфатом, тем хуже экстракционная способность полученного глубокого эвтектического растворителя.

ПОЛИТЕРМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ И РАСТВОРИМОСТИ КОМПОНЕНТОВ В ТРОЙНОЙ ЭКСТРАКЦИОННОЙ СИСТЕМЕ ВОДА – БУТАНОЛ-1 – ТРИЭТИЛАМИН

Зубарев К.Е., Цесаренкова В.М., Черкасов Д.Г.

ФГБОУ ВО «СГУ им. Н.Г. Чернышевского», Институт химии, Саратов, Россия
zubarevk4@mail.ru

Современные темпы развития промышленности, сельского хозяйства и строительства вызывают стремительный рост водопотребления. В прошедшие несколько десятилетий во многих странах мира резко обострился дефицит пресной воды, прежде всего из-за антропогенных трансформаций речного стока. Основной проблемой опреснения морской воды являются отходы ее производства, называемые «рассолом». Он имеет очень высокую соленость, сбрасываются в морскую среду, что приводит к разрушению экосистемы. Одним из перспективных методов опреснения морской воды без появления жидких отходов является экстракция растворителем с изменением температуры (TSSE) от английского Temperature Swing Solvent Extraction.

Настоящее исследование посвящено изучению растворимости компонентов тройной системы вода – бутанол-1 – триэтиламин с целью последующей оценки эффективности использования смесей триэтиламина и бутанола-1 в процессе экстракционного извлечения воды при изменении температуры.

Визуально-политермическим методом были изучены фазовые равновесия в смесях, составы которых изменялись по семи сечениям треугольника состава тройной системы вода – триэтиламин – бутанол-1 в интервале 5-90°C. В смесях компонентов обнаружены два фазовых состояния – расслоение и гомогенные растворы. Найдена зависимость состава критического раствора от температуры в интервале 10.0-18.3°C. На основе полученных политермических данных построены изотермические фазовые диаграммы при пяти температурах, которые позволили проследить за топологической трансформацией поля двух жидких фаз с изменением температуры. Установлено, что при 18.3-90.0°C на фазовой диаграмме существует поле расслоения, простирающееся от стороны треугольника состава вода – триэтиламин до стороны вода – бутанол-1. Ниже 18.3°C поле двух жидких фаз примыкает к стороне концентрационного треугольника вода – триэтиламин. С понижением температуры взаимная растворимость компонентов возрастает и площадь поля двух жидких фаз уменьшается.

Установлено, что изученная тройная система является перспективной для проведения процесса экстракции воды растворителем при изменении температуры. Наилучшие результаты для экстракционного извлечения воды показали смеси, содержащие до 20 мас.% бутанола-1 в смеси с триэтиламином, в которых растворимость воды меняется наиболее значительно при изменении температуры.

К ВОПРОСУ О ПЕРЕРАБОТКЕ ОТВАЛЬНЫХ ВАНАДИЕВЫХ ШЛАМОВ ИЗВЕСТКОВО- СЕРНОКИСЛОТНОГО ПРОИЗВОДСТВА V_2O_5

Кашеков Д.Ю., Гончаров К.В., Олюнина Т.В., Садыхов Г.Б.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии
и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук
deniskashekov@mail.ru*

При переработке конвертерных ванадиевых шлаков по известково-сернокислотной технологии на предприятии «ЕВРАЗ Ванадий-Тула» ежегодно образуется около 100 тыс. т отвальных ванадиевых шламов, содержащих 2-5,5% V_2O_5 [1].

Ранее в ИМЕТ РАН проводились исследования по разработке технологии утилизации отвальных ванадиевых шламов [2,3]. Было показано, что в шламах около 40% ванадия находится в кислоторастворимой форме, а остальная часть – в недоокисленных ванадийсодержащих фазах - шпинелиде. Для доизвлечения ванадия из этих фаз необходимо применение окислительного обжига с предварительным отделением гипса для предотвращения его разложения. Отделение гипса проводили дешламацией исходного шлама с выделением легкой гипсовой фракции и тяжелой шпинелидной фракции. Установлено, что выход легкой гипсовой фракции составил 84,7%, в которую перешло 77,5% V_2O_5 от исходного шлама. Несмотря на то, что в тяжелая фракция состоит в основном из шпинелидной части, основная часть ванадия переходит в легкую фракцию. Таким образом, необходимо применение других методов отделения гипса. Исследования в данном направлении продолжаются.

[1] Мизин В.Г., Рабинович Е.М., Сирина Т.П., ДробOSH В.Г., Рабинович М.Е., Красненко Т.И. / Комплексная переработка ванадиевого сырья. - Екатеринбург: Российская академия наук. Уральское отделение, 2005 – 415 с

[2] Садыхов Г.Б., Гончаров К.В., Олюнина Т.В., Кашеков Д.Ю. Исследование отвального шлама производства V_2O_5 по известково-сернокислотной технологии как техногенного сырья для извлечения ванадия. // Металлы, №5, 2019, 38-49 стр.

[3] Садыхов Г.Б., Гончаров К.В., Олюнина Т.В., Кашеков Д.Ю. Особенности процессов извлечения ванадия из отвального шлама известково-сернокислотной технологии переработки конвертерных шлаков. // Металлы, №4, 2020, 3-11 стр.

РАЗДЕЛЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННОЙ СМЕСИ ПРОДУКТОВ ФТОРИРОВАНИЯ ДЕКАЛИНА ИЛИ НАФТАЛИНА. ЦИС- И ТРАНС-ИЗОМЕРЫ ПЕРФТОРДЕКАЛИНА

Кисель А.В., Лупачев Е.В., Полковниченко А.В., Квашнин С.Я., Вошкин А.А.

*Лаборатория теоретических основ химической технологии ИОНХ РАН
kisel.al@mail.ru*

Перфтордекалин (ПФД) широко используется в медицине и различных областях химии. Промышленно получаемые фракции ПФД представляют собой смеси цис- и транс-изомеров ПФД с соотношением, близким к эквимолярному. Оба изомера биологически и химически инертны и имеют похожие свойства. Однако, для специфических задач может требоваться применение конкретного изомера ПФД [1,2]. В то же время в литературе отсутствуют работы, посвященные промышленному разделению смесей ПФД на отдельные изомеры. В настоящей работе исследованы кристаллизационное и ректификационное разделение смесей цис-ПФД и транс-ПФД с целью разработать эффективный комбинированный метод разделения.

Ранее было определено, что система цис-ПФД – транс-ПФД характеризуется наличием эвтектики при концентрации транс-ПФД 25.43% масс. [3]. Это накладывает термодинамическое ограничение на кристаллизационное разделение смеси изомеров на чистые компоненты. Однако, эксперименты по объемной кристаллизации показали, что кристаллизационный метод разделения эффективен для разделения смесей цис-ПФД – транс-ПФД в области соотношений изомеров между чистым транс-ПФД и точкой эвтектики, позволяя выделять транс-ПФД 99.8% масс.

Разделение цис-ПФД и транс-ПФД методом ректификации характеризуется низким коэффициентом разделения. При этом, эксперименты по ректификации показали, что данный метод применим для преодоления эвтектики и разделения в области между чистым цис-ПФД и эвтектикой. Ректификационное разделение позволяет получать фракции цис-ПФД 99.6% масс и фракции, обогащенные транс-ПФД, которые далее могут быть направлены на кристаллизацию.

Таким образом комбинированный метод кристаллизации и ректификации позволяет получать цис-ПФД и транс-ПФД чистотой 99.6% масс. и 99.8% масс. соответственно.

**Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института общей и неорганической химии им. Курнакова РАН.
Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН**

[1] Kim S. et al. Method for screening solvent for extracting polyvinyl chloride, method for recycling waste, recycled polyvinyl chloride, and composition. Pat. WO2023033605A1 KR. 2023.

[2] Xu, H., Ronson, et al. A pseudo-cubic metal–organic cage with conformationally switchable faces for dynamically adaptive guest encapsulation // Nat. Chem. 2025. <https://doi.org/10.1038/s41557-024-01708-5>

[3] Polkovnichenko, A.V. et al. Separation of an Industrial Mixture of Decalin or Naphthalene Fluorination Products. Physicochemical Foundations of Crystallization of Binary Mixtures of cis- and trans-Perfluorodecalin and Perfluorobutylcyclohexane. Theor. Found. Chem. Eng. 2023. Vol. 57. №6. pp. 1268–1275. <https://doi.org/10.1134/S0040579523060179>

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ, ВЫСАЛИВАНИЕ АМИНА И ЭКСТРАКТИВНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СОЛИ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ ХЛОРИД ЛИТИЯ – ВОДА – ТРИЭТИЛАМИН

Климова Я.С., Данилина В.В., Черкасов Д.Г., Ильин К.К.

ФГБОУ ВО «СГУ им. Н.Г. Чернышевского», Институт химии, Саратов, Россия
yanaklimova2001@vk.com

Одним из перспективных способов получения чистых солей является экстрактивная кристаллизация. Органический растворитель добавляют в водный раствор соли, что приводит к снижению ее растворимости и выпадению в осадок. Актуальность данного способа получения солей заключается в его меньшей энергозатратности по сравнению с традиционным упариванием растворов и в отсутствии сложного аппаратного оформления.

Настоящее исследование посвящено изучению растворимости компонентов тройной системы хлорид лития – вода – триэтиламин (ТЭА) с целью выяснения возможности выделения амина из водных растворов хлоридом лития и экстрактивной кристаллизации соли. Температуры фазовых переходов определялись визуально-поли-термическим методом в интервале 20-90°C. В указанном интервале двойная система вода – ТЭА расслаивается (НКТР = 18.3°C), а соль представляет собой моногидрат хлорида лития ($\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$). Составы смесей изменялись по десяти сечениям концентрационного треугольника. В смесях компонентов осуществляются следующие фазовые состояния: насыщенные и гомогенные растворы, монотектика, расслоение. Политермические данные позволили построить изотермические фазовые диаграммы при 20.0, 50.0 и 90.0°C и выявить их топологическую трансформацию с температурой. На изотермах при всех температурах существует монотектический треугольник (твердая фаза – $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$) с примыкающими полями кристаллизации моногидрата соли и расслоения, присутствует треугольник перитектического равновесия жидкой фазы и двух твердых фаз (LiCl и $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$). К перитектическому треугольнику примыкают поля кристаллизации соли и её моногидрата.

Для выявления эффекта высаливания ТЭА из водных растворов $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ определили зависимость коэффициента распределения K_p амина между жидкими фазами монотектики от температуры. Высокие значения K_p (более 900) при любых температурах подтверждают эффективность кристаллогидрата соли как высаливателя ТЭА.

Проведена оценка эффективности применения ТЭА в экстрактивной кристаллизации $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Максимальный выход кристаллогидрата соли (39.6%) наблюдается при 70 мас.% ТЭА и 20°C. Высокое содержание триэтиламина в органической фазе (93.2 мас.%) благоприятно для его регенерации. Для оценки степени очистки полученного $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ был проведен рентгенофлуоресцентный анализ. Он показал снижение примесей соединений брома, йода и ряда других элементов после экстрактивной кристаллизации.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-79-00095,
<https://rscf.ru/project/24-79-00095/>

ЭТЕРИФИКАЦИЯ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И 2,2,3,3,4,4,4-ГЕПТАФТОР-1-БУТАНОЛА В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОТНОГО КАТАЛИЗАТОРА

Ковалева Е.И., Лупачев Е.В., Полковниченко А.В.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия, Москва
evg.kowalewa2012@yandex.ru*

Объектом исследования в настоящей работе является процесс получения 2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутилацетата (ГФБА). Сам ГФБА используется в производстве неводного электролита, сульфата этиллития, олигомеров, поглощающих ультрафиолетовое излучение, и др. Классическим методом получения сложных эфиров является этерификация, в нашем случае реакция уксусной кислоты (УК) и 2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутанола (ГФБол) в присутствии кислотного катализатора. Целью настоящей работы является исследование химического равновесия и кинетики реакции этерификации УК и ГФБол в присутствии кислотного катализатора, ранее не изученной в научной литературе.

Константу равновесия (K_{eq}) реакции этерификации УК и ГФБол определяли продолжительным термостатированием образцов для исходного мольного соотношения реагентов $УК/ГФБол = 9/1$ и $c_{H^+} = 0,02$ мол. д. В качестве катализатора использовалась серная кислота. Установлено, что в диапазоне температур от 30 до 80 °С процесс имеет эндотермический тепловой эффект, на что указывает увеличение K_{eq} с ростом температуры. По уравнению Вант-Гоффа рассчитаны значения энтальпии и энтропии реакции в рассматриваемых условиях.

Кинетика этерификации УК и ГФБол соответствует реакции второго порядка, что подтверждает адекватное описание эксперимента моделью. На основании полученных данных для диапазона температур от 40 до 90 °С рассчитаны константы скорости реакции этерификации при мольном исходном соотношении реагентов $УК/ГФБол = 9/1$ и $c_{H^+} = 0,02$ мол. д. Для указанных условий определены параметры уравнения Аррениуса: энергия активации и предэкспоненциальный множитель.

**Работа выполнена при финансовой поддержке гранта № 23-79-01164.
Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.**

РАЗДЕЛЕНИЕ ПАРЫ Ni/Cu МЕТОДОМ ЖИДКИХ ПСЕВДОМЕМБРАН С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЛУБОКОГО ЭВТЕКТИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ Д2ЭГФК/МЕНТОЛ

Лобович Д.В., Милевский Н.А., Заходяева Ю.А.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
ldv@igic.ras.ru*

Медь и никель широко применяются в производстве аккумуляторов, магнитов, износостойких сплавов, катализаторов и других продуктов благодаря своим уникальным свойствам, таким как высокая электропроводность, температура плавления и способность образовывать сплавы с другими элементами. Основные источники меди и никеля – сульфидные, латеритные и медно-никелевые руды. Схожесть физико-химических свойств данных металлов препятствует их эффективному разделению. Традиционные методы, такие как осаждение и кристаллизация, недостаточно эффективны, поэтому предпочтение отдается гидрометаллургическому методу, однако данная технология часто сталкивается с проблемой разделения меди, никеля и примесей (кобальт, железо, алюминий). Современные разработки в области экстрагентов, такие как глубокие эвтектические растворители, позволяют повысить селективность и экологичность процессов, однако традиционная жидкостная экстракция требует больших объемов растворителей, что ограничивает ее применение. Несмотря на перспективность глубоких эвтектических растворителей, их промышленное применение ограничено сложностями масштабирования из-за больших объемов использованных дорогостоящих экстрагентов. Инновационный метод масштабирования экстракционных технологий, известный, как многостадийная трехфазная экстракция или метод жидких псевдомембран позволяют снизить затраты и объемы используемых реагентов [1].

В данной работе предложена многостадийная трехфазная экстракция как метода эффективного применения глубоких эвтектических растворителей в процессах разделения пары Cu/Ni из модельного раствора выщелачивания руды. Метод реализован на серийном экстракционном оборудовании, которое представляет собой каскад смесителей-отстойников, где жидкая мембрана – глубокий эвтектический растворитель Д2ЭГФК/ментол циркулирует между блоками экстракции, где при pH=5 селективно извлекается медь(II), и реэкстракции 2 моль/л H₂SO₄, обеспечивая эффективное разделение металлов и концентрирование меди(II) в фазе реэкстракта. Этот подход позволяет снизить затраты экстрагента, повысить селективность и минимизировать экологическую нагрузку, что делает его перспективным для гидрометаллургической промышленности.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования России (грант № 075-15-2024-534). Исследование выполнено на оборудовании ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

[1] Kostanyan A.E., Lobovich D.V., Zakhodyaeva Y.A., Tsivadze A.Y., Voshkin A.A., Multistage three-phase extraction as a tool for application of deep eutectic solvents in non-ferrous metals separation processes//Chemical Engineering Research and Design, 2025, Vol. 214, P. 339-350.

ВЛИЯНИЕ ДОНОРОВ И АКЦЕПТОРОВ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ НА ЭКСТРАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ Fe(III)

Милевская А.В., Милевский Н.А., Заходяева Ю.А.

*Лаборатория теоретических основ химической технологии ИОНХ РАН
ak@igic.ras.ru*

Гидрофобные эвтектические растворители представляют собой относительно новое поколение экстрагентов, представляющих собой смесь двух или более компонентов (донора и акцептора водородной связи), образующих между собой водородную связь [1]. Они нашли свое применение в области добычи ценных металлов, переработки металлосодержащих отходов, очистки воды от неорганических загрязнителей и т.д.

Основным преимуществом гидрофобных эвтектических растворителей является широкий ряд компонентов, используемых для их приготовления, благодаря чему возникает возможность «настраивать» их физико-химические свойства под определённые задачи. Однако ограничивающим фактором использования гидрофобных эвтектических растворителей является зачастую их низкая эффективность, что в первую очередь обусловлено водородными связями и Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями, образованными между компонентами экстрагента [2]. В связи с этим возникает необходимость детального исследования механизма влияния природы компонентов на экстракционные свойства гидрофобных эвтектических растворителей.

Целью данной работы было установление влияния доноров и акцепторов водородной связи в гидрофобных эвтектических растворителях на их экстракционные свойства. Для этого была изучена экстракционная способность десяти гидрофобных эвтектических растворителей на основе алифатических спиртов (1-октанол, 1-додеканол) по отношению к ионам Fe(III). Железо было выбрано в качестве модельного объекта в связи с его распространенностью в сложно разделяемых смесях. В качестве второго компонента в эвтектических растворителях были выбраны: камфора, 2'-гидроксипропиофенон, ментол, 1-октановая кислота и тимол.

Образование гидрофобных эвтектических растворителей было подтверждено с помощью ИК-Фурье-спектроскопии и фазовых диаграмм твердое тело-жидкость. Были исследованы основные закономерности межфазного распределения ионов Fe(III) и механизм экстракции. Было подтверждено, что алифатический спирт в составе гидрофобного эвтектического растворителя может играть роль как донора, так и акцептора водородных связей, что, в свою очередь, влияет на его экстракционные свойства. Кроме того, было установлено, что существует корреляция между эффективностью алифатического спирта в составе гидрофобных эвтектических растворителей и энергии межмолекулярного взаимодействия между компонентами эвтектического растворителя.

[1] Van Osch D.J.G.P., Zubeir L.F., Van Den Bruinhorst A., Rocha M.A.A., Kroon M.C. Hydrophobic Deep Eutectic Solvents as Water-Immiscible Extractants. *Green Chem.* 2015. V. 17. P. 4518–4521.

[2] Milevskii N.A., Zinov'eva I.V., Kozhevnikova A.V., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A. Sm/Co Magnetic Materials: A Recycling Strategy Using Modifiable Hydrophobic Deep Eutectic Solvents Based on Trioctylphosphine Oxide. *IJMS* 2023. V. 24. P. 14032.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГЛУБОКОГО ЭВТЕКТИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ ДОДЕКАНОВАЯ КИСЛОТА: МЕНТОЛ В КАЧЕСТВЕ РАЗБАВИТЕЛЯ ДЛЯ НЕПРЕРЫВНОГО ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ Fe И Ti

Милевский Н.А., Лобович Д.В., Милевская А.В., Заходяева Ю.А.

*Лаборатория новых антибактериальных соединений ИОНХ РАН
mna@igic.ras.ru*

Гидрофобные глубокие эвтектические растворители (HDES) уже показали себя как эффективные экстрагенты для извлечения ионов металлов из водных систем. В этом исследовании предлагается использовать HDES, состоящий из додекановой кислоты и ментола, в качестве разбавителя для трибутилфосфата (TBP), который является известным экстрагентом. Результаты, полученные в ходе работы, демонстрируют, что разработанная экстракционная система остается стабильной в широком диапазоне концентраций TBP и обладает превосходными физическими свойствами, что делает ее пригодной для использования на экстракционном оборудовании. При изучении извлечения ионов железа и титана из водных растворов были выявлены ключевые зависимости эффективности экстракции от уровня кислотности, объемного соотношения, начальных концентраций металлов, а также определены условия для реэкстракции. Эффективность экстрагента осталась неизменной после десяти циклов экстракции и повторной экстракции, в том числе для ионов титана, извлекаемых из 10 моль/л раствора соляной кислоты, что подтверждает химическую стабильность предлагаемой экстракционной системы. На лабораторном экстракционном оборудовании, каскаде экстракторов типа смеситель-отстойник, был успешно реализован непрерывный процесс разделения железа и титана с использованием техники жидких псевдомембран. Достигнута эффективность извлечения металлов более 95% от теоретического максимума. Эти результаты показывают, что HDES имеют значительный потенциал для использования в качестве нелетучих, негорючих и возобновляемых растворителей в процессах экстракции металлов.

**Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда No 23-79-10275,
<https://rscf.ru/project/20-13-00387/>.**

ТЕХНОЛОГИЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ ЩЕЛОЧНОСТИ МЕТОДОМ МЕМБРАННОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОКСИДА БЕРИЛЛИЯ

Панова М.Д., Меньшиков В.В., Солнцева Е.Б., Тарасова Н.С., Санин В.В.

АО «Гиредмет», Москва
MDPanova@rosatom.ru

Гидроксид бериллия является исходным соединением для производства бериллиевой продукции — оксида и фторида бериллия, металлического бериллия, медно-бериллиевой лигатуры. Качество получаемого гидроксида бериллия определяет характеристики всех последующих производимых из него продуктов, применяемых в ядерной и ракетно-космической технике, а также других высокотехнологических и наукоёмких областях промышленности, в частности изделиях двойного назначения.

Согласно ранее проведенным исследованиям, степень извлечения бериллия в гидроксид в результате гидролитического разложения бериллата натрия зависит от мольного соотношения $\text{Na}_2\text{O}:\text{BeO}$ (каустического модуля, К) [1]. На стадию мембранного электролиза поступает щелочной раствор бериллата натрия, содержащий 220 – 250 г/л NaOH и ≈ 20 г/л Na_2BeO_2 при мольном отношении $\text{Na}_2\text{O}:\text{BeO} \approx 14$. В этих условиях степень извлечения бериллия в гидроксид в процессе гидролиза раствора при кипячении близка к нулю, что обусловлено существованием в растворе устойчивого моноатомного бериллатного иона BeO_2^{2-} . При значениях каустического модуля, стремящегося к единице, степень извлечения бериллия в гидроксид стремится к 100% [1]. Поэтому необходимо снизить содержание гидроксида натрия в растворе бериллата натрия при условии незначительных изменений концентрации последнего.

Эта задача решается методом мембранного электролиза с катионообменной мембраной [2]. Применение этого метода также решает многие проблемы, связанные с необходимостью регенерации щёлочи. При наложении внешнего электрического поля катионы натрия мигрируют через селективную катионообменную мембрану из анодной камеры (камеры разложения щёлочи) в катодную камеру (камеру концентрирования), где соединяются с гидроксил-ионами с образованием NaOH. При достижении каустического модуля близкого к единице, электролиз останавливают. Анолит направляют на стадию гидролиза с целью получения бета-кристаллического $\text{Be}(\text{OH})_2$, а католит, содержащий 160 – 190 г/л NaOH, направляют на концентрирование для последующего возвращения в голову процесса, тем самым замыкая технологический цикл по воде и щелочи.

Мембранная технология регулирования щелочности не предполагает использования дополнительных химических реагентов, что определяет её высокое экологический и экономический потенциал. Выделяющийся в процессе электролиза кислород предлагается использовать на этапе технологической очистки продуктивных растворов выщелачивания бериллиевых концентратов при подготовке операции электродиализного разложения щелочи; выделяющийся водород может найти своё применение в качестве носителя энергии, чьим преимуществом также является экологическая безопасность.

В настоящей работе были проведены исследования на реальных технологических растворах, в результате которых предложен способ электродиализного разложения щелочи в инновационной технологии производства гидроксида бериллия.

[1] Матясова В.Е. Гидролиз бериллата натрия в технологии получения гидроксида бериллия/ Матясова В.Е., Николаевский В.Б., Алекберов З.М. // Журнал «Атомная энергия», том 121, вып.3, сентябрь 2016, с. 149-152.

[2] Мазанко А.Ф., Камарьян Г.М., Ромашин О.П. Промышленный мембранный электролиз/М.: Химия, 1989, 240 с.

ХАЛЬКОНИЕВЫЕ И ГАЛОНИЕВЫЕ СОЛИ КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ ОРГАНОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ РЕАКЦИЙ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЙ АКТИВАЦИИ КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ

Путнин И.О., Болотин Д.С.

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии
Санкт-Петербург, Россия
ivan.putnin@spbu.ru

Реакции электрофильной активации карбонильной группы являются одними из наиболее распространённых в современном органическом синтезе. К таким процессам относится и реакция конденсации Шиффа, которая применяется для получения гетероциклических соединений с полезными свойствами, таких как пиридины, хинолины и их производные.

В данной работе на примере реакции конденсации Шиффа с участием 4метилбензальдегида и анилина и при катализе теллурофениевой (**Cat1**^{OTf}) и иодолиевой (**Cat2**^{OTf}) солями, было обнаружено, что **Cat1**^{OTf} ускоряет реакцию за счёт снижения энтальпии активации реакции $\Delta H^\ddagger$, тогда как в случае с **Cat2**^{OTf} каталитический эффект достигается путём снижения энтропии активации реакции $\Delta S^\ddagger$ в сторону более отрицательных значений, что не типично для процессов электрофильной активации. Такие различия в поведении параметров активации реакции при катализе **Cat1**^{OTf} и **Cat2**^{OTf} указывают на возможность построения двух неодинаковых переходных состояний реакции с участием данных соединений (рис. 1). Полученные результаты позволяют по-новому взглянуть на механизм реакций электрофильной активации, а также могут помочь в подборе оптимальных условий для проведения данных реакций с участием халькогониевых и галогенидов солей.

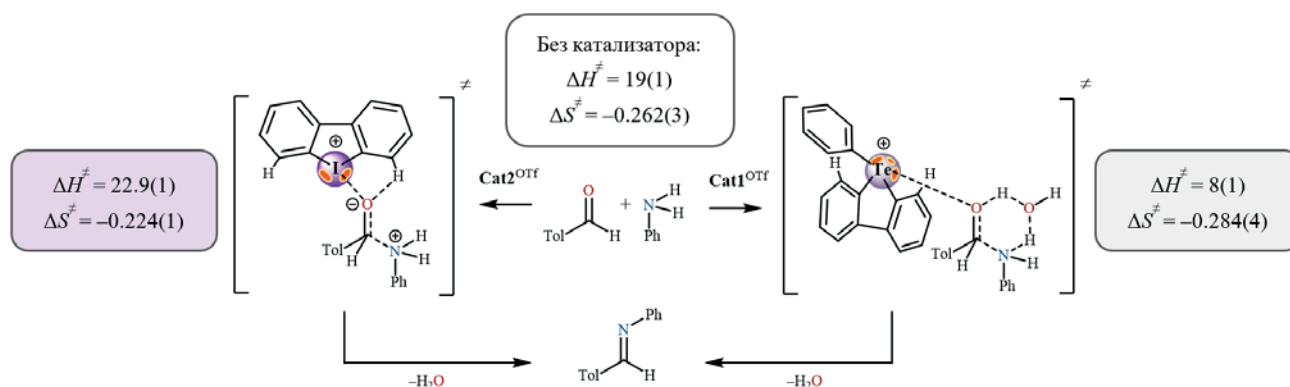


Рис. 1. Предполагаемые механизмы модельной реакции при катализе **Cat1**^{OTf} и **Cat2**^{OTf}.

Размерности $\Delta H^\ddagger$ и $\Delta S^\ddagger$: [кДж моль⁻¹] и [кДж моль⁻¹ K⁻¹], соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 23-73-10003) и СПбГУ (проект № 103965378) с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества».

ЭКСТРАКЦИЯ Pr(III), Nd(III), Tb(III), Dy(III) И Yb(III) ИЗ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ ГЛУБОКИМ ЭВТЕКТИЧЕСКИМ РАСТВОРИТЕЛЕМ ДИ(2,4,4-ТРИМЕТИЛПЕНТИЛ)ФОСФИНОВАЯ КИСЛОТА/ФЕНОЛ

Яковлева С.А.^{1,2}, Чикинёва Т.Ю.¹, Зиновьева И.В.¹, Заходяева Ю.А.¹.

¹Институт общей и неорганической химии

им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия

²Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

yakovleva.sofya.2014@gmail.com

Редкоземельные элементы (РЗЭ) являются важными составляющими в производстве постоянных магнитов, широко используемых в электронике, энергетике и медицине [1]. При этом, постоянное расширение областей их применения приводит к увеличению спроса на лантаноиды высокой чистоты. Одним из этапов их получения является экстракция из кислых растворов и для оптимизации этого процесса продолжается активная разработка новых экстрагентов.

Глубокие эвтектические растворители (DES) являются новым классом экстрагентов, перспективных для применения в экстракции редкоземельных элементов, благодаря их низкой вязкости, стабильности, дешевизне, простоте синтеза и возможности варьировать параметры экстракции за счет подбора состава экстрагента [2]. В данной работе в качестве экстрагента был выбран глубокий эвтектический растворитель на основе ди(2,4,4-триметилпентил)фосфиновой кислоты (ДТППФК) и фенола. Выбор органической кислоты в качестве компонента DES обоснован её способностью образовывать стабильные комплексы с РЗЭ в классической экстракции, фенол в свою очередь предотвращает выпадение гидроксидов РЗЭ.

В ходе проведенной работы выявлены закономерности экстракции трехвалентных редкоземельных элементов (Pr, Nd, Tb, Dy, Yb) с применением гидрофобного глубокого эвтектического растворителя на основе ДТППФК и фенола в соотношении 1:3 при варьировании ключевых условий проведения процесса: pH среды, концентрации высаливающего агента, соотношения фаз, концентрации компонентов в экстрагенте и т.д. Установлено, что экстракция протекает по катионообменному механизму. Степени извлечения ионов РЗЭ возрастают с увеличением атомной массы элемента и достигают 92,9% для Yb. Была изучена реэкстракция металлов из органической фазы растворами минеральных кислот, наибольшая степень извлечения достигнута при использовании 0,5 М раствора соляной кислоты. Было установлено, что DES ДТППФК/фенол является стабильным в ходе многократных циклов экстракции-реэкстракции.

Полученные данные представляют практическую ценность для разработки экологически и экономически эффективных технологий гидрометаллургической переработки отработанных NdFeB-магнитов. Предложенный подход может быть интегрирован в этапы выделения редкоземельных металлов из растворов выщелачивания, решая задачи ресурсосбережения и рециклинга материалов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-29-00667

[1] Dushyantha N., Batapola N., Ilankoon I.M.S.K., Rohitha S., Premasiri R., Abeysinghe B., Ratnayake N., Dissanayake K. The Story of Rare Earth Elements (REEs): Occurrences, Global Distribution, Genesis, Geology, Mineralogy and Global Production // Ore Geol. Rev. 2020. № 122. P. 103521. doi:10.1016/J.OREGEOREV.2020.103521.

[2] Zinov'eva I.V., Kozhevnikova A.V., Milevskii N.A., Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A. Extraction of Cu(II), Ni(II), and Al(III) with the Deep Eutectic Solvent D2EHPA/Menthol // Theor. Found. of Chem. Eng. 2022. № 56. P. 221. doi:10.1134/S0040579522020178.

СИНТЕЗ 9,'9,10,'10-ТЕТРААМИНОДИАНТРАЦЕНА

Костарева Д.Ю., Кимяшов А.А.

kostareva.2003@list.ru

9,'9,10,'10-тетрааминодиантрацен (ТАДА) является органическим люминофором, обладающим как твердофазной, так и жидкофазной флуоресценцией. Несмотря на то, что, к настоящему времени синтезировано и известно большое количество люминофоров, непрерывно идет поиск новых соединений, которые бы обладали особыми свойствами. Такими свойствами являются термостойкость, светостойкость, определенный цвет люминесценции, растворимость в требуемых растворителях химическая активность, или, наоборот, инертность.

Как правило, органические вещества не имеют способности к твердофазной люминесценции – происходит существенное гашение флуоресценции в твердом состоянии вследствие агрегации. Некоторые заместители, такие как, аминогруппы позволяют это преодолеть [1]

ТАДА применяется в качестве люминесцентного зонда для исследования структур белков, нуклеиновых кислот и их мономеров, а также является флуоресцентным красителем. Кроме того, данное вещество может наряду с 9,10-диаминоантраценом выступать в качестве электронного проводника с помощью механизмов, связанных с нерезонансным туннелированием электронов. [2]

В рамках настоящей работы был проведен синтез ТАДА из антрацена. Синтез осуществлялся в несколько стадий путем нитрования антрацена и образованием промежуточного продукта 9,10-динитроантрацена, с последующим восстановлением до 9,10-диаминоантрацена и его димеризацией с помощью ультрафиолетового облучения.

В результате был получен ТАДА с выходом примерно 45%. Структурное строение полученного соединения было доказано с помощью методов тонкослойной хроматографии и инфракрасной спектроскопии, а также методом ЯМР-анализа.

Таким образом, предлагаемый метод синтеза показал эффективность для получения ТАДА. Наиболее важные его достоинства – отсутствие побочных продуктов синтеза и высокий выход продукта.

[1] Sasaki, Shunsuke; Suzuki, Satoshi; Sameera, W.M.C.; Igawa, Kazunobu; Morokuma, Keiji; Konishi, Gen-ichi . (2016). Highly twisted N,N-dialkylamines as a design strategy to tune simple aromatic hydrocarbons as steric environment-sensitive fluorophores. Journal of the American Chemical Society, (), jacs.6b03749–doi:10.1021/jacs.6b03749

[2] Quinn, Jordan R.; Foss, Frank W.; Venkataraman, Latha; Hybertsen, Mark S.; Breslow, Ronald . (2007). Single-Molecule Junction Conductance through Diaminoacenes. Journal of the American Chemical Society, 129(21), 6714–6715.doi:10.1021/ja0715804

ГИДРОФОБНЫЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ НА ОСНОВЕ ТЕРПЕНОВЫХ СПИРТОВ И КАМФОРЫ: СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

Кудымова С.О.^{1,2}, Милевская А.В.¹, Заходяева Ю.А.²

¹Лаборатория теоретических основ химической технологии ИОНХ РАН, Москва, Россия

²Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова РТУ-МИРЭА, Москва, Россия
sonkud15@gmail.com

Жидкостная экстракция является высокоэффективным методом выделения целевого компонента из смеси с применением селективного растворителя известного как экстрагент. В процессе экстракции ключевую роль играет правильный выбор экстрагента. Эвтектические растворители, состоящие из донора и акцептора водородной связи, обладают рядом преимуществ перед традиционными экстракционными системами на основе органических растворителей. Они легко синтезируются, являются коммерчески доступными, а также негорючими и обладают низкой летучестью [1]. Гидрофобные эвтектические растворители перспективно использовать при экстракции различных ионов металлов, в том числе и ионов Fe(III) [2].

В данной работе были исследованы новые гидрофобные эвтектические растворители на основе терпеновых спиртов (линалоол, гераниол) и камфоры для экстракционного извлечения ионов Fe(III). Терпеновые спирты – это природные соединения, которые являются более экологичными и безопасными нежели токсичные органические растворители. В настоящей работе были изучены физические свойства полученных гидрофобных эвтектических растворителей: вязкость, плотность и показатель преломления. Полученные низкие значения плотности и вязкости указывают на их пригодность для промышленного использования в экстракционных процессах. Также в настоящей работе были исследованы экстракционные свойства гидрофобных эвтектических растворителей. Было изучено влияние на эффективность экстракции следующих параметров: времени контакта фаз, кислотности среды, соотношения компонентов в гидрофобном эвтектическом растворителе, концентрации высаливателя, соотношения водной и органической фаз. Было доказано, что синтезированные гидрофобные эвтектические растворители на основе терпеновых спиртов и камфоры перспективны для извлечения ионов железа из хлоридных растворов.

**Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-10275,
<https://rscf.ru/project/23-79-10275/>**

[1] Van Osch D.J.G.P., Zubeir L.F., Van den Bruinhorst A., Rocha M.A.A., Kroon M.C. Hydrophobic Deep Eutectic Solvents as Water-Immiscible Extractants. *Green Chemistry*. 2015. V. 17. P. 4518–4521.

[2] Milevskii N.A., Zinov'eva I.V., Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A. Separation of Li(I), Co(II), Ni(II), Mn(II), and Fe(III) from Hydrochloric Acid Solution Using a Menthol-Based Hydrophobic Deep Eutectic Solvent. *Hydrometallurgy*. 2022. V. 207. P. 105777.

МЕЖФАЗНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ Fe(III) В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ ТРИОКТИЛАМИН/МЕНТОЛ–ВОДА

[Мартынова А.В.](#)^{1,2}, Зиновьева И.В.¹

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

²РТУ МИРЭА, Москва, Россия

martynova-alina@bk.ru

Современные литий-ионные аккумуляторы и другие электронные устройства содержат большое количество металлов, включая железо, в своих компонентах. Эффективное извлечение и разделение этих элементов играют важную роль в восстановлении ценных ресурсов и снижении экологического вреда, связанного с утилизацией электронных отходов [1]. Глубокие эвтектические растворители (deep eutectic solvents, DES) представляют собой перспективную альтернативу традиционным органическим растворителям для металлургических процессов. DES обладают рядом преимуществ: простота синтеза, низкая летучесть и возможность изменения свойств путем подбора компонентов [2].

В настоящей работе построена экспериментальная фазовая диаграмма «твердое тело – жидкость» смеси триоктиламин/ментол. Получены и проанализированы ИК-спектры чистых компонентов и смеси триоктиламин/ментол. Смещение характерных пиков в смеси указало на образование между компонентами водородной связи, что подтверждает образование гидрофобного эвтектического растворителя триоктиламин/ментол. Установлены температурные зависимости основных физических свойств смеси триоктиламин/ментол: вязкости, плотности и показателя преломления. Изучено межфазное распределение ионов Fe(III) в гетерогенной системе на основе предложенного эвтектического растворителя. Установлено влияние кислотности водной фазы, объемного соотношения фаз, концентрации высаливателя на эффективность экстракции железа(III). Установлен механизм экстракции ионов Fe(III) в исследуемой системе. Предложен метод реэкстракции Fe(III) из органической фазы. Полученные результаты иллюстрируют возможность потенциального применения предложенного эвтектического растворителя для эффективного извлечения ионов железа(III) из солянокислых растворов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

[1] Yun, Seonjong, and Gukhwa Hwang. Iron removal and valuable metal recovery from spent lithium-ion batteries (LIBs) using solvent extraction after bioleaching. // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2025. – Т. 144. – С. 672-678.

[2] Abranches D. O., Coutinho J. A. P. Everything you wanted to know about deep eutectic solvents but were afraid to be told // *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*. – 2023. – Т. 14. – С. 141-163.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГИДРОФОБНОГО ЭВТЕКТИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ 1-ОКТАНОЛ/2'-ГИДРОКСИПРОПИОФЕНОН

Мытарева Д.А.^{1,2}, Милевская А.В.¹, Заходяева Ю.А.¹

¹Лаборатория теоретических основ химической технологии ИОНХ РАН, Москва, Россия

²Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова РТУ-МИРЭА, Москва, Россия
dasha_mytareva@mail.ru

Жидкостная экстракция является широко известным и часто применяемым методом извлечения и концентрирования различных веществ. Она имеет такие важные преимущества, как высокая селективность, низкое энергопотребление при непрерывном процессе и др. Традиционно применяемым экстракционным системам, изготавливаемым с применением органических растворителей, свойственны высокие показатели летучести и токсичности, что приводит к существенным потерям экстрагента, повышенной пожароопасности и риска для здоровья человека.

Эвтектические растворители характеризуются низкой летучестью, простотой синтеза и «настраиваемостью» физико-химических свойств за счет широкого диапазона компонентов для синтеза, что увеличивает сферу их применения. В зависимости от применяемых компонентов эвтектические растворители могут проявлять гидрофильные и гидрофобные свойства. При проведении экстракции ионов металлов из водной фазы используют гидрофобные эвтектические растворители.

В настоящее время наибольшую долю цинка и железа получают из сульфидной руды. Главным образом добычу осуществляют в сферах горнодобывающей промышленности и гидрометаллургии, кроме того, извлечение этих металлов проводят при фильтрации воды от примесей. Часто используемыми методами обработки считаются: электролиз, ионный обмен, мембранное разделение и экстракция [1].

В данной работе был синтезирован гидрофобный эвтектический растворитель на основе октанола-1 и 2'-гидроксипропиофенона, образование водородных связей в экстракционной системе доказано методами ¹H ЯМР-, ИК-Фурье-спектроскопии и построением фазовой диаграммы твердое тело – жидкость. Были исследованы зависимости значений плотности, вязкости и показателя преломления от температуры. Также изучены экстракционные свойства исследуемого экстрагента на примере ионов Zn(II) и Fe(III) в зависимости от концентрации HCl в водной фазе, времени контакта водной и органической фаз, соотношения органической и водной фазы, соотношения компонентов в HES и др. На основании полученных результатов было установлено, что гидрофобный эвтектический растворитель 1-октанол/2'-гидроксипропиофенон является перспективным экстрагентом для выделения и разделения ионов металлов из их водных растворов.

[1] Cole P. M., Sole K. C. Zinc solvent extraction in the process industries. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. 2003. V. 24. №. 2. P. 91-137.

ЭКСТРАКЦИЯ ТИОФЕНА, ХИНОЛИНА И ИНДОЛА ИЗ МОДЕЛЬНОГО РАСТВОРА УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФРАКЦИЙ ГЛУБОКИМИ ЭВТЕКТИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ НА ОСНОВЕ ПЭГ МЭ-350

Олешков Г.М.^{1,2}, Лобович Д.В.¹, Заходяева Ю.А.¹

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

²МИРЭА Российский технологический университет, Москва, Россия
wesadred21@gmail.com

Входящие в состав углеводородного сырья S- и N-гетероциклические соединения вызывают различные экологические и производственные проблемы. Так, например при использовании сгораемого топлива данные соединения образуют оксиды SO_x и NO_x , которые негативно влияют на окружающую среду и человека, способствуя образованию кислотных дождей и загрязнению воздуха, в то же время они могут вызывать коррозию оборудования и затруднения в процессе транспортировки сырья [1]. Таким образом, разработка методов эффективного удаления гетероциклических соединений азота и серы из углеводородных фракций является важной задачей для снижения экологического ущерба и повышения качества топлива. Новый класс экстрагентов – глубокие эвтектические растворители (ГЭР), обладают низкой токсичностью, биоразлагаемостью и простотой синтеза, что делает данный класс экстрагентов привлекательными для процессов очистки углеводородного сырья [2].

Благодаря способности ГЭР на основе полимеров формировать устойчивые комплексы с органическими соединениями, они представляют особый интерес. Целью данной работы является изучение процесса жидкостной экстракции сернистых и азотистых гетероциклических соединений из модельного раствора углеводородных фракций с использованием глубоких эвтектических растворителей на основе ПЭГ МЭ-350. Определено, что ряд ГЭР проявляют высокую экстракционную способность по отношению к хинолину, индолу и тиюфену, достигая значений степени извлечения более 80, 90 и 70% соответственно. Полученные результаты показывают перспективность новых экстрагентов для экстракции гетероциклических соединений из нефтепродуктов.

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

[1] Lobovich D. V. et al. Denitrogenation of Light Hydrocarbon Fractions with Natural Deep Eutectic Solvents Using Commercial Extraction Equipment //Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2023. – Т. 57. – №. 6. – С. 1276-1291.

[2] Soloviev V. O. et al. Extraction of thiophene with methyl ether of polyethylene glycol 350 //Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2021. – Т. 55. – №. 6. – С. 1178-1184.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПРОЧНЫХ ГЕОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

Орлов К.В., Алексеев А.А., Голубева О.Ю.

Филиал ПИЯФ (НИЦ «Курчатовский институт») - ИХС, Санкт-Петербург, Россия
orlovkirill2002@inbox.ru

Геополимеры – новый класс неорганических полимерных материалов, обладающий высокой механической прочностью, химической стойкостью, термостабильностью, устойчивостью к циклическому замораживанию и оттаиванию. Благодаря уникальным физико-химическим свойствам такие материалы применимы в иммобилизации токсичных и радиоактивных отходов, строительстве, аддитивных технологиях, биомедицине и огнеупорах.

Целью работы является разработка технологии получения высокопрочных геополимерных материалов из природного и техногенного сырья с различным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

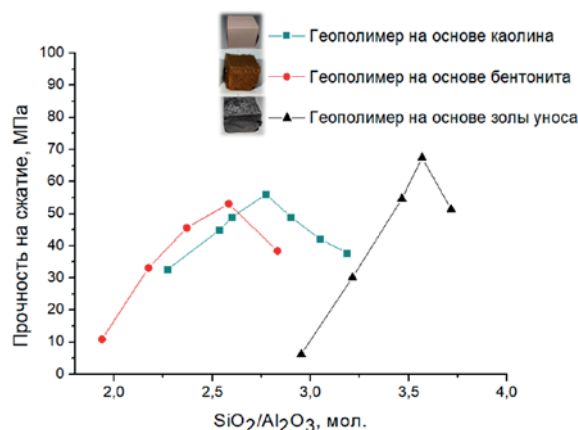


Рис. 1. Зависимость прочности на сжатие геополимеров от отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Синтез геополимеров осуществляется в несколько этапов. Алюмосиликатное сырьё термоактивируют, получая аморфизированные порошки, которые смешивают с приготовленным щелочным активатором, представляющим собой жидкое стекло и 10М NaOH. Полученную геополимерную пасту отверждают при относительной влажности воздуха 99% в течение 5 суток и выдерживают в сушильном шкафу 2 суток при температуре 60 °С.

Таким образом технология синтеза геополимеров отличается относительной простотой, экологичностью и небольшими энергозатратами. Правильно подобранные температуры термоактивации сырья, температура и время выдержки геополимеров во влажных условиях и в печи, а также концентрации активатора, позволили достичь высоких прочностных показателей. Установлено, что геополимеры на основе каолина, бентонита и золы уноса имеют наиболее высокие показатели прочности при определённых соотношениях $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Для каолина и бентонита эти значения близки и составляют 2,8 и 2,6 соответственно, для золы уноса – 3,6.

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛИТИЯ ИЗ ГИДРОМИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ В ВИДЕ ФОСФАТА И НАХОЖДЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ЕГО КОНВЕРСИИ В ТОВАРНЫЕ ПРОДУКТЫ

Хлопцев Н.О., Сазонова Т.О., Данилина В.В.

*ФГБОУ ВО «СГУ им. Н.Г. Чернышевского», Институт химии, Саратов, Россия
Nikitun68@gmail.com*

Актуальность исследования определяется экономическими и технологическими преимуществами метода осаждения фосфатами щелочных металлов ионов лития, содержащихся в гидроминеральном сырье. Этот метод повышает эффективность процесса извлечения соединений лития за счёт исключения стадии выпаривания и использования дешевых реагентов. Оптимизация процесса сокращает материальные и энергетические затраты, что повышает рентабельность и соответствует принципам устойчивого развития.

Целью исследования является разработка эффективного и экологически безопасного способа извлечения ионов лития из гидроминеральных источников путем их осаждения фосфатами щелочных металлов с последующей конверсией в товарные продукты. Исходные реагенты, промежуточные и конечные соединения идентифицировались методом рентгенофазового анализа. Контроль содержания ионов кальция во время проведения конверсии проводили титриметрией.

Для исключения возможности образования более растворимой двойной соли Li_2NaPO_4 изучали осаждение фосфата лития в присутствии солей натрия при соотношении $\text{Li}^+:\text{Na}^+$ от 1:1 до 1:71. Установлено, что в полученном кристаллическом образце основной фазой являлся фосфат лития с примесью хлорида натрия. Таким образом, образование двойной соли Li_2NaPO_4 не обнаружено, что снимает проблему неполного осаждения ионов лития из гидроминерального сырья и загрязнения товарных продуктов соединениями натрия.

Конверсию фосфата лития в хлорид лития проводили под действием раствора хлорида кальция при постоянном перемешивании жидкой и твердой фаз. Установлено, что в результате обменной реакции в качестве твердой фазы образуется гидроксиапатит. Установлено, что для полной конверсии фосфата лития в хлорид лития требуется 4 часа при 40°C. Снижение температуры до 25°C увеличивает время проведения реакции. Оценено содержание примесей в полученных образцах хлорида лития.

Конверсию фосфата лития в гидроксид лития проводили путем взаимодействия с водной суспензией гидроксида кальция при постоянном перемешивании при 25 и 40°C при воздействии ультразвука и без него. Установлено, что превращение фосфата лития в гидроксид лития в этих условиях происходит не полностью. В дальнейшем планируется подбор оптимальных условий проведения этого процесса.

**Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-79-00095,
<https://rscf.ru/project/24-79-00095/>**

Н₂S И RSH В РЕАКЦИЯХ ГИДРОТИОЛИРОВАНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ СУБСТРАТОВ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Бурмистрова Д.А.¹, Смолянинов И.В.^{1,2}, Берберова Н.Т.¹

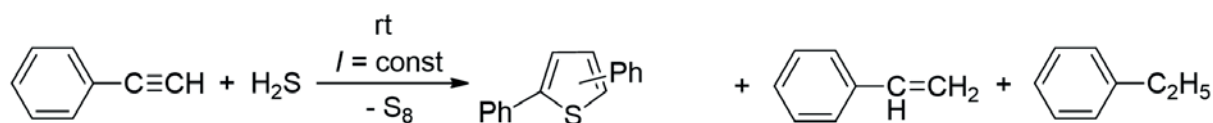
¹ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет», Астрахань, Россия

²Платиновый центр ИОНХ РАН, Москва, Россия

d.burmistrova@astu.org

Концепция устойчивой химии всё чаще применяется при проектировании современных химических производств и заключается в сокращении и предотвращении загрязнения окружающей среды за счет минимизации экологических рисков и повышения эффективности химико-технологических процессов. Использование сероводорода и низкомолекулярных тиолов в качестве сырья для получения органических соединений серы актуально с точки зрения утилизации отходов сероочистки нефтегазовых производств в продукты с высокой добавленной стоимостью с привлечением атом-экономичного электрохимического подхода [1, 2]. В работе исследованы превращения Н₂S и RSH (R = C₃H₇, C₄H₉) в условиях их электрохимической активации в присутствии ненасыщенных субстратов (фенилацетилен, эвгенол, норборнен).

Электроактивация Н₂S и фенилацетилена при комнатной температуре в гальваностатических условиях (I = 6 мА, СУ-электроды, MeCN) ведет к образованию смеси изомерных дифенилзамещенных тиофенов и серы в качестве основных продуктов реакции, а также следовых количеств продуктов гидрирования субстрата (винилбензол, этилбензол).



В случае реакции Н₂S и эвгенола не наблюдается образование продуктов гидротиолирования в указанных условиях ввиду преобладающего процесса полимеризации субстрата. Однако при использовании в качестве реагента *n*-C₃H₇SH удастся зафиксировать продукты гидротиолирования эвгенола по аллильному фрагменту и/или электрофильного замещения по ароматическому кольцу. Замена *n*-C₃H₇SH на *t*-C₄H₉SH приводит к формированию только несимметричного тиоэфира – продукта гидротиолирования кратной связи аллильного фрагмента. В реакции норборнена и Н₂S в качестве основных продуктов реакции образуются сера и водород, а также диноборнилсульфид. При добавлении в качестве электромедиатора 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехина помимо выше указанных продуктов отмечается образование пирокатехин-тиоэфира с бициклическим фрагментом при атоме серы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда 23-13-00201

[1] Burmistrova D., Galustyan A., Smolyaninov I., Berberova N., J. Electrochem. Soc., 2022, 169, 116501.

[2] Galustyan A., Burmistrova D.A., Berberova N.T., Smolyaninov I.V. Chem. Eng. Process.: Process Intensif., 2024, 202, 109841.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ФОТОЛИТОГРАФИЧЕСКОГО СТРУКТУРИРОВАНИЯ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПЛАНАРНЫХ СЕНСОРОВ ГОРЮЧИХ ГАЗОВ

**Дербенев В.А.¹, Калинин И.А.^{1,2}, Плешаков Г.А.¹,
Росляков И.В.¹, Напольский К.С.^{1,2}**

¹ *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Факультет наук о материалах, Москва, Россия*

² *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
deabaderb@gmail.com*

Анодный оксид алюминия (АОА) – это уникальный пористый материал, который благодаря своим свойствам широко применяется в современной микроэлектронике, в частности при создании термokatалитических газовых сенсоров в качестве подложки для микронагревателей. Одним из ключевых факторов улучшения рабочих характеристик и унификации параметров таких устройств является возможность структурирования АОА с высоким пространственным разрешением. Таким образом, целью данной работы стало фотолитографическое структурирование пористых пленок АОА для создания микронагревателей с последующим вычислением их электрофизических характеристик.

На поверхность пористых пленок АОА толщиной 34 мкм методом магнетронного напыления наносили жертвенный слой хрома толщиной 140 нм. Далее методом спинкоатинга формировали пленку фоторезиста AZ 5214E толщиной около 2 мкм. Экспонирование фоторезиста проводили через фотошаблон требуемой геометрии в контактном режиме, доза излучения составила 118 мДж/см². Для удаления хрома с незащищенных маской фоторезиста областей использовали раствор 0,20 М $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ + 0,42 М HClO_4 . После этого на поверхность образца методом магнетронного напыления наносили слой платины толщиной 500 нм. Затем производили удаление фоторезиста в ультразвуковой ванне и селективное травление хрома с помощью указанного выше травителя. В результате на поверхности АОА был сформирован платиновый меандр. Вторую фотолитографию проводили по аналогичной методике. Структурирование АОА осуществляли в 0,6 М растворе H_3PO_4 при температуре 60 °С и перемешивании 300 об/мин в течение 18 минут.

Разработанная методика позволяет формировать структуры АОА с разрешением вплоть до 1 мкм. РЭМ изображения показали, что поверхность платины после структурирования осталась неповрежденной: отсутствуют сквозные дефекты, вызванные химическим травлением на стадии удаления хрома. РСМА подтвердил полное удаление хрома с поверхности образца после его химического травления. Сопротивление полученных микронагревателей при 25 °С составило $30,2 \pm 1,4$ Ом, температурный коэффициент сопротивления (ТКС) – $(2,27 \pm 0,04) \times 10^{-3}$ 1/К, энергопотребление при рабочей температуре (500 °С) – 67 ± 5 мВт.

Разработанная методика структурирования АОА с использованием жертвенного слоя хрома позволяет проводить процесс в мягких условиях с высоким пространственным разрешением. Полученные микронагреватели характеризуются высокой воспроизводимостью геометрических размеров и электрофизических характеристик, что демонстрирует эффективность предложенной методики для получения планарных газовых сенсоров.

ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА «ПОЛИМЕТИЛСИЛСЕСКВИОКСАНОВЫЙ КСЕРОГЕЛЬ – УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ»

[Колмакова А.А.](#)

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия
a.kolmakova@yandex.ru*

Композиционный материал «полиметилсилсесквиоксанный ксерогель - УНТ», благодаря добавлению углеродных нанотрубок (УНТ) является перспективным прекурсором для получения прочного аэрогелей карбида кремния.

Аэрогели на основе МТМС с добавлением УНТ получали по следующей технологии:

- Диспергировали УНТ при помощи ультразвука в диметилсульфоксиде (ДМСО) в течение 10 минут. В качестве растворителя в данном случае был выбран ДМСО в связи с тем, что в нем гелирование осуществляется быстрее и нанотрубки не успевают осесть.
- добавляли 1,018 мл МТМС ($\geq 98\%$), растворенного в 1,605 мл ДМСО;
- добавляли смесь кислотного катализатора 0,022 мл HF (40 мас.% водный раствор, ос. ч.) в 0,5 мл дистиллированной воды;
- перемешивали в течение 1 ч.;
- добавляли 0,064 г карбоната аммония (х. ч.), растворенного в 0,6 мл дистиллированной воды;
- перемешивали 10 секунд;
- золь переносили в цилиндрические полипропиленовые контейнеры для получения гелей заданной формы;
- гелирование происходило в течение 30 мин;
- гели выдерживали 24 ч при 23°C (процесс старения);
- затем промывали изопропанолом один раз в сутки в течение 5 сут.;
- Сушку полученных гелей осуществляли испарением при атмосферном давлении при 23°C в течении 3 сут.

Стоит отметить, что образцы, полученные сушкой при атмосферном давлении и в сверхкритическом CO₂ демонстрируют одинаково высокие значения, в этой связи можно сделать вывод, что для получения данных аэрогелей целесообразно использование сушки испарением при атмосферном давлении. Физико-химические характеристики аэрогелей также практически не зависят от способа их сушки, что показывает преимущества метода сушки при атмосферном давлении по сравнению с более дорогостоящими и опасными методами сушки в сверхкритическом CO₂ или алифатических спиртах.

Полученный композиционный материал «полиметилсилсесквиоксанный ксерогель - УНТ», характеризуется объемной плотностью 0,172 г/см³, удельной поверхностью 553 м²/г, пористостью 90%, предел прочности на сжатие составляет 0,5 МПа.

КОНЪЮГАТЫ НАНОЧАСТИЦ AgCu С ФЛАВОНОИДАМИ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

**Мелёхина Н.С.^{1,2}, Третьякова А.Н.¹, Наумкин А.В.¹, Голубь А.С.¹,
Королёва М.Ю.² Васильков А.Ю.¹**

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, г. Москва

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва

Впервые методом металло-парового синтеза (МПС) были получены биметаллические наночастицы AgCu и их конъюгаты с флавоноидами (Рис. 1). Синтезированные материалы перспективны для создания новых лекарственных средств, не вызывающих устойчивость у бактерий.

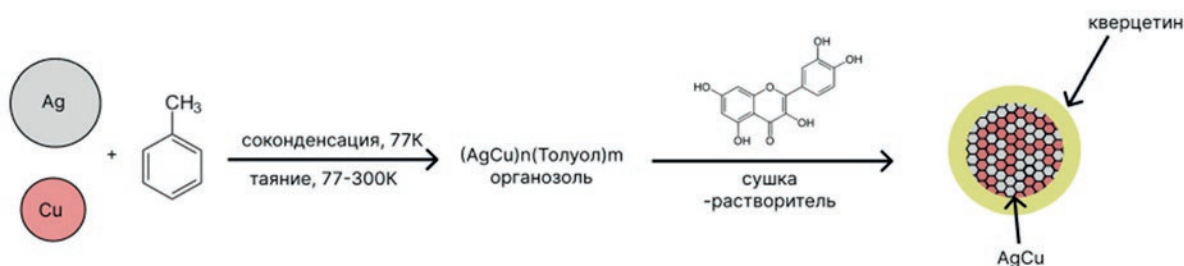


Рис. 1. Схема синтеза конъюгатов наночастиц металлов с флавоноидами.

Органозоль, содержащий биметаллические наночастицы серебра и меди в толуоле, был использован для получения конъюгатов с кверцетином (Q). Методом РФА определен фазовый состав биметаллического композита: были обнаружены металлические фазы серебра и меди, Cu_2O и фазы биметаллов AgCu с различным соотношением компонентов. Размер фаз кристаллитов находился в диапазоне от 4 до 5,2 нм. Методом РФЭС определены составы поверхностей систем AgCu и их конъюгатов с кверцетином. На рис. 2 представлены фотоэлектронные спектры серебра биметалла AgCu и конъюгатов AgCu@Q и Ag@Q, для которых энергии связи сателлита Ag $3d_{5/2}$ имеют значения 368.8, 368.8 и 368.7 эВ соответственно. Спектры образцов Ag@Q содержат слабо выраженные сателлиты с энергиями связи около 372 и 378 эВ, которые являются идентификаторами состояния Ag^0 . У биметаллических систем эти пики практически отсутствуют. Модифицирование кверцетином как наночастиц биметаллов, так и наночастиц серебра приводит к появлению состояния Ag^+ , что подтверждается формой пиков.

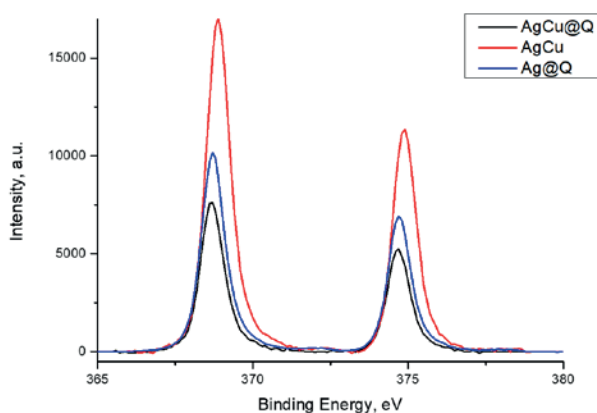


Рис. 2. Фотоэлектронные спектры Ag 3d наночастиц биметаллов AgCu, конъюгатов AgCu@Q и Ag@Q.

**Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда
(грант №24-23-00220)**

МЕЖФАЗНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА (IV) В СИСТЕМЕ С ИОННОЙ ЖИДКОСТЬЮ НА ОСНОВЕ ТРИОКТИЛАМИНА

Некрасов В.М., Зиновьева И.В.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, Москва, Россия
vmnekrasov@igic.ras.ru*

Выделение металлов является ключевым процессом в металлургической и химической промышленности. При этом растущая потребность в металлах сегодня не может быть полностью удовлетворена за счет первичной добычи, ввиду чего стремительно возрастает роль переработки металлов из вторичных источников, что делает её важным компонентом в удовлетворении спроса на металлы в будущем [1]. Основными методами разделения, используемыми для восстановления ценных металлов из отходов, являются: адсорбция, выщелачивание, жидкостная экстракция, мембранная фильтрация. Среди данных методов выделяется жидкостная экстракция, которая имеет ряд преимуществ: возможность работы в непрерывном режиме, простота аппаратного оформления, сравнительно низкие энергозатраты, пригодность для работы с термически нестабильными и высококипящими соединениями, а также легкая масштабируемость [2].

В настоящее время активно применяются и исследуются экстрагенты на основе бифункциональных ионных жидкостей (ИЖ) – солей, состоящих из органического катиона и органического аниона. Они находят широкое применение в экстракции и разделении ионов металлов [3]. Одним из их важных преимуществ перед традиционными экстрагентами является возможность варьирования физико-химических свойств путем комбинирования различных пар анионов и катионов.

В представленной работе проведена экстракция титана из солянокислых растворов с помощью бифункциональной ИЖ на основе триоктиламина и бис(2,4,4-триметилпентил)фосфиновой кислоты. Изучено влияние концентрации кислоты, объемного соотношения фаз и высаливателей на степень извлечения металла и значения коэффициентов распределения, сделаны предположения о возможном механизме экстракции. Была показана эффективность применения бифункциональной ИЖ для извлечения титана из водных растворов при концентрации соляной кислоты от 7 до 10 моль/л со степенью извлечения от 40 до 90 % соответственно.

**Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках
государственного задания ИОНХ РАН**

[1] Swain N., Mishra S. A review on the recovery and separation of rare earths and transition metals from secondary resources // Journal of Cleaner Production. 2019. Vol. 220. P. 884–898.

[2] Tshepelevitsh S. et al. Systematic Optimization of Liquid–Liquid Extraction for Isolation of Unidentified Components // ACS Omega. 2017. Vol. 2, № 11. P. 7772–7776.

[3] Dietz M.L. Ionic Liquids as Extraction Solvents: Where do We Stand? // Separation Science and Technology. 2006. Vol. 41, № 10. P. 2047–2063

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ОБРАЗОВАНИЕ ТРАНС-ДИГИДРОКАРВОНА В ХОДЕ ГИДРИРОВАНИЯ КАРВОНА НА 1.2 МАС. % Pd/Al₂O₃

Осадчая Т.Ю., Афинеевский А.В., Прозоров Д.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000 Иваново, Россия
osadchayatyu@gmail.com

Важнейшей проблемой катализа является разработка эффективных подходов для региоселективного гидрирования функциональных групп в многофункциональных органических субстратах, например селективного гидрирования сопряженной с карбонильной группой >C=C<-связи в присутствии несопряженных олефиновых двойных связей [1]. Селективное гидрирование эндо- >C=C<-связи карвона применяют для синтеза дигидрокарвона, ценного интермедиата и ингредиента пищевой и парфюмерной промышленности [2], а также широко применяемого в тонком органическом синтезе [3]. Дигидрокарвон имеет два диастереомера (*транс*- и *цис*-), которые хорошо различаются хроматографически [4]. Причём преимущественно получают и используют *транс*-дигидрокарвон [4].

Целью исследования являлась максимизация выхода *транс*-дигидрокарвона из карвона с использованием катализатора 1.2 мас.% Pd/Al₂O₃, активного и селективного в интервале температур 273-323К и давлении до 35 атмосфер, а также в исследовании влияния растворителей (этанол, метанол, толуол, н-гексан).

Полученные данные показывают, что скорость превращения карвона достаточно низкая во всех растворителях и в исследуемом диапазоне температур. Скорость превращения карвона зависит от растворителя: при 305К и атмосферном давлении в толуоле – 4 моль·г_{pd}⁻¹·ч⁻¹, в этаноле – 25 моль·г_{pd}⁻¹·ч⁻¹, в метаноле – 48 моль·г_{pd}⁻¹·ч⁻¹, в н-гексане – 10 моль·г_{pd}⁻¹·ч⁻¹. Необходимо создать условия для повышения скорости гидрирования карвона и одновременно увеличения селективности по *транс*-дигидрокарвону. С ростом температуры при атмосферном давлении в этаноле наблюдается снижение селективности дигидрокарвона с 40% до 29%. Повышение же давления до 20 атмосфер в этаноле и 273К незначительно повышает выход дигидрокарвона до 43% при 60% конверсии карвона. Дальнейшее повышение давления до 35 атмосфер не способствовало повышению селективности *транс*-дигидрокарвона. Результаты демонстрируют потенциал применения катализатора Pd/Al₂O₃ для эффективного и селективного гидрирования карвона в промышленности даже при атмосферном давлении. Созданные условия удешевляют процесс промышленного получения дигидрокарвона, по сравнению с золотосодержащими катализаторами.

**Работа выполнена за счёт гранта Российского научного фонда № 24-23-00362.
План работ согласован с НИР Научного совета РАН по физической химии на 2025 год.**

[1] Simonov M.N., Simakova I.L., Parmon V.N. // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. 2009. V. 97 (1). P. 157-162.

[2] Ишмурастов Г.Ю., Яковлева М.П., Валеева Э.Ф., Выдрина В.А., Толстиков Г.А. // Химия растительного сырья. 2011. Т. 2. С. 5—26.

[3] Волчо К.П., Рогоза Л.Н., Салахутдинов Н.Ф., Толстиков Г.А. Препаративная химия терпеноидов: Новосибирск: АРТ-АВЕНИУ, 2008. 231 с.

[4] Milone C., Ingoglia R., Pistone A., Neri G., Frusteri F., Galvano S. // Journal of Catalysis. 2004. V. 222. P. 348-356.

ТЕХНОЛОГИЯ РЕКТИФИКАЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ ПРОПАНОЛ – ЭТИЛАЦЕТАТ – ВОДА

Сибирцев М.М., Фролкова А.К.

МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
sibirtsev.98@mail.ru

Разделение смесей органических веществ является актуальной задачей в технологии органического синтеза. Пропанол и этилацетат находят своё применение в качестве растворителей в фармацевтической промышленности, а также при производстве ароматизаторов и покрытий. Для промышленной смеси, содержащей 0,65 мол. д. пропанола, 0,14 мол. д. этилацетата и 0,21 мол. д. воды, в литературе описаны схемы, базирующиеся на применении экстрактивной ректификации, а также сочетания ректификации и расслаивания [1]. Ввиду наличия двух бинарных азеотропов возможности обычной ректификации для разделения смеси ограничены. Предлагается альтернативная технология разделения смеси, основанная на применении направленного рецикла по этилацетату. Этот приём позволяет выделить на начальном этапе тяжелокипящий компонент – пропанол. Бинарная смесь этилацетата и воды разделяется в двухколонном комплексе с флорентийским сосудом (рис. 1).

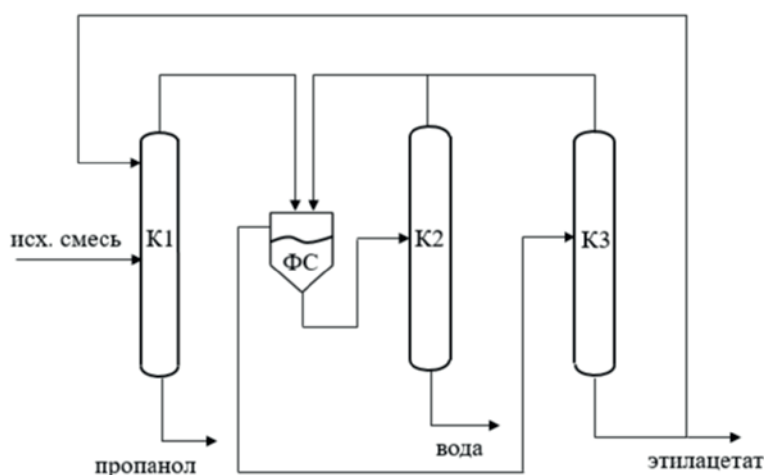


Рис. 1. Схема разделения смеси пропанол-этилацетат-вода

При расчёте ректификации получены оптимальные параметры работы колонн, обеспечивающих выделение всех продуктов с чистотой не ниже 0,999 мол. д. Суммарные энергозатраты на 100 кмоль/ч исходной смеси составили 2259 кВт, что на 17 % ниже, чем в работе [1].

**Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Государственного задания
№ FSFZ - 2023-0003**

[1] Pan J., Ding Y. Economic, entropy generation and environmental analysis of separation of high concentration azeotropic mixtures by an innovative extractive distillation configuration based on multi-objective optimization / Sep. Purif. Technol. 340. 2024. P. 126729

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПОДЛОЖКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРУ РАЗЛОЖЕНИЯ НАНЕСЕННОЙ СОЛИ МЕДИ

Смирнов Е.П., Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Шахов Д.С.

Ивановский государственный химико-технологический университет
Smirnov12egor@mail.ru

Пропитка является основным методом нанесения активного металла на подложку катализатора. Целью данной работы было установление закономерностей формирования активных центров поверхности нанесенного медного катализатора при термическом разложении соли меди, нанесенной на γ - Al_2O_3 и α - Al_2O_3 .

Для синтеза каталитических систем использовали водный медно-аммиачно-карбонатный раствор МАКР состава $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\cdot\text{CO}_3\cdot\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\cdot(\text{OH})_2$, в качестве носителя γ - Al_2O_3 и α - Al_2O_3 . Традиционно этот раствор применяют для синтеза катализаторов метанола. МАКР получали смешиванием оксида меди (II), 25%-ного раствора нашатырного спирта, карбоната аммония и воды. Смесь выдерживали при 60 °С около 5 часов. Полученный МАКР содержал 103,39 г/л меди. Нанесение активного компонента осуществляли путём внесения 1 г γ - Al_2O_3 в МАКР объёмом 10 мл. Затем проводили насыщение катализатора в течение часа, термическую обработку при 140 °С до постоянной массы.

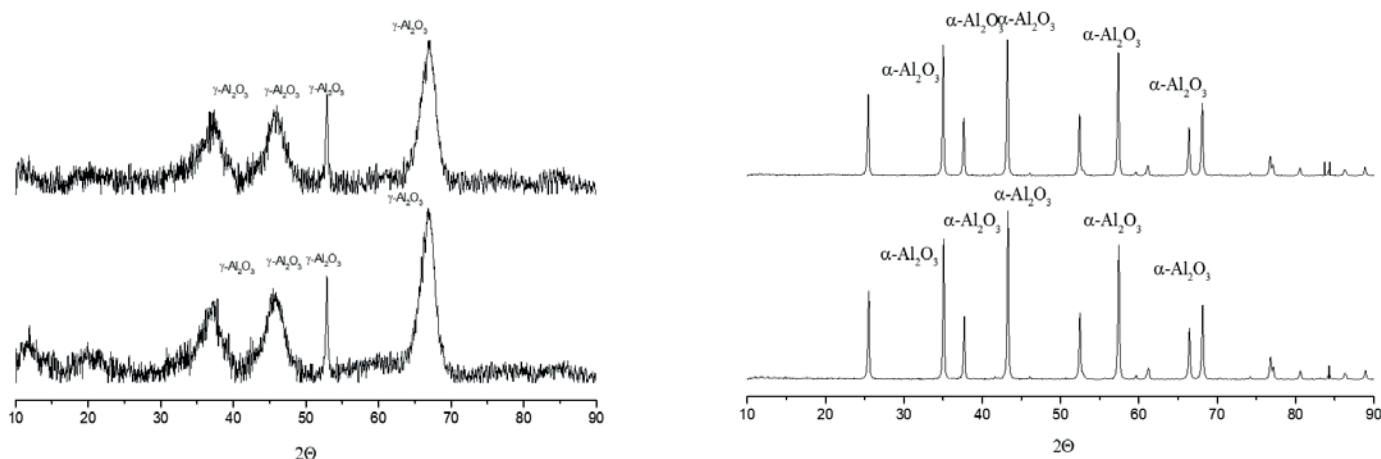


Рис. 1. Рентгенограммы нанесенной соли меди на оксид алюминия.

А - γ - Al_2O_3 , Б - α - Al_2O_3 . I – носитель, II – нанесенная соль меди.

Экспериментально показано, что соль $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\cdot\text{CO}_3\cdot\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\cdot(\text{OH})_2$ разлагается уже при 180 °С, нанесенный основной карбонат меди на α - Al_2O_3 разлагается при 140 °С, а на подложке γ - Al_2O_3 разложение не наступает даже при 900 °С. Таким образом, меняя кристаллическую модификацию оксида алюминия, можно регулировать эффект сильного взаимодействия металл-носитель, что позволяет регулировать активность катализатора в реакции восстановления различных функциональных групп.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004).
План работ согласован с НИР Научного совета РАН по физической химии на 2025.

ЗАОЧНЫЕ ДОКЛАДЫ

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОЙ Al^{3+} ШПИНЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ОКСИДА $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$

Бегимкулова Ш.А.¹, Мирзаев Ш.Э.², Насимов А.М.², Рузимурадов О.Н.³

¹Университет Зармед, Самарканд, Узбекистан

²СамГУ им. Ш. Рашидова, Самарканд, Узбекистан

³Туринский политехнический университет в г. Ташкенте, Узбекистан
bshahnoza0206@gmail.com

Было определено, что модификация ионов металла при формировании материалов со структурой шпинели LiMn_2O_4 может искажения Яна-Теллера и тем самым повышает стабильность структуры LiMn_2O_4 [1]. Выяснили, что эти оксиды имеют октаэдрическую структуру шпинели [2].

Образцы $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ были приготовлены методом золь-геля. Определенное стехиометрическое массовое соотношение солей LiNO_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 40 мл дистиллированной воде. Определенную массу лимонной кислоты растворили в 40 мл дистиллированной воде и добавили к общей смеси. Для удаления растворителя из раствора, нагревали его при 80°C и высушивали при 120°C что бы получить гель образного вещества. Прокалили при температуре 600°C в течение 6 часов

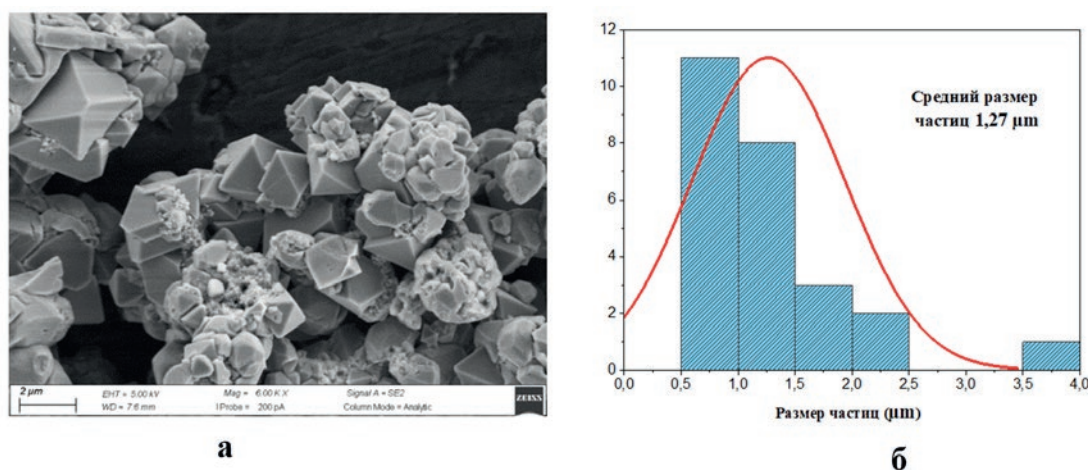


Рис. 1. Изображение СЭМ ($\times 6000$) образцов шпинели $\text{LiAl}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ (а)
и диаграмма распределения размеров частиц (б)

Модификация ионами Mg^{2+} не оказывает существенного влияния на морфологию оксидов лития-марганца, но существенно влияет на размер образующихся агломератов. Установлено, что частицы образца шпинели $\text{LiMg}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ имеют гексагональную структуру и размер от 0,5 до 3,0 мкм (среднее значение = 1,38 мкм).

**Работа выполнена в рамках международного научного проекта «Узбекистан-Беларусь»
№МРБ-2021-531.**

[1] Tian G., Gao J., Wang M. et al. // Electrochim. Acta. 2024. V. 475. P. 143361.

[2] Begimkulova Sh. A. et al. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2024. – С. 1-8.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ХРАНЕНИЯ КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА ТИПА NCM НА ЕГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

**Богатырев Д.М.¹, Иванова Е.А.¹, Косов Я.И.¹, Косых И.Н.¹, Пакальнис В.В.¹,
Коржаков А.А.¹, Кузнецова Я.Д.¹, Машьянова Л.В.¹, Олязаев А.Э.²,
Махов С.В.², Пешков А.М.²**

¹ООО «Институт Гипроникель», 195220, Санкт-Петербург, Россия

²АО «Кольская ГМК», 184507, г. Мончегорск, Россия

BogatyrevDM@nornik.ru

Одним из предпочтительных видов катодных материалов (САМ) для литий-ионных аккумуляторов являются слоистые оксиды $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$) с высоким содержанием никеля ($x>0,8$), поскольку они обеспечивают высокий уровень удельной разрядной емкости ($>200 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$). В то же время, материалы характеризуются повышенной чувствительностью к компонентам окружающей среды, в частности, CO_2 и H_2O , которые оказывают негативное влияние на характеристики и безопасную эксплуатацию всей аккумуляторной ячейки [1]. В ходе исследований САМ, образец материала $\text{LiNi}_{0,9}\text{Co}_{0,05}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_2$, синтезированный в ООО «Институт Гипроникель» был подвергнут хранению в контролируемых условиях, обеспечивающих непрерывный контакт с атмосферным воздухом (относительная влажность воздуха $55 \pm 5\%$, температура окружающей среды $20 \pm 5^\circ\text{C}$) в течение 3 месяцев. В ходе хранения, отбирались пробы материала, для которых измерялась удельная разрядная емкость и определялись основные физико-химические параметры (элементный анализ, РФА, кислотно-основное титрование, СЭМ и др.).

Уже по на протяжении первых суток хранения прослеживается изменение формы кривых гальваностатического циклирования, по сравнению с образцом материала хранившемся в вакууме. В течение 3 месяцев наблюдается увеличение количества продуктов химического взаимодействия катодного материала с атмосферным воздухом, в результате которого на поверхности частиц САМ образуются фазы карбоната и гидроксида лития (рис. 1 (а)). Вследствие указанных процессов значительно снижаются электрохимические характеристики катодного материала.

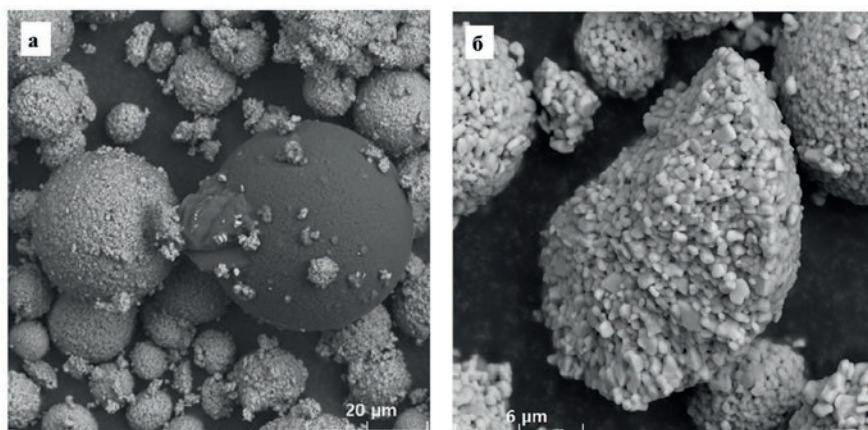


Рис. 1. Микрофотографии катодного материала до (а) и после регенерации (б)

С целью исследования возможности регенерации характеристик САМ, подверженного хранению в указанных условиях, был проведен обжиг материала, после которого наблюдается восстановление удельной разрядной емкости 1 цикла на 93%, относительно значений для исходного материала. При этом, значения кулоновской эффективности остаются соизмеримы с первоначальными.

[1] Mayer J.K., Huttner F., Heck C.A. Investigation of Moisture Content, Structural and Electrochemical Properties of Nickel-Rich NCM Based Cathodes Processed at Ambient Atmosphere/ Journal of The Electrochemical Society – 2022. Vol. 169.

НАНОКОМПОЗИТ TiO_2 , ЛЕГИРОВАННЫЙ Ni: СИНТЕЗ И МОРФОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ

Бойкобилов Д.Б.¹, Рузимуратов О.Н.^{1,2}

¹ Национальный университет Узбекистана, химический факультет

² Факультет естественных и математических наук,
Туринский политехнический университет в Ташкенте

Анодирование — эффективный и экономичный электрохимический процесс, позволяющий модифицировать физико-химические свойства поверхности металлов. Формируемый в процессе анодирования оксидный слой TiO_2 характеризуется шириной запрещенной зоны около 3,2 эВ и способен образовывать уникальные морфологии, такие как нанотрубки (НТ) и нанопоры, которые могут быть выращены непосредственно на титановой подложке [1]. Полученный анодный оксидный слой обладает прочной адгезией к металлической подложке, не требуя использования связующих веществ, и, благодаря высокой площади поверхности, может применяться в качестве электрода в агрессивных кислотных или щелочных средах в электрохимических реакциях [2]. В данной работе титановую фольгу нарежали на образцы размером 2x2 см и проводили ультразвуковую очистку. Затем образцы подвергали анодированию в течение 4 часов в электролите на основе смеси NH_4F , H_2O и этиленгликоля (ЭГ). После анодирования образцы подвергались дополнительной ультразвуковой обработке и отжигу на воздухе при температуре 450 °С. Для синтеза нанокompозитного материала $\text{Ni-TiO}_2/\text{Ti}$ методом электроосаждения (циклическая вольтамперометрия) была использована трехэлектродная электрохимическая ячейка. Полученные материалы были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и спектроскопии электронных переходов для определения ширины запрещенной зоны (рис. 1).

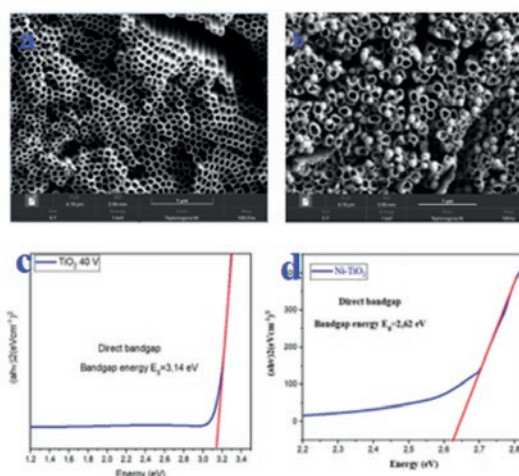


Рис 1. СЭМ-изображения и значения ширины запрещенной зоны для нт TiO_2 , легированных Ni (a-d)

Диаметр синтезированных нт составлял 80-100 нм, а длина нт достигала 7 мкм. Также, на рисунке 1(b) представлен нанокompозитный материал TiO_2 , допированный Ni. При этом, после введения Ni в нанокompозитный материал, ширина запрещенной зоны снизилась до 2,62 эВ (рис. 1). Это способствует повышению фотокаталитической активности данного нанокompозитного материала и расширению областей его применения. В заключение можно отметить, что полученный нанокompозит является перспективным материалом и может рассматриваться как альтернативное решение для разнообразных приложений.

[1] Cao W., Chen K., Xue D. Highly ordered TiO_2 nanotube arrays with engineered electrochemical energy storage performances // *Materials*. – 2021. – Т. 14. – №. 3. – Р. 510.

[2] Boykobilov D., Ruzimuradov O. Electrochemical synthesis and modification of novel TiO_2 nanotubes: Chemistry and role of key synthesis parameters for photocatalytic applications in energy and environment. *Inorganic Chemistry Communications*, 2024, P.-113419

ЭПР СПЕКТРОКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИОНА VO^{2+}

Мардонов У.М.¹, Ганиев Б.Ш.¹, Абдурахмонов С.Ф.¹,
Уголкина Е.А.², Ефимов Н.Н.²

¹НИЛ "Химия координационных соединений" им. акад. Н.А. Парпиева БухГУ, Бухара, Узбекистан.

²Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН, Москва.

b.sh.ganiyev@buxdu.uz

С целью изучения влияния природы N,O,S-содержащих лигандов на состав, строения и свойства ванадилных комплексов синтезированы и выделены из водных растворов гетеролигандные комплексы состава $[VO(Gln)_2 \cdot 3L^{1,3,5}]$ (I), $[VO(Gln)_2 \cdot L^4 \cdot H_2O]$ (II) и $[VO(Gln) \cdot L^2 \cdot H_2O]$ (III), где Gln-анион глутамина, L¹-мочевина, L²-биурет, L³-тиомочевина, L⁴-тиосемикарбазид, L⁵- 1,2,5-тиадиазол. По данным ИК- и ЭПР спектроскопии установлено, что в I все лиганды монодентатно (O), в II Gln - монодентатно ($O_{карб}$), L⁴- бидентатно (N,S) и в III Gln-бидентатно ($O_{карб}$), L²- бидентатно (N,O), вода - монодентатно координированы к VO^{2+} . Комплексы хорошо растворимы в спирте, ацетоне, ДМСО. Спектры ЭПР комплексов в ацето-не необычные, несимметричны относительно нулевой линии интенсивности спектра и со сла-быми расщеплениями на фоне изотропного спектра из 8 линий, характерного для иона VO^{2+} .

В ЭПР спектрах комплексов I в твердом состоянии на несимметричном синглетном фоне имеются дополнительные сигналы, которые в спектре II слабо расщеплены и в случае III отчетливо проявляются линии ($\parallel$) и ($\perp$) ориентации анизотропного спектра с параметрами: $A_{\parallel}=17.08$ мТл, $g_{\parallel}=1.940$; $B_{\perp}=6.13$ мТл, $g_{\perp}=1.989$; $A_{izo}=9.79$, $g_{izo}=1.975$, соответствующими экваториальному окружению состава $[VO(2O_{карб})(O,N)_{бур}]$ октаэдрического координационного узла. Разложение сигналов в спектрах комплексов I с использованием ПО «e-Spinova» показало, что эти спектры также состоят из анизотропных резонансных линий иона VO^{2+} . Однозначность зарегистрированных экспериментальных анизотропных спектров при 300К всех комплексов подтверждены сравнением их с смоделированными аналогичными теоретическими спектрами [1].

Изучением причины проявления анизотропных эффектов при 300 К выяснено, что из-за медленной парамагнитной релаксации при взаимодействии колебательных движений электронов и ядра в парамагнитном ионе V^{4+} , определяющиеся соотношением величиной кванта колебаний ($h\nu$) и глубиной минимума (ΔE) адиабатического потенциала в октаэдрическом окружении иона VO^{2+} проявляется статический эффект Ян-Теллера, приводящего к магнитной анизотропии парамагнитных центров и в результате регистрации соответствующих ЭПР спектров изученных твердых комплексов [2]. На основе результатов ЭПР исследований комплексов I-III нами показано, что в процессе образования комплексов VO^{2+} иона с искаженным октаэдрическим окружением проявляются статический и динамический эффекты Ян-Теллера равновесного характера. Преимущество того или иного эффекта в равновесии зависит от координационных свойств O,N,S- атомов и способов координации гетеролигандов (L¹⁻⁵), проявление анизотропного эффекта в комплексах усиливается в ряду лигандов: $L^1 < L^3 < L^5 < L^4 < L^2$. Благодаря этому, при варьировании ряда L¹⁻⁵ в гетеролигандных комплексах VO^{2+} иона, можно получить соединения с заданными магнетохимическими свойствами.

[1] Ракитин Ю.В., Ларин Г.М., Минин В.В. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений, Наука, Москва, 1993, 339 с.

[2] Гилинская Л.Г., Борисова Л.С., Костырева Е.А. Структурные разновидности хелатов VO^{2+} в органическом веществе нефтей и битумоидов по спектрам эпр //Журнал структурной химии. 2015. Т. 56. №. 3. С. 466-475

НОВЫЕ ТРОЙНЫЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ $RRu_{3-x}Ga_x$ ($R = Pr, Nd, Sm, Gd-Ho$)

Грехов И.А.¹, Кузнецов Ф.Д.¹, Мурашова Е.В.¹

МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
GrekhovIA@my.msu.ru

Системы $R - Ru - Ga$ исследованы в основном для $R = Ce$ и La [1]. Соединения в таких системах проявляют крайне интересные физико-химические свойства и имеют уникальное строение. В системах с Ce и La существуют соединения $RRu_{3-x}Ga_x$ [2] кристаллизующиеся в известном структурном типе $PuNi_3$. В ходе исследования осуществлён синтез изоструктурных соединений в системах с $R = Pr, Nd, Sm, Gd-Ho$.

Область гомогенности $RRu_{3-x}Ga_x$ определена в системе с Ho и находится в пределах в пределах $1,1 \approx x \leq 1,5$, что подтверждается трёхфазными равновесиями показанными на рис. 1. В системах с Ce и La она составляет $1,3 \leq x \leq 1,7$, и $0,67 \leq x \leq 2,33$ соответственно. При этом параметры элементарной ячейки изменяются в следующем диапазоне: $a = 5.2950(4)-5.3042(20) \text{ \AA}$, $c = 25.325(6)-25.386(13) \text{ \AA}$, $V = 615,6(2)-618,4(3) \text{ \AA}^3$.

Анализ структуры показал, что две из пяти независимых позиции атомов в структуре $HoRu_{3-x}Ga_x$ статистически занимают атомы Ru и Ga , которые в виду близких атомных радиусов заменяют друг друга в пределах области гомогенности. Оставшиеся три позиции занимают атомы $Ho1$, $Ho2$ и $Ru1$, что видно на рис. 2.

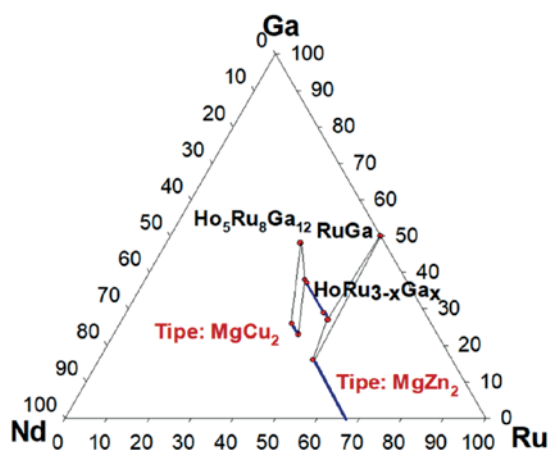


Рис.1. Равновесия подтверждающие границы областей гомогенности

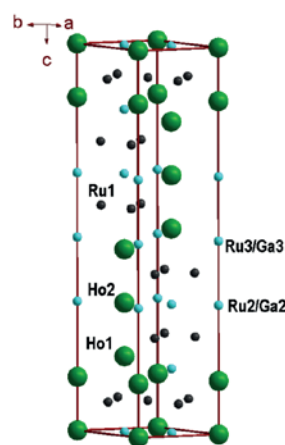


Рис.2. Структура $HoRu_{3-x}Ga_x$

Работа выполнена в рамках научно-исследовательского проекта (№ ААААА-А21-121011590083-9)
“Фундаментальные основы создания композиционных материалов”.

[1] Шаблинская К.В., Тройные интерметаллиды в системах $La/Ce-Ru-Ga$. Фазовые равновесия, кристаллические структуры, магнитные и электрофизические свойства.: дис. канд. хим. наук: 02.00.01. - М., 2015. - 198 с.

[2] Шаблинская К.В., Мурашова Е.В., Куренбаева Ж.М., Серопегин Ю.Д. Новые тройные соединения с областями гомогенности $CeRu_{3-x}Ga_x$ и $LaRu_{3-x}Ga_x$. // VII Национальная кристаллохимическая конференция, Суздаль, Россия. 2013. С.168.

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ СМЕШАННОЛИГАНДНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ(II) С 4-ФЕНИЛТИОСЕМИКАРБАЗОНОМ *N*-(4-МЕТОКСИФЕНИЛ)-2-ОКСОПРОПАНАМИДА

Граур Я.И.¹, Граур В.О.¹, Цапков В.И.¹, Усатая И.С.¹, Гарбуз О.С.², Гуля А.П.¹

¹Лаборатория Передовых материалов для Биофармацевтики и Техники, Институт Химии, Молдавский Государственный Университет, Кишинев, Республика Молдова

²Лаборатория систематики и молекулярной филогенетики, Институт Зоологии, Молдавский Государственный Университет, Кишинев, Республика Молдова
ulchina.ianina@usm.md

Свободные радикалы взаимодействуют с белками в нормальных метаболических процессах, что может привести ко многим типам патологических изменений. Для защиты биомолекул от атак свободных радикалов и/или подавления вызванного ими ущерба были разработаны и изучены многочисленные природные и синтетические поглотители свободных радикалов и антиоксиданты. Среди них хорошо себя показали тиосемикарбазоны и их комплексы с металлами.

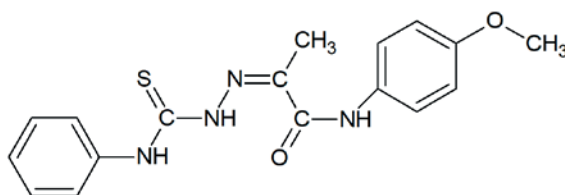


Рис. 1. Структурная формула 4-фенилтиосемикарбазона *N*-(4-метоксифенил)-2-оксопропанамида (HL)

Для изучения антиоксидантной активности сначала был синтезирован 4-фенилтиосемикарбазон *N*-(4-метоксифенил)-2-оксопропанамида (HL), структура и чистота которого были подтверждены с помощью ¹H, ¹³C ЯМР и ИК спектроскопии. Для получения смешаннолигандных координационных соединений меди(II) сначала был синтезирован комплекс [Cu(L)NO₃] реакцией взаимодействия HL с тригидратом нитрата меди(II) в молярном соотношении 1:1. Затем данный комплекс растворяли в этаноле и к нему прибавляли *N*-гетероароматическое основание. В результате было получено три комплекса: [Cu(A)(L)]NO₃ (A= 1,10-Phen, 3,4-Lut, 3-Pic), которые были изучены с помощью ИК спектроскопии, элементного анализа и молярной электропроводности.

Для всех полученных веществ была изучена антиоксидантная активность в отношении ABTS^{•+} катион радикалов. Значение IC₅₀ для HL – 33,89 мкМ, его координация к атому меди(II) привела к отсутствию активности комплекса [Cu(L)NO₃], а появление *N*-гетероароматических оснований во внутренней сфере этого комплекса усилило активность веществ.

Работа выполнена при финансовой поддержке подпрограмм 010602, 010701 институционального проекта.

НОВЫЕ ГАЛОГЕНОМЕТАЛЛАТЫ N,N,N',N'-ТЕТРАМЕТИЛЭТИЛЕНДИАММОНИЯ

Горянский А.М.¹, Чаркин Д.О.^{1,2}, Гришаев В.Ю.², Аксенов С.М.²

¹Химический факультет МГУ, г. Москва, Россия

²ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Мурманская область, Россия
workbench.x@gmail.com

В то время как галогенометаллаты органических катионов с неразветвленным скелетом часто образуют слоистые перовскитоподобные структуры [1], в случае катионов с разветвленным скелетом и объемными заместителями, как правило, образуются структуры с дискретными галогенометаллатными анионами. При этом даже с одним и тем же катионом и одним и тем же зарядом галометаллатного аниона кристаллические структуры могут быть совершенно различными.

Иотермическим испарением водных растворов получена серия новых тетрагалогенометаллатов(II) N,N,N',N'-тетраметилэтилендиаммония состава $(C_6H_{18}N_2)[TX_4] \cdot nH_2O$ ($TX = CoBr, ZnBr, CdI, HgI, CuBr$). Все соединения, кроме бромocupрата, кристаллизуются в триклинной сингонии (пр. гр. *P*-1) изоструктурно с $(C_6H_{18}N_2)[CoCl_4]$ и $(C_6H_{18}N_2)[ZnCl_4]$ [2, 3]. Бромocupрат характеризуется сходной структурой, но содержит одну молекулу кристаллизационной воды и не изоструктурен хлорocupрату, который кристаллизуется в другой триклинной ячейке и также не содержит воды [4]. Несмотря на сходство размера анионов, галогенометаллаты также не изоструктурны тетраиодолибдату тетраметилэтилендиаммония [5]. Таким образом, в пределах родственных по составу соединений с тетраэдрическими гало- и тиоанионами наблюдается несколько типов структур.

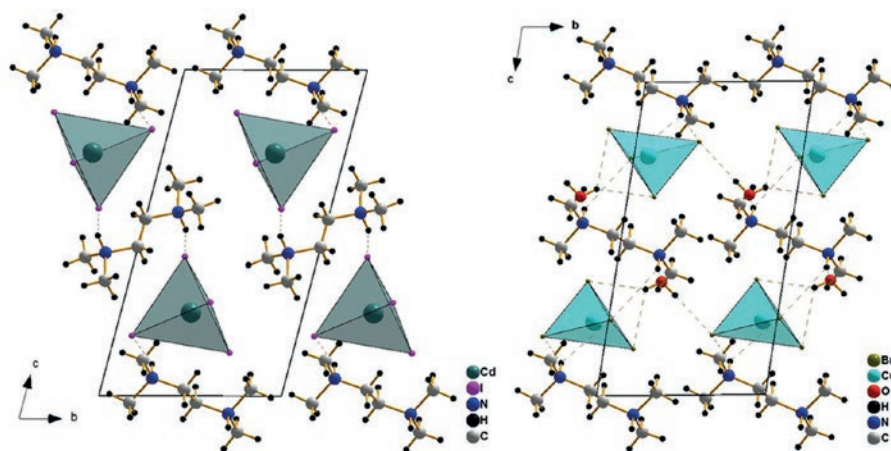


Рис.1. Кристаллические структуры тетраиодокадмата (слева) и гидрата тетрабромocupрата (справа) тетраметилэтилендиаммония.

[1] Brinkmann K.O., Wang P., Lang F. et al., Nature Rev. Mater. 2024, 9, 202-217.

[2] Bauchman R.G., Shane R.S., McCormick J.M. Acta Cryst. 2011, E67, m1.

[3] Akhtar M., Fettouhi M., Ahmed M., Khan I.U., Ahmad S. Acta Cryst. 2013, E69, m642.

[4] Wei X., Chen S., Zheng G., et al. J. Mol. Struct. 2024, 1304, 137634.

[5] Srinivasan B.R., Dhuri S.N., Näther C., Bensch W. Inorg. Chim Acta 2005, 358, 279-287.

ТЕХНОЛОГИЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ МЕТОДОМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГОРЕНИЯ НАНЕСЕННЫХ НА ОПОКУ КОБАЛЬТ-МАРГАНЦЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОЦЕССОВ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ И ОКСИДА УГЛЕРОДА

Джусупкалиева Р.И.¹, Быстрова И.М.², Борщ В.Н.², Пугачева Е.В.², Рухов А.В.³

¹Западно-Казахстанский аграрно-технический университет им. Жангир хана,
г. Уральск, Республика Казахстан

²Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мержанова РАН, г. Черноголовка, Россия
Rozaid2@mail.ru

Впервые природная опока Таскалинского месторождения Республики Казахстан использована нами в качестве носителя Co-Mn катализаторов глубокого окисления СО и углеводородов. Для получения катализаторов нами применен метод низкотемпературного горения или самораспространяющийся поверхностный термосинтез (СПТС) self-propagating surface thermo synthesis, SSTS) [1, 2]. Для этого образцы опоки были предварительно промыты водой, прокалены при 500°C, либо обработаны HCl и прокалены при 500°C. Подготовленные образцы опоки на начальном этапе были пропитаны смесью водных растворов нитратов марганца и кобальта (в пересчете на загрузку каждого металла по 5 мас.%) с добавлением мочевины, в качестве горючего. Реакцию СПТС проводили в трубчатом кварцевом реакторе с контролем температуры с помощью термопары, помещенной в слой образца. Согласно показаниям термопары через цифровой мультиметр Metex ME-31 ("Metex", Корея) строили термограммы процесса как зависимость температуры от времени. Реакция начиналась, как правило, у боковой поверхности реактора, проходила в режиме волны горения и визуально наблюдалась как волна потемнения, сопровождающаяся интенсивным газовыделением с выбросом пыли над слоем образца. После остывания образец в реакторе в среде аргона подвергали стабилизации 5% раствором H₂O₂ для предохранения от самовоспламенения на воздухе высокодисперсных металлических фаз в составе активной фазы, а затем высушивали при 90°C. Образцы носителя и катализатора изучены методами РФА и SEM/EDS, измерена удельная поверхность по БЭТ. Показано, что основными фазами в составе носителей и катализаторов являются различные модификации SiO₂, а также Na-, Ca- и Mg-алюмосиликаты. Компоненты активных фаз катализаторов обнаружены в виде оксигидроксида кобальта и манганита калия. Согласно данным SEM/EDS, в ходе обработки опоки и после нанесения АФ, исходные наноразмерные сотовые структуры на поверхности практически полностью разрушаются. эффективных состояний использовал изменение субмодальностей.

Работа выполнена по теме Гос. задания ИСМАН

[1] Borshch V.N., Bystrova I.M., Boyarchenko, O.D., Khomenko N.Yu., Belousova O.V. // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2023;32(2):126–138.

[2] Borshch V.N., Dement'eva I.M., Khomenko N.Yu. // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2019;28(1):45–49.

БИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Cu(II) НА ОСНОВЕ БИС-ГЕТАРИЛГИДРАЗОНОВ ДИАЦЕТИЛА И 2,6-ДИАЦЕТИЛПИРИДИНА: СТРОЕНИЕ И ЦИТОТОКСИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Домченков А.Д.¹, Капустина А.А.¹, Туполова Ю.П.¹, Попов Л.Д.¹, Каймакан Э.Б.¹,
Иванникова Е.В.², Щербаков И.Н.¹

¹Южный Федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

²Ростовский государственный медицинский университет, Ростов-на-Дону, Россия
domchenkov@sfedu.ru

Для исследования влияния природы дикарбонильного и гетероциклического фрагментов на строение и цитотоксические свойства комплексных соединений были синтезированы бис-гетарилгидразоны 2,6-диацетилпиридина и диацетила, содержащие хинолиновый и бензимидазольный гетероциклы. Показано, что на основе бис-хинолил- (H_2L^1) и бис-бензимидазолилгидразона (H_2L^2) 2,6-диацетилпиридина при взаимодействии с нитратом и перхлоратом меди(II) образуются биядерные комплексы с общей формулой $[Cu^I Cu^{II}(H_2L^1)_2]X_3$ [1] и $[Cu_2(HL^2)_2]X_2$ ($X = NO_3^-$, ClO_4^-), в которых бис-хинолил- и бис-бензимидазолилгидразоны находятся в пентадентатной нейтральной и монодепротонированной форме соответственно. На основе бис-гетарилгидразонов диацетила были получены биядерные комплексы состава $[Cu_2(HL)_2]X_2$ ($X = NO_3^-$, ClO_4^-), где HL – бис-хинолил- (H_2L^3) и бис-бензимидазолилгидразон (H_2L^4) в тетрадентатной монодепротонированной форме. Молекулярное строение комплексов Cu(II) показано на рисунке 1.

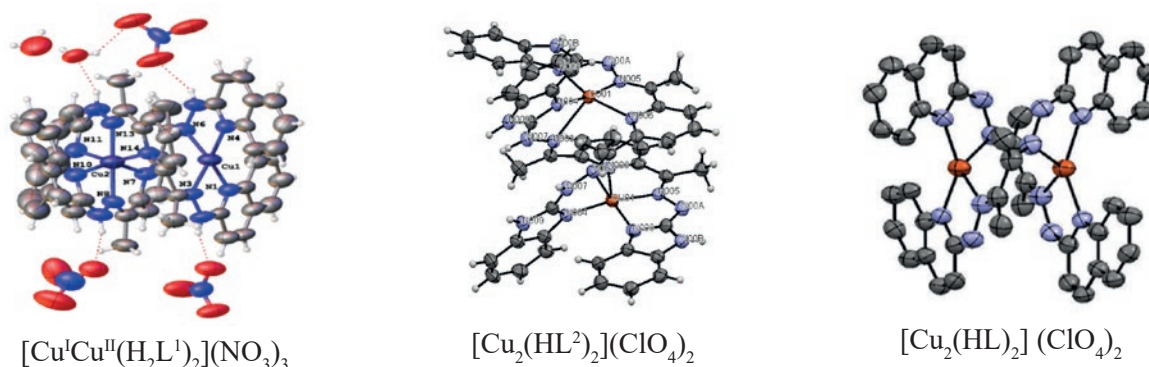


Рис. 1. Молекулярное строение комплексных соединений.

Проведение цитотоксических испытаний соединений *in vitro* показало, что все комплексы проявляют значительную активность по отношению к раковым клеткам линии гепатоцеллюлярной карциномы печени (HepG2), которая существенно зависит от природы дикарбонильного фрагмента. Так, было показано, что концентрация, при которой погибает половина раковых клеток (IC_{50}) для металлохелатов на основе бис-гетарилгидразонов 2,6-диацетилпиридина лежит в интервале 0,88–3,5 мкМ, в то время, как IC_{50} для комплексов, содержащих диацетильный фрагмент приблизительно в пять раз выше и находится в диапазоне 12,3–14,2 мкМ.

[1] Tupolova Y. P. Copper coordination compounds based on bis-quinolylylhydrazone of 2,6-diacetylpyridine: Synthesis, structure and cytotoxic activity – Polyhedron, V. 233, P. 116292, 2023.

КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НАНОСВИТКОВ ГИДРОСИЛИКАТОВ СОСТАВА $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (ГДЕ $x = 0; 0.2; \dots 1$)

Храпова Е.К., Омаров Ш.О., [Иванова А.А.](#), Кириленко Д.А.,
Кукушкина Ю.А., Красилин А.А.

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021
a.a.ivanova@mail.ioffe.ru

Структура слоистых гидросиликатов состава $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ характеризуется наличием в ней металл-кислородного и кремний-кислородного слоёв, по причине размерного несоответствия которых происходит её сворачивание с образованием наносвитков [1]. Уникальные физико-химические свойства, такие как развитая удельная площадь поверхности, термическая стойкость, а также возможность модификации структуры путём изоморфного замещения катионов магния в металл-кислородном слое одним или несколькими катионами переходных металлов (Ni^{2+} , Co^{2+} , $\text{Fe}^{2+/3+}$, Cu^{2+} и др.), обуславливают перспективность применения этих материалов в качестве носителей катализатора [2].

Синтез каталитически активных композитных материалов осуществлялся в несколько этапов: получение исходной композиции путём обратного соосаждения водных растворов $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (в требуемом стехиометрическом соотношении) в растворе NaOH с растворенным в нём аморфным SiO_2 ; гидротермальная обработка осадков при 200°C в растворах NaOH или Na_2SO_3 ; термическая обработка в токе Ar-H_2 смеси при 600°C или 550°C . Образцы представляли собой структурированные моно- и би-металлические катализаторы, активные центры которых сильно связаны с силикатной матрицей (рисунок 1).

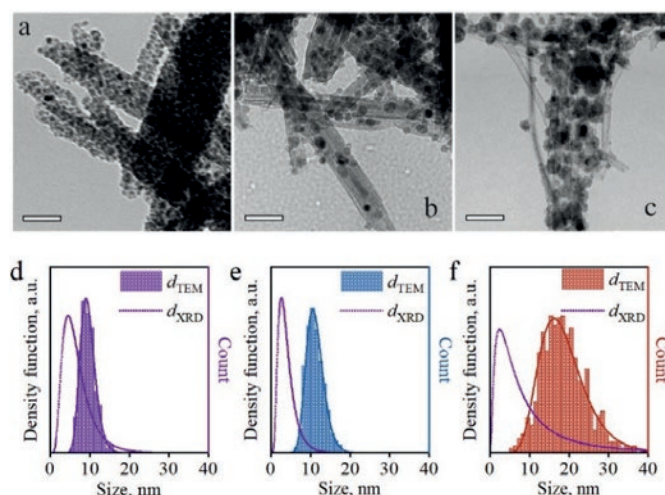


Рис. 1. ПЭМ-изображения и распределения частиц металлов (или сплава) по размерам для катализаторов $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$: (a),(d) $x = 0$; (b),(e) $x = 0.4$; (c),(f) $x = 1$

[1] Krasilin A.A., Khrapova E.K., Maslennikova T.P. Cation doping approach for nanotubular hydrosilicates curvature control and related applications // Crystals. – 2020. – Т. 10. – №. 8. – С. 654.

[2] Khrapova E.K. et al. Thermal behavior of Mg– Ni- phyllosilicate nanoscrolls and performance of the resulting composites in hexene-1 and acetone hydrogenation // ChemNanoMat. – 2021. – Т. 7. – №. 3. – С. 257-269.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОКСИДА ТАНТАЛА (V) НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОНИКЕЛЕВЫХ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Иванова Е.А.¹, Богатырев Д.М.¹, Косов Я.И.¹, Косых И.Н.¹, Пакальнис В.В.¹,
Новожилова О.С.¹, Ларина М.В.¹, Машьянова Л.В.¹, Олязаев А.Э.²,
Махов С.В.², Пешков А.М.²**

¹ООО «Институт Гипроникель», 195220, Санкт-Петербург, Россия

²АО «Кольская ГМК», 184507, г. Мончегорск, Россия

IvanovaElAn@nornik.ru

Слоистые оксиды переходных металлов типа $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$, где $x>0,6$), ввиду высокой плотности энергии являются одними из самых востребованных катодных материалов (САМ) для литий-ионных аккумуляторов. В то же время, широко известно, что с увеличением доли никеля в составе оксида возрастает нестабильность материала, обусловленная тенденцией слоистой структуры на основе никеля и лития к катионному смешиванию. Возможным решением данной проблемы является использование допирующих компонентов, таких как Al, Ti, Zr, W, Ta и др [1].

Проведено исследование влияния Ta_2O_5 на характеристики САМ составов $\text{LiNi}_{0,87}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,03}\text{O}_2$ и $\text{LiNi}_{0,87}\text{Co}_{0,09}\text{Mn}_{0,3}\text{Al}_{0,01}\text{O}_2$. Прекурсоры (РСАМ) получены в ООО «Институт Гипроникель» методом соосаждения, введение добавок осуществляли на стадии высокотемпературной термообработки РСАМ с LiOH. Полученные материалы исследовались методами АЭС(ИСП), РСМА, ЭДС, РФА и др. С целью определения удельной разрядной емкости проведены электрохимические испытания материалов.

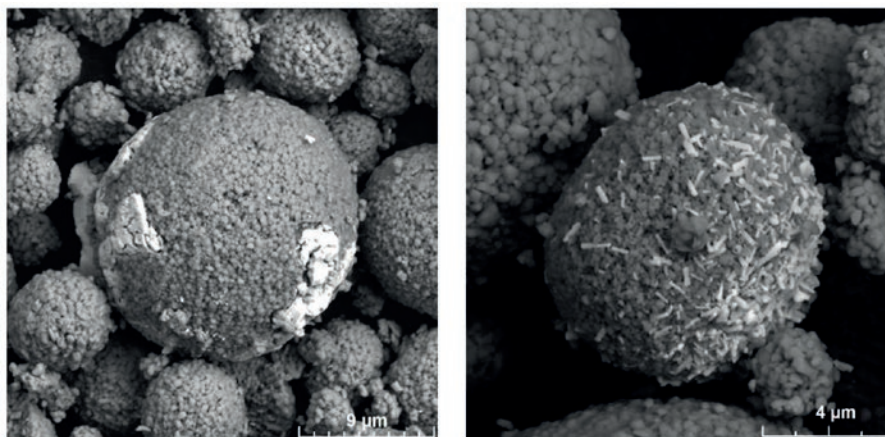


Рис. 1. Микрофотографии катодного материала, допированного Ta_2O_5

При допировании САМ Ta_2O_5 наблюдается увеличение удельной разрядной ёмкости на первом цикле, в режиме 0.1 С, и мощности материала (способности отдавать/принимать заряд при больших значениях плотности тока), по сравнению с исходным образцом, без допанта, что подтверждает эффективность выбранного метода допирования.

[1] Hendri Yo. B. *et al.* Two birds with one stone: One-pot concurrent Ta-doping and -coating on Ni-rich $\text{LiNi}_{0,92}\text{Co}_{0,04}\text{Mn}_{0,04}\text{O}_2$ cathode materials with fiber-type microstructure and Li^+ -conducting layer formation/ Journal of Colloid and Interface Science – 2024. Vol. 661. P. 289-306.

ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ СИНЕГО ЦВЕТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ

Кодирова У.А., Хомидов Ф.Г., Хонимкулов Ж.Ф., Кадырова З.Р.

Лаборатория химии силикатов и химической технологии ИОНХ АН РУз

Ташкент, Узбекистан

umida.aslonovna96@mail.ru

Одним из перспективных направлений в области материаловедения является производство керамических пигментов на основе кристаллических структур шпинели, корунда, граната, виллемита. Керамические пигменты в основном синтезируются при температурах 1300-1400°C из дорогостоящего и высококачественного сырья, зачастую с использованием химреактивов. В связи с этим изучена возможность получения керамических пигментов виллемитовой структуры с применением кварцевого песка и микрокремнезема в качестве альтернативы оксиду кремния. Компонентный состав синтезированных пигментов на основе смесей ZnO+CoO с введением в каждый состав кремнеземистого компонента в количестве 27 мас.%, в виде оксида кремния (SiO_2), кварцевого песка и микрокремнезема.

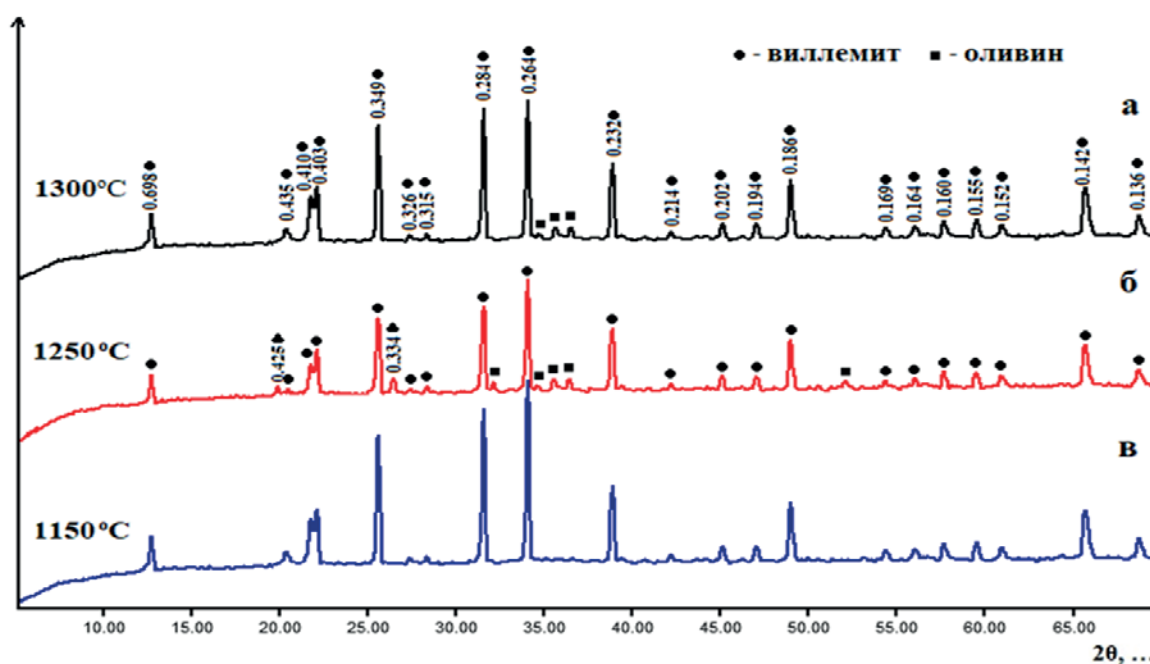


Рис. 1. Рентгенограмма образцов синтезированных пигментов с использованием оксида кремния (а), кварцевого песка (б) и микрокремнезема (в)

Результаты рентгенофазового анализа (рис.1) образцов синтезированных пигментов при температурном интервале 1150-1300°C показали, присутствие фазы со структурами виллемита (Zn_2SiO_4) и оливина с соответствующими дифракционными максимумами, в образцах с использованием оксида кремния при температуре 1300°C, кварцевого песка 1250°C и микрокремнезема 1150°C.

Таким образом, использование микрокремнезема позволяет значительно снизить температуру обжига (на 100-150°C), что способствует снижению энергозатрат и делает процесс производства керамических пигментов более экономичным и технологически эффективным.

ВЛИЯНИЕ КРЕМНЕЗЕМНОГО МОДУЛЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНОГО ЦЕОЛИТА ZSM-5

Королева Е.Р.¹, Караваев А.А.²

¹РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Москва, Россия

²ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия
aleksankarav@yandex.ru

Цеолит структурного типа ZSM-5 широко применяется в различных областях, включая кислотно-основный катализ в нефтегазопереработке и нефтегазохимии [1]. В настоящее время крайне актуальным направлением является синтез и использование наноразмерных цеолитов, благодаря высокому соотношению удельной поверхности к объему частиц и наличию межчастичной пористости, что обеспечивает эффективный доступ крупных молекул к активным центрам катализатора. Исследования стратегий синтеза показало, что тщательный выбор условий процесса оказывает значительное влияние на физико-химические свойства цеолита ZSM-5. Одним из ключевых параметров синтеза является кремнеземный модуль (соотношение SiO_2 и Al_2O_3 в реакционной смеси) [2]. Молярное соотношение SiO_2 и Al_2O_3 в реакционной смеси влияет не только на кислотные свойства цеолита, но и может влиять на морфологию и пористую структуру [3].

В данной работе впервые установлено влияние кремнеземного модуля на физико-химические свойства (пористую структуру, морфологию и кислотные свойства) наноразмерного цеолита структурного типа ZSM-5, полученного гидротермально-микроволновым методом непосредственно в протонной форме. Синтезированные образцы охарактеризованы комплексом анализов: РФА, РЭМ, ПЭМ, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота и термопрограммируемая десорбция аммиака. Выявлено, что общая кислотность образцов возрастает в 6 раз с уменьшением кремнеземного модуля за счет увеличения содержания алюминия. Все синтезированные материалы характеризуются развитой удельной поверхностью. Наибольшим объемом пор, объемом мезопор и внешней удельной поверхностью обладают образцы с модулем 177 и 240.

**Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда
(проект № 23-73-30007)**

- [1] F. Mohammadparast, R. Halladj, S. Askari. The Crystal Size Effect of Nano-Sized ZSM-5 in the Catalytic Performance of Petrochemical Processes: A Review // Chem. Eng. Commun. – 2015. – V. – 202. – P. 542-556.
- [2] M. Al-Eid, E. Alnaimi, A.A. Alqarawi, R.A. Ghamid, E.N. Al-Shafei, D.E. Sewdan, L. Ding. Effect of ZSM-5 particle size and framework silica-to-alumina ratio on hexane aromatization // Catalysis Research. – 2022. – V. 2. – № 2. – P. 1-19.
- [3] L. Shirazi, E. Jamshidi, M.R. Ghasemi. The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size // Cryst. Res. Technol. – 2008. – V.43. – № 12. – P. 1300-1306.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ

Кроликов А.Е., Немкова Д.И., Сайкова С.В.

Сибирский Федеральный университет, Красноярск, Россия
antonkrolikov@mail.ru

Одним из перспективных направлений в получении наночастиц является использование ультразвука. Вероятность образования кавитационных пузырьков, их стабильность, а также поглощенная акустическая мощность определяются физическими свойствами жидкой фазы (плотность, вязкость, температура кипения и др.) и параметрами ультразвукового оборудования (мощность, частота) [1,2].

Исследовано влияние параметров ультразвуковой обработки на протекание процесса диспергирования алюминиевой фольги в различных средах. В качестве среды для изучения интенсивности (мощности) сферических ударных волн использовали воду, N-метилпирролидон (МП), диметилсульфоксид (ДМСО), N,N-диметилформамид (ДМФА). В качестве источника ультразвука - ультразвуковой аппарат «Волна» (УЗТА-0,4/22-ОМ). Измерена поглощенная акустическая мощность для дисперсионных сред, которая составила (Вт/см^3): МП – $1,1 \pm 0,2$; H_2O ; $0,8 \pm 0,3$; ДМСО – $0,7 \pm 0,1$; ДМФА – $0,3 \pm 0,1$. Продукты диспергирования исследованы методами ПЭМ, EDX, ДРС.

По данным динамического рассеяния света (рис. 1), для всех полученных органоэолой наблюдалось бимодальное распределение частиц по размерам, при этом размер частиц мало зависел от природы органического растворителя и составлял 34-50 нм и 170-200 нм, что значительно отличается от крупности частиц, полученных в воде (150 нм и 320 нм). Это свидетельствует о предпочтительном использовании для диспергирования жидкостей с высокой температурой кипения.

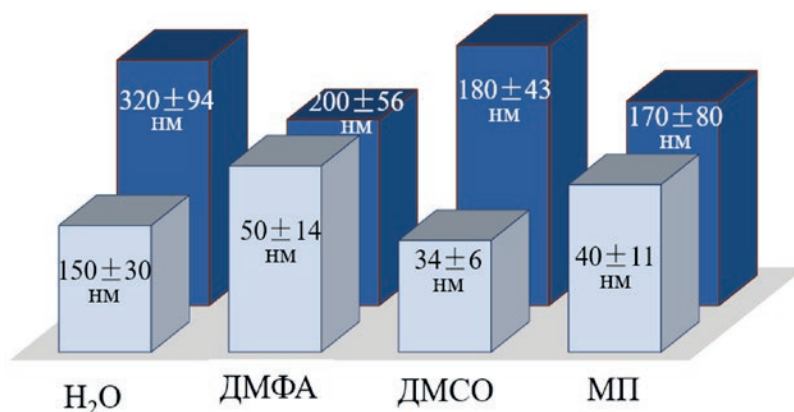


Рис. 1. Гистограмма распределения размера частиц в золях

[1] Mohammad K., Abhinav P., Andrew H., Koulis P. Characterization of shock waves in power ultrasound // Journal of Fluid Mechanics. 2021. Vol. 915. P. 1-14.

[2] Mohammad K., P. Abhinav P., Justin M. Cavitation-induced shock wave behaviour in different liquids // Ultrasonics Sonochemistry. 2023. Vol. 94. P. 1-11.

РАЗДЕЛЕНИЕ ПАРЫ Ni/Cu МЕТОДОМ ЖИДКИХ ПСЕВДОМЕМБРАН С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЛУБОКОГО ЭВТЕКТИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ Д2ЭГФК/МЕНТОЛ

Лобович Д.В., Милевский Н.А., Заходяева Ю.А.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
ldv@igic.ras.ru*

Медь и никель широко применяются в производстве аккумуляторов, магнитов, износостойких сплавов, катализаторов и других продуктов благодаря своим уникальным свойствам, таким как высокая электропроводность, температура плавления и способность образовывать сплавы с другими элементами. Основные источники меди и никеля – сульфидные, латеритные и медно-никелевые руды. Схожесть физико-химических свойств данных металлов препятствует их эффективному разделению. Традиционные методы, такие как осаждение и кристаллизация, недостаточно эффективны, поэтому предпочтение отдается гидрометаллургическому методу, однако данная технология часто сталкивается с проблемой разделения меди, никеля и примесей (кобальт, железо, алюминий). Современные разработки в области экстрагентов, такие как глубокие эвтектические растворители, позволяют повысить селективность и экологичность процессов, однако традиционная жидкостная экстракция требует больших объемов растворителей, что ограничивает ее применение. Несмотря на перспективность глубоких эвтектических растворителей, их промышленное применение ограничено сложностями масштабирования из-за больших объемов использованных дорогостоящих экстрагентов. Инновационный метод масштабирования экстракционных технологий, известный, как многостадийная трехфазная экстракция или метод жидких псевдомембран позволяют снизить затраты и объемы используемых реагентов [1].

В данной работе предложена многостадийная трехфазная экстракция как метода эффективного применения глубоких эвтектических растворителей в процессах разделения пары Cu/Ni из модельного раствора выщелачивания руды. Метод реализован на серийном экстракционном оборудовании, которое представляет собой каскад смесителей-отстойников, где жидкая мембрана – глубокий эвтектический растворитель Д2ЭГФК/ментол циркулирует между блоками экстракции, где при pH=5 селективно извлекается медь(II), и реэкстракции 2 моль/л H₂SO₄, обеспечивая эффективное разделение металлов и концентрирование меди(II) в фазе реэкстракта. Этот подход позволяет снизить затраты экстрагента, повысить селективность и минимизировать экологическую нагрузку, что делает его перспективным для гидрометаллургической промышленности.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования России (грант № 075-15-2024-534). Исследование выполнено на оборудовании ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

[1] Kostanyan A.E., Lobovich D.V., Zakhodyaeva Y.A., Tsivadze A.Y., Voshkin A.A., Multistage three-phase extraction as a tool for application of deep eutectic solvents in non-ferrous metals separation processes//Chemical Engineering Research and Design, 2025, Vol. 214, P. 339-350.

ВЛИЯНИЕ K_2CO_3 ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАФЕНСОДЕРЖАЩИХ СТРУКТУР МЕТОДОМ БЫСТРОГО ДЖОУЛЕВОГО НАГРЕВА

Лоскин Н.Н., Васильева Е.Д., Попов Д.Н., Прокопьев А.Р.

Молодежная лаборатория Дизайн центр электроники СЕВЕР,
СВФУ им. М.К. Аммосова, Якутск, Россия
loskinnn@s-vfu.ru

В работе представлены результаты исследования влияния K_2CO_3 1% по масс. к углеродно-полимерным прекурсорам для получения графенсодержащих порошков методом быстрого джоулевого нагрева (БДН). Ранее, авторами были получены углеродные порошки с содержанием графеновых чешуек методом БДН [1]. В настоящем исследовании прекурсоры перед процессами БДН имели массу 3 г. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) выявлено, что полученные материалы содержат в себе графеновые чешуйки, о чем свидетельствует полоса D+G на рис. 1а. Методом рентгеноструктурного анализа выявлено, что внедрение K_2CO_3 позволяет получить более упорядоченные структуры по сравнению с образцами без предварительной обработки (рис 1б). Анализ положения и интенсивности пиков, представленных на рис. 1б, дает возможность предполагать, что высокие скорости нагрева и охлаждения, характерные для метода БДН, значительно увеличивают степень графитизации по сравнению с исходным прекурсором. В докладе будут обсуждены результаты настоящего исследования.

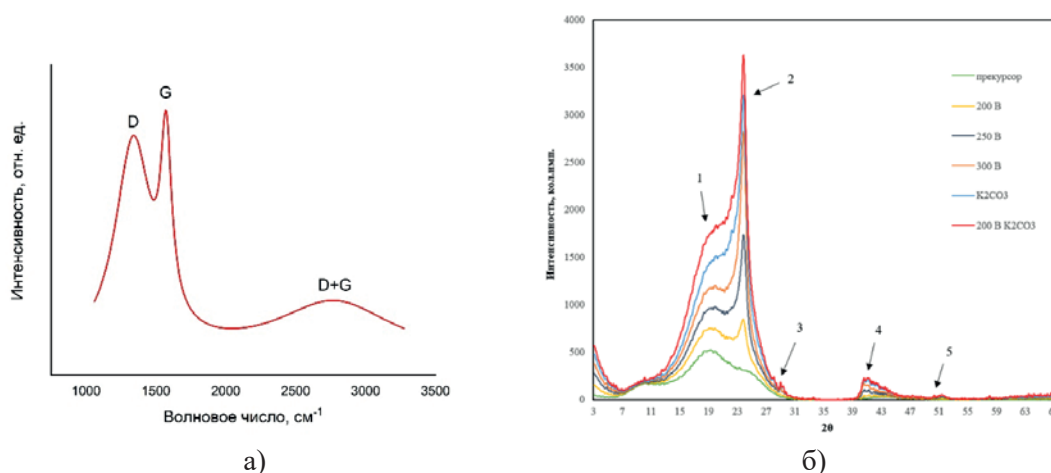


Рис. 1. а) Спектры КРС углеродного порошка, полученного методом БДН при разряде конденсаторного блока 200 В; б) дифрактограммы исходного прекурсора и образцов после БДН

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках проекта FSRG-2025-0009.

[1] Прокопьев А. Р. и др. Получение быстрым джоулевым нагревом углеродных графенсодержащих порошков и их применение в качестве модификаторов для стекловолокна // Природные ресурсы Арктики и Субарктики. – 2025. – Т. 29. – №. 4. – С. 651-660.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЛЕВИНИТА И ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПРОЦЕСС СИНТЕЗА

Мамедова Г.А., Насирли Г.Ф.

*Институт Природных Ресурсов МНО АР, Нахчыван, Азербайджан
gunelmamadova@mail.ru*

На природной основе в присутствии структурообразующего агента гидроксида тетраметиламмония (ТМАОН) синтезирован малоизученный цеолит – левинит. В качестве природных минералов были использованы образцы галлуазита Пиригельского месторождения, вулканическое стекло – обсидиан из вершины Гапыджык и доломит Неграмского месторождения Нахчыванской Автономной Республики.

Гидротермальный синтез проводили в автоклавах типа Мори, объемом 18 см³, при коэффициенте заполнения $F = 0,8$. Гидротермальную кристаллизацию проводили без создания градиента температуры ($\Delta T = 0$) и без перемешивания реакционной массы, в присутствии гидроксида тетраметиламмония (ТМАОН). Отношение твердой и жидкой фаз составляло 1:5. В качестве термального раствора были использованы растворы NaOH разной концентрации. Отношение исходных компонентов галлуазита (Г), доломита (Д) и обсидиана (Об) взято как Г:Д:Об=1:1:1. Гидротермальный синтез левинита изучали в температурном интервале 100-300°C, с концентрацией термального раствора NaOH, варьирующей в диапазоне 10-35 %, в течение 50-150 часов.

Оптимальными промежутками условий синтеза левинита со 100 % степенью кристалличности и фазовой чистотой оказались: температура 200°C, концентрация термального раствора NaOH (c_{NaOH}) – 20-30 %, время обработки – 100 часов.

Установлено, что при температуре ниже 200°C в продуктах кристаллизации присутствовали филлипсит + шабазит, а выше 200°C (200-300°C) – левинит, филлипсит, альбит; при концентрации термального раствора ниже 20 % были получены низкокristаллический левинит + кристаболит, а выше 30 % – чистый шабазит; при времени обработки ниже 100 часов получают низкокristаллизованный левинит + филлипсит, в диапазоне 100-150 часов получили левинит, анальцим, а выше 150 часов кристаллизовался чистый анальцим.

Согласно рентгенофазовому анализу левинит кристаллизуются в ромбоэдрической сингонии с параметрами $a = 10,75 \text{ \AA}$, $\alpha = 76^\circ 25'$. Согласно результатам дериватографического анализа кривая дифференциально-термического анализа (ДТА) левинита характеризуется двумя эндоэффектом. Дегидратация цеолита левинита происходит в двух стадиях. Эти стадии сопровождаются двумя эндотермическими эффектами в широком температурном интервале от 100 до 500°C. При всех этих стадиях потеря в весе составляет 17,60%. Первый эндотермический эффект с максимумом 160°C относится к молекулам воды, находящихся в полостях структуры, второй же – эта кристаллическая вода в структуре левинита. Полная дегидратация цеолита левинита заканчивается при 500°C. Как показал рентгенографический анализ, при 1000°C структура левинита стабильна, поднятие же температуры выше этого значения, то есть при 1100°C, его структура разрушается.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГЕМАТИТОВЫХ ПОРОД ЖАМАНСАЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Матчанов Ш.Ш.¹, Усманов Х.Л.²

¹Ургенчский Государственный Университет,

²Лаборатория Химия и химическая технология силикатов ИОНХ АН РУз,
Ташкент, Узбекистан
matchonovshoxzod7@gmail.com

Гематитовые породы широко распространены не по всей поверхности земной коры. Например, в Российской Федерации, Германии, Франции и др. государствах имеются крупные залежи железосодержащих руд [1]. Однако в республике Узбекистан мало исследованных месторождений железосодержащих руд, а имеющиеся месторождения отличаются очень низким содержанием Fe_2O_3 в составе породы.

Поэтому разработка и поиск области применения железосодержащих руд в различных отраслях промышленности имеет актуальное значение в развитие экономики Республики. Химико-аналитический анализ показал, что вещественный состав включает в мас. %: SiO_2 -56,28, Al_2O_3 -16,27, Fe_2O_3 -13,41 из них FeO -7,20, TiO_2 -0,74, CaO -3,21, R_2O -1,86 и п.п.п.-7,41.

Исследование его фазового состава рентгенофазовым методом показал, что в основном присутствуют минералы кварца $d=0,424$; $0,334$; $0,296$; $0,199$; $0,181$ нм, $d=0,740$; $0,426$; $0,374$; $0,375$; $0,178$ нм, соответствующие глинистым минералам и относящиеся к минералам гематита (Fe_2O_3 и FeO) с межплоскостными расстояниями $d=0,296$; $0,260$; $0,211$; $0,172$ нм.

Термическая обработка гематитовой породы при различных температурах показал, что при низких температурах наблюдаются эффекты температуре $700-800^\circ\text{C}$ гематитовая породы приобретает темно красный оттенок. Наблюдаются ИК спектроскопические эффекты полос поглощения $3694,67-3621,45$ см^{-1} , указывающие на наличие ОН группы кристаллически связанной воды, $1025,06-909,49$ см^{-1} , указывающие на эффекты FeO и Fe_2O_3 соответственно эффекты $526,17$ и $442,60$.

Исследования показали, что при температуре $700-800^\circ\text{C}$ происходит изменение валентности оксидов железа и в структуре наблюдается переход в форму Fe_2O_3 . Этот процесс подтверждается результатом ИКС анализа, где наблюдаются спектроскопические эффекты полос поглощения в колебательном спектре $1021,47$ см^{-1} , $793,92$ см^{-1} , $776,69$ см^{-1} соответствующие Fe_2O_3 , а эффекты, указывающие на наличие ОН групп, полностью исчезают.

Таким образом результаты исследования показали, что при термообработке гематитовых пород происходит дегидратация породы и окисление FeO до Fe_2O_3 . При этом цвет породы приобретает ярко красный оттенок. Полученный материал можно считать перспективным материалом для производства различных видов декоративных строительных материалов.

[1] Варичев А.В., Кретов С.И., Кузин В.Ф. Крупномасштабное производство железорудной продукции в Российской Федерации / Под научн. ред. В.Ф. Кузина. – М.: Издательство «Горная Книга», Издательство Московского государственного горного университета, 2010. – 395 с.

РАЗРАБОТКА ПОДХОДА К МОЛЕКУЛЯРНОМУ ДИЗАЙНУ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ (III) – ЯРКИХ КРАСНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ В OLED

[Мещерякова Е.А.](#)^{1,2}, Татарин С.В.¹, 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*

Фотофизические свойства циклометаллированных комплексов иридия (III) определяют их применение в качестве эмиттеров в светоизлучающих диодах. Однако существенные трудности вызывает получение соединений, интенсивно излучающих в красной/ближней ИК-области. Кроме того, в работах, посвященных разработке новых соединений, исследователи фокусируются в первую очередь на мооядерных гетеролептических бис-циклометаллированных комплексах Ir (III). Непосредственное использование в качестве эмиттеров их димерных хлоридных прекурсоров может быть достаточным и приведет к сокращению синтетической и технологической цепочки, обеспечивая более рациональное использование ресурсов.

В настоящей работе представлена методология для быстрого и точного (среднее абсолютное отклонение 6–12 нм) предсказания положения максимума фосфоресценции ЦМК иридия (III) различной природы: нейтральных, катионных, а также цвиттер-ионов. Определены особенности электронной структуры, влияющие на интенсивность люминесценции бис-циклометаллированных хлоридных димеров: получены оценки энергии граничных орбиталей, рассчитано распределение спиновой плотности в T_1 состоянии. Определено, что локализация спиновой плотности преимущественно на органической части металлоцикла обуславливает отсутствие люминесценции для большинства представителей класса циклометаллированных димеров. В свою очередь, частичное удаление спиновой плотности от металлоцикла (концентрация на нафтимидазольной плоскости) приводит к появлению люминесцентного T_1 состояния.

На основании полученной методологии подобрана новая лигандная система, синтезированы и структурно охарактеризованы димер $[\text{Ir}(\text{dbpz})_2\text{Cl}]_2$ с дибензофеназином в качестве циклометаллированного лиганда и соответствующий гетеролептический комплекс иридия(III) $[\text{Ir}(\text{dbpz})_2\text{acac}]$ с ацетилацетоном в качестве дополнительного лиганда. Показано, что димерный комплекс демонстрирует узкую (FWHM – 40 нм) и сравнительно интенсивную (квантовый выход в толуоле – 30%) фосфоресценцию при комнатной температуре. Смоделированы спектры поглощения и фосфоресценции для комплексов Ir (III) с замещенными ди- и монобензофеназинами, определены комбинации донорных и акцепторных заместителей, потенциально обеспечивающих наибольший батохромный сдвиг.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда РНФ-24-73-10232.

СИНТЕЗ НАНОМАТЕРИАЛОВ TiO_2 , ЛЕГИРОВАННЫХ Ni И Co, ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Мусаев Х.Б.¹, Хорошко Л.С.², Рузимурадов О.Н.³, Ёкубов И.Р.⁴

¹Институт фундаментальных и прикладных исследований при Национальном исследовательском университете ТИИИМСХ, Узбекистан

²Беларуский государственный университет

³Туринский политехнический университет в Ташкенте, Узбекистан

⁴Национальный университет Узбекистана

musaevkhusniddin90@gmail.com

Диоксид титана (TiO_2) является широко изученным полупроводниковым материалом благодаря своим превосходным фотокаталитическим свойствам, химической стабильности и экологической совместимости [1]. Однако его практическое применение в фотокатализе, особенно в видимом свете, ограничено его широкой запрещенной зоной и высокой скоростью рекомбинации электронов и дырок.

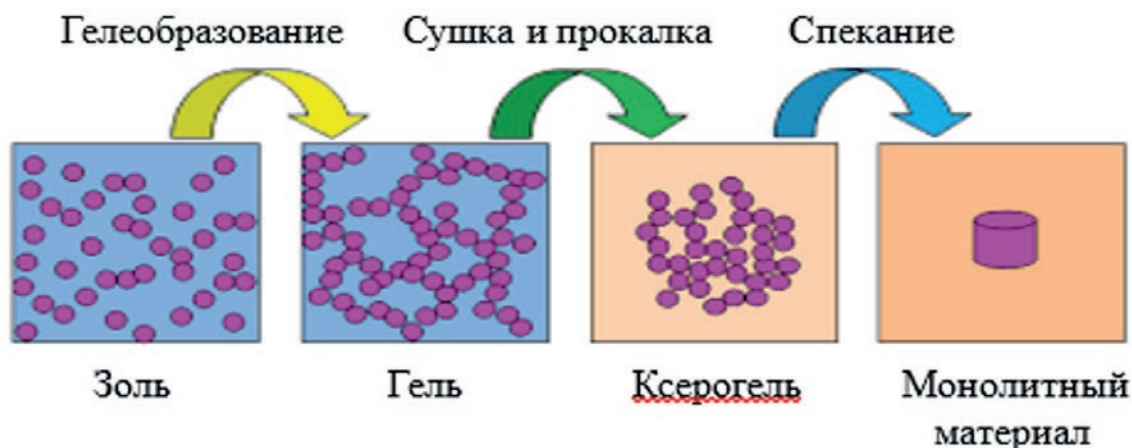


Рис. 1. Стадии формирования золь-гель синтеза материалов

Наноматериалы TiO_2 , легированные Co и Ni, синтезированные методом золь-гель, демонстрируют повышенную фотокаталитическую активность (рис. 1). Синергетические эффекты двойного легирования улучшают поглощение видимого света и разделение зарядов. В этом исследовании изучаются параметры синтеза, структурные и оптические свойства, а также потенциальные применения в очистке окружающей среды, в частности, в очистке сточных вод. Это исследование подчеркивает важность оптимизации параметров синтеза и концентраций легирующих примесей для достижения желаемых свойств в солегированных наноматериалах TiO_2 . Будущие исследования могут изучить масштабируемость этого подхода и дальнейшие приложения в технологиях преобразования и хранения энергии, продвигая устойчивые решения для экологических проблем [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного проекта AL-9925025433.

[1] Ruzimuradov O., Musaev Kh., Mamatkulov Sh., Butanov Kh., Gonzalo-Juan I., Khoroshko L., Turapov N., Nurmanov S., Razzokov J., Borisenko V., Riedel R. Structural and optical properties of sol-gel synthesized TiO_2 nanocrystals: Effect of Ni and Cr (co)doping. Optical Materials, 143, 2023. 114203, pp. 1-8.

[2] J Kasiuk, L Khoroshko, A Baglov, V Akulich, V Bayev, K T Do, T H Nguyen, H K Vu, D V Zhyhulin and T N Anh Nguyen. Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol. 2025, 16, 015010.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СТАТИСТИЧЕСКОГО СОПОЛИМЕРА ПОЛИПРОПИЛЕНА / КОМПАТИБИЛИЗАТОРА / ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Мустафаева Ф.А., Кахраманов Н.Т., Исмаилов И.А., Ибрагимов Р.А.

*Институт Полимерных Материалов Министерства Науки
и Образования Азербайджанской Республики, г. Сумгаит, Азербайджан
mustafayevafatima@mail.ru*

Свойства наполненных материалов во многом зависят от типа наполнителей. Натуральные наполнители, получаемые из возобновляемых ресурсов, привлекли внимание благодаря своему потенциалу улучшения механических характеристик и устойчивости получаемых композитов. Минеральные наполнители — это недорогие добавки, которые заменяют дорогостоящие полимеры. Обычно используемые минеральные наполнители находятся в состоянии порошка или волокна. Минеральные наполнители часто используются в полимерной матрице для изменения и балансировки свойств полимеров [1, 2]. Они используются в полимерных композитах для передачи некоторых свойств минералов матрице, то есть для улучшения свойств матрицы и повышения эксплуатационных характеристик. Использование минеральных наполнителей постоянно увеличивается. В данном исследовании описывается, как различные минералы такие как бентонит, базальт, клиноптилолит, везувиан влияют на свойства композитных материалов на основе статистического сополимера полипропилена / компатибилизатора / гидроксида алюминия. Композиты изготавливались с использованием двухвалкового нагревателя. Температура для обеих валцов была установлена на уровне 170 °С, после чего в расплавленный полимер добавлялись сначала компатибилизатор, а затем наполнители. Смешивание проводилось в течение 10 мин, после чего проводилось формование в гидравлическом прессе. В состав композита входило 5, 10, 15, 20 и 25 масс. % природного минерального наполнителя. Концентрация наполнителей была зафиксирована на уровне 50 мас. % от общего количества композита. Результаты показали, что исследованные минеральные наполнители оказывают разное влияние в зависимости от их природы и количества. Наилучшие результаты были получены для образцов, содержащих базальт, поскольку прочность и относительное удлинение возрастали по мере увеличения количества базальта в композитах на основе статистического сополимера полипропилена / компатибилизатора / гидроксида алюминия. В образцах, содержащих бентонит, клиноптилолит и везувиан, наблюдалось увеличение текучести расплава с увеличением их количества.

[1] *Shrivastava A.* 4 - Additives for Plastics, Editor(s): Anshuman Shrivastava, In *Plastics Design Library, Introduction to Plastics Engineering*, William Andrew Publishing. 2018. P. 111-141. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-39500-7.00004-6>

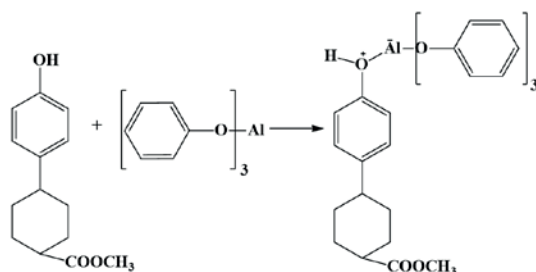
[2] *Sauerwein R.* Mineral Filler Flame Retardants. In *Non-Halogenated Flame Retardant Handbook*, A.B. Morgan (Ed.). 2021. <https://doi.org/10.1002/9781119752240.ch3>

ПРИМЕНЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИЯ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССАХ АЛКИЛИРОВАНИЯ ФЕНОЛА

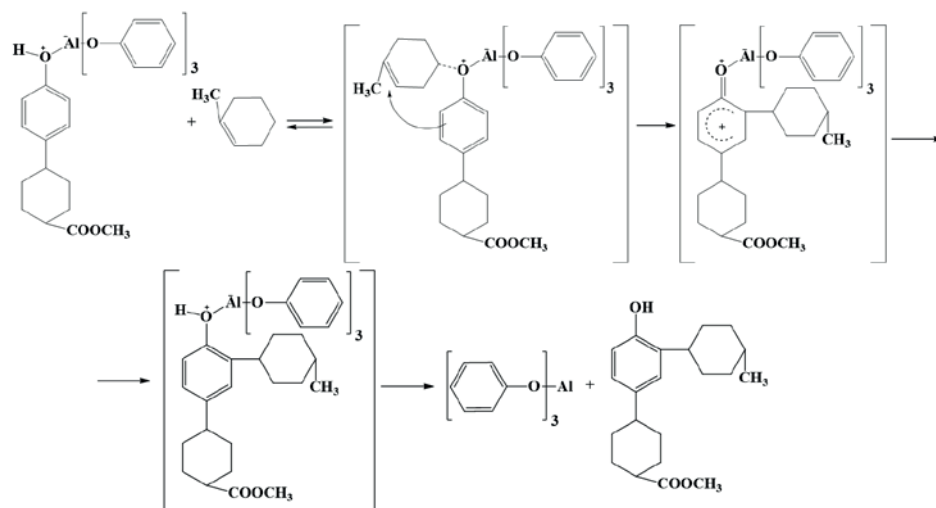
Расулов Ч.К., [Нагиева М.В.](#), Гаджиева Г.Ф., Алиева-Пашаева К.Ш.

Институт Нефтехимических Процессов им. Ю.Г.Мамедалиева
 Министерства Образования и Науки Азербайджана, г. Баку
mehri.nagieva@mail.ru

Для процесса алкилирования фенола применяют ряд катализаторов, как известно, проведение реакции в присутствии кислотных катализаторов приводит к сложным смесям изомерных алкилфенолов, а фенолят алюминия является региоселективным катализатором и позволяет получать *орто*-замещенные алкилфенолы с 85%-ым выходом [1, 2]. В работе представлен вероятный механизм алкилирования эфирсодержащего *пара*-замещенного фенола 1-метилциклогексенном в присутствии катализатора фенолята алюминия.



Ориентация алкильной группы при вступлении в ароматическое ядро определяется электронодонорными свойствами гидроксильной группы: за счет сильного (+) мезомерного эффекта повышается электронная плотность в *орто*- и *пара*-положении к гидроксильной группе, и далее при перегруппировки π -комплекса в σ -комплекс алкильная группа фиксируется в *орто*-положении, с образованием целевого пространственно-затрудненного фенола.



[1] Колчина Г.Ю., Тухватуллин Р.Ф., Бабаев Э.Р. и др. Пространственно-затрудненные фенолы как антиокислительные, антикоррозионные и антимикробные присадки к минеральным смазочным маслам – НефтеГазоХимия, 2017, № 1, с. 10-13

[2] Чукичева И.Ю., Кучин А.В., Спирихин Л.В. и др. Алкилирование фенола камфеном в присутствии фенолята алюминия – Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения, 2003, № 1, с.9-13.

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОГО СЕЛЕНА, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО НЕОНОЛОМ

Назаретова Е.Д., Рехман З.А., Голик Д.Б., Искоскова А.Д., Коротин И.Н.

ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет», Ставрополь, Россия
ekaterina.nazaretova@mail.ru

Наночастицы селена обладают рядом преимуществ относительно неорганической формы – селенита натрия: большей биологической активностью, биодоступностью, а также антиоксидантной активностью [1]. Благодаря уникальным свойствам наноразмерного селена, наблюдается интерес на проведение исследований его свойств. Ведутся разработки биологически активных добавок и лекарственных препаратов на основе наночастиц селена, также исследуется их эффективность при профилактике и лечении опухолевых заболеваний [2].

Целью данной работы является разработка метода синтеза наноразмерного селена, стабилизированного неолом, а также исследование среднего гидродинамического радиуса частиц.

Синтез наночастиц селена проводили методом химического восстановления в водной среде. В качестве стабилизатора использовали неионогенное поверхностно-активное вещество из класса оксиэтилированных алкилфенолов – неонол. Для оптимизации параметров синтеза проводили многофакторный эксперимент: варьировали молярные концентрации прекурсора, восстановителя и стабилизатора. Исследование среднего гидродинамического радиуса полученных частиц проводили методом динамического рассеяния света (DLS) на приборе *Photocor-Complex* (ООО «Антек-97», Российская Федерация). Компьютерную обработку полученных результатов осуществляли с использованием программного обеспечения *DynaLS*. В результате математической обработки полученных данных получена трехмерная тернарная зависимость. Анализ тернарной поверхности показал, что концентрации прекурсора, стабилизатора и восстановителя оказывают значительное влияние на средний гидродинамический радиус частиц. Размер полученных частиц варьируется от 20 до 3000 нм. Оптимальными параметрами для синтеза наночастиц селена, стабилизированных неолом являются следующие значения концентраций: селенистая кислота – 0.12 моль/л, неонол – 0.095 моль/л, аскорбиновая кислота – 0.95 моль/л.

**Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-16-00120,
<https://rscf.ru/en/project/23-16-00120/>.**

[1] Горишнова С. В. Новые методы синтеза наночастиц селена и установление их биологической активности // Обзор литературы. – Т. 13. – С. 1.1.

[2] Блинов А. В. и др. Разработка принципов обогащения молока наноразмерными формами эссенциального микроэлемента селена // Индустрия питания/Food Industry. – 2024. – Т. 9. – №. 2. – С. 77-84.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ КАРАХТАЙСКОГО АНДЕЗИБАЗАЛЬТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОЛОКОН

Ниязова Ш.М., Тилавов Э.Н., Кадырова З.Р.

*Институт общей и неорганической химии АН РУз, Ташкент, Узбекистан
sindrella07@mail.ru*

В современных условиях развития экономики Узбекистана особое внимание уделяется энерго- и ресурсосбережению, а также экологической безопасности. Андезибазальты Карахтайского месторождения, расположенного в Ахангаранском районе Ташкентской области, обладают уникальными физико-химическими свойствами, которые делают их перспективным сырьем для производства базальтовых волокон. По геологоразведочным данным, разведанные запасы месторождения андезибазальта в исследуемом участке утверждены в объеме 26,8 млн. тн.

Физико-механические свойства андезибазальтов характеризуются следующими показателями: пористость - 3,71%, плотность - 2610 кг/м³, водопоглощение - 1,44%, прочность на сжатие - 272 МПа, температура плавления в интервале от 1180°C (начало плавления) до 1240°C (окончание плавления). Данные параметры указывают на высокую плотность и прочность породы, а также её низкую гигроскопичность, что исключает необходимость предварительной сушки перед загрузкой в плавильную печь.

Вещественный состав Карахтайского андезибазальта, определенные методом силикатного анализа показали, что содержание основных оксидов в андезибазальтах колеблется в следующих пределах (мас. %): SiO₂ - 54,76–54,89; Al₂O₃ - 16,41–16,53; Fe₂O₃+FeO - 5,87–5,95; MgO - 4,92–5,02; CaO - 4,54 - 4,65; Na₂O - 6,09 - 6,17; и K₂O - 1,98–2,04.

Результаты рентгенофазового анализа андезибазальта Карахтайского месторождения показали, что он в основном состоит из порообразующего минерала альбита. При этом на рентгенограмме наблюдается присутствие дифракционных отражений, соответствующих минералам кварца, хлорита и в незначительном количестве — кальцита.

Результаты СЭМ исследований (рис.1) свидетельствуют о преобладании в микроструктуре андезибазальта мелкозернистых пластинчатых кристаллов плагиоклаза, наряду с частыми зубчатоклиновидными обломками кварца, редкими таблитчатыми и ромбовидными формами хлорита и иллита, а также роговой обманкой, частично замещённой окислами железа; данные минералогического анализа подтверждают присутствие альбита (Na[AlSi₃O₈]), кварца (SiO₂), хлорита ((Mg,Fe)₃(Si,Al)₄O₁₀(OH)₂), кальцита (CaCO₃) и магнетитовых зёрен в структуре породы.

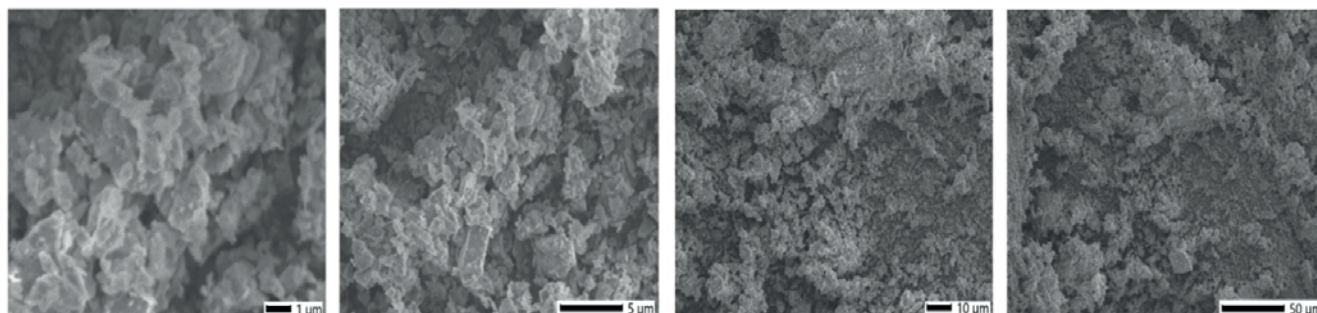


Рис.1. СЭМ снимки образца Карахтайского андезибазальта

Таким образом, андезибазальты Карахтайского месторождения благодаря своим физико-химическим характеристикам представляют собой ценное сырье для производства базальтоволокнистых материалов с высокой прочностью и термостойкостью. Их применение способствует расширению сырьевой базы, энергосбережению и улучшению экологической обстановки в регионе.

СИНТЕЗ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАН-НИКЕЛЬ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА

Окунев М.А., Дубровский А.Р.

*Лаборатория высокотемпературной химии и электрохимии ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН
m.okunev@ksc.ru*

В настоящее время переход на использование водорода – одна из ключевых альтернатив применению ископаемых топлив, в том числе на морском транспорте. Одна из самых актуальных проблем, связанных с применением водорода – его хранение и транспортировка из-за его низкой плотности, взрывоопасности и высокой проникающей способности. Перспективным является хранение водорода в связанном состоянии в виде гидридов металлов, интерметаллических соединений. Данный метод обладает высокой компактностью и безопасностью, а при десорбции выделяется чистый водород.

В последние годы наблюдается рост интереса к TiNi сплавам в научных исследованиях, направленных на улучшение их свойств, таких как коррозионная стойкость, термостойкость и механическая прочность. Благодаря своим специфическим свойствам, нитинол (TiNi) считается наиболее важным сплавом, обладающим уникальными свойствами памяти формы и сверхэластичности, который широко используется в робототехнике и медицине [1]. TiNi, наряду с Ti_2Ni и $TiNi_3$, также может быть нанесен на поверхность некоторых сплавов для повышения стойкости к окислению.

В данной работе был осуществлен подбор технологических параметров синтеза интерметаллических соединений титан-никель различного состава с использованием реакций бестокового переноса в солевых расплавах [2, 3]. Проведена идентификация полученных интерметаллических соединений методом рентгенофазового анализа, исследована морфология поверхности интерметаллидов с использованием оптической и сканирующей электронной микроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта научно-исследовательских проектов молодых ученых Мурманской области в 2025 году, проект «Синтез интерметаллических соединений на основе титана и циркония для хранения водорода из сырья Кольского полуострова»

[1] Dubrovskii A.R., Makarova O.V., Kuznetsov S.A. Electrodeposition of tantalum coatings on nitinol stent and composition of intermetallic compounds forming during electrolysis // J. Electrochem. Soc. 2021. Vol. 168. Iss. 4. P. 046518.

[2] Илющенко Н.Г., Анфиногенов А.И., Шуров Н.И. Взаимодействие металлов в ионных расплавах. М.: Наука, 1991.

[3] Кузнецов С.А. Электрохимические исследования химических реакций в солевых расплавах: монография. – Апатиты: Издательство ФИЦ КНЦ РАН, 2023.

ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ГРАФИТА В ИСХОДНОЙ УГЛЕРОДНОЙ ОСНОВЕ НА ПЛОТНОСТЬ И ПОРИСТОСТЬ ГРАФИТОВОЙ ЗАГОТОВКИ

Редюк Д.А., Филиппова М.С. Грицкевич М.Д., Грачева А.В., Чеботарев С.Н.

МГУ, кафедра ХТиНМ, Россия, 119991, Москва, тер. Ленинские горы д.1 стр.11.
RedyukDA@my.msu.ru

Для производства силицированных графитов используют различные графитовые заготовки, свойства которых, такие, как пористость и плотность оказывают существенное влияние на процесс силицирования [1]. В свою очередь, пористая структура графитовой заготовки зависит от исходного фракционного состава. В работе Сорокина О.Ю. и др. было отмечено увеличение содержания карбида кремния по мере уменьшения размера зерна используемого углеродного сырья [2]. Для изучения изменения пористости и плотности в зависимости от фракционного состава были проведены 3 серии экспериментов, в которых варьировалось процентное содержание мелкой (63-100 мкм), средней (100-200 мкм) и крупной (250-315 мкм) фракции.

Образцы формировали в пресс-форме при давлении 30 МПа, затем проводили термостабилизацию при температуре 175 °С в течение 3,5 часов и карбонизацию проводили при температуре 900 °С в течение 30 минут со скоростью нагрева 2 °С/мин для равномерного удаления связующего. Пористость и плотность получаемых образцов измеряли методом гидростатического взвешивания. Результаты экспериментов представлены на рис.1:

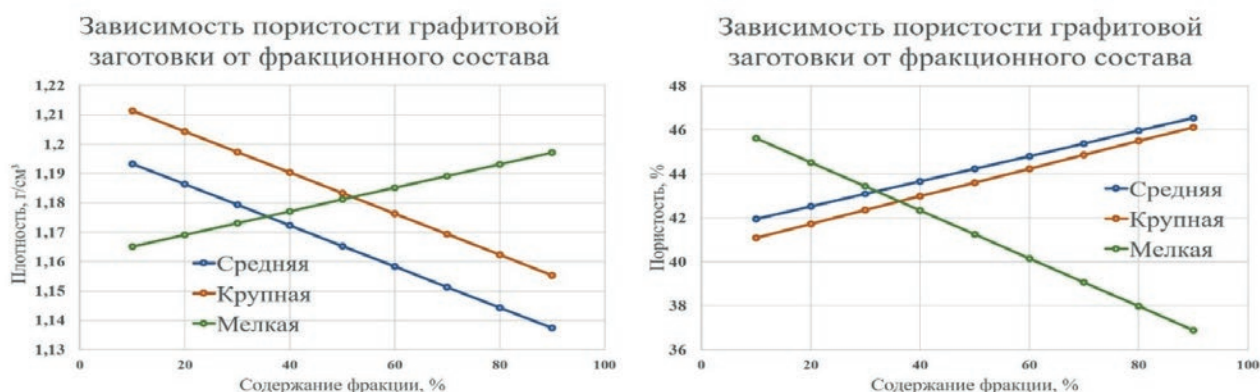


Рис. 1. Значения плотности и пористости изготовленных образцов

По результатам серии экспериментов сильное увеличение доли любой фракции по сравнению с другими приводит к ухудшению свойств. При увеличении содержания мелкой фракции снижается пористость и увеличивается плотность образцов, при увеличении средней и крупной фракции образцы сильно осыпаются, что делает их непригодными для дальнейшего силицирования. Лучшим решением является комбинирование всех трех фракций.

[1] Zhang J., Chen X., Liao C., Dong S. Pore Structure Adjustment to Optimize the Properties and Microstructure of SiC f /SiC Composites Prepared by Reactive Melt Infiltration // Journal of Inorganic Materials. – 2021

[2] Сорокин О.Ю., Бубненко И.А., Кошелев Ю.И., Орехов Т.В. Разработка мелкозернистого силицированного графита с улучшенными свойствами // Химия и химическая технология. - 2012. - №6. - С. 12-16.

СИНТЕЗ TiO_2 , МОДИФИЦИРОВАННОГО La ПРИ ПОМОЩИ АНОДИРОВАНИЯ

Самиев А.А., Насимов А.М.

Самаркандский государственный университет имени Шарофа Рашидова
ahtam.samiyev7101@gmail.com

В настоящее время полупроводниковые материалы, такие как TiO_2 , ZnO и Fe_2O_3 , широко применяются в промышленности. Титановые нанотрубки обладают низкой плотностью, высокой механической прочностью и устойчивостью к коррозии, что делает их привлекательными для различных промышленных приложений, включая энергетику, очистку окружающей среды и производство наноматериалов. Диоксид титана (TiO_2) является широко изученным фотокатализатором благодаря своей экологической безопасности, низкой стоимости, нетоксичности и высокой фотокаталитической активности [1]. Нанотрубки TiO_2 находят применение в фотокатализе, фотоэлектролизе воды, газовых датчиках, очистке окружающей среды и солнечных элементах, чувствительных к красителям. Литературные данные показывают, что введение лантана (La) в структуру TiO_2 способствует стабилизации кристаллической решетки и повышению фотоактивности материала. Большинство исследований посвящено наночастицам TiO_2 , допированным La, однако их эффективность преобразования энергии относительно низка, а отделение и повторное использование композитных частиц из реакционной системы затруднительно. Наночастицы TiO_2 благодаря высокой удельной поверхности и каталитической активности находят широкое применение в различных научных и промышленных областях [3].

В нашем эксперименте титановые фольги (Ti) размером 4x4 см были очищены в ультразвуковой ванне и высушены. Затем образцы подвергались электрохимическому анодированию в течение 4 часов. В качестве электролита использовался раствор, содержащий 0,5% NH_4F , 2% H_2O и этиленгликоль (EG). Синтез проводился при постоянном напряжении 60 V с использованием графитового электрода в качестве противоиэлектрода. Полученные нанотрубки TiO_2 кальцинировали при 400 °C в течение 1 часа. Для введения лантана (La) на кальцинированные фольги методом анодирования наносился 1-молярный раствор $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с использованием гальваностатического метода.

Результаты рентгенофлуоресцентного спектрометрического анализа (XRF) показали, что содержание TiO_2 составляет 99,361%, а введенного металла La – 0,639%. Нанотрубки TiO_2 были синтезированы методом электрохимического анодирования с контролем напряжения, температуры, концентрации электролита и других параметров. Физико-химические свойства синтезированных соединений TiO_2 и La/TiO_2 , включая кристаллическую структуру, морфологию, фотокаталитическую активность и энергетические характеристики, были тщательно изучены.

[1] K. Dai, T.Y. Peng, H. Chen, J. Liu, L. Zan, Photocatalytic degradation of commercial phoxim over La-doped TiO_2 nanoparticles in aqueous suspension, Environmental Science and Technology 43 (2009) 1540.

[2] Hoseinzadeh T., T. Hoseinzadeh., Z. Ghorannevis. Effects of various applied voltages on physical properties of TiO_2 nanotubes by anodization method //Journal of Theoretical and Applied Physics. – 2017. – Т. 11. – Р. 243-248.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МИНЕРАЛА ВОЛЛАСТОНИТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ КОЙТАШ В СОСТАВ САНИТАРНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ

Сулайманов Ж.Ж., Жанабаев О.О., Эминов А.А.

Институт общей и неорганической химии АН РУз, Ташкент, Узбекистан
sulaymonovjavlon5@gmail.com

Волластонит Койташского месторождения расположены в Галляаральском районе Джизакской области с мощностью 714,3 тыс. тонн. и имеют высокой чистоты, белого цвета. Минерал имеет волокнистый вид по структуре кристаллической структуры. По результатам определения температуры плавления образца волластонита он относится к категории низкотемпературных растворимых пород, что означает, что его температура плавления находится в диапазоне 1285-1300°C.

Химический состав образца данного волластонита содержится (мас.%). SiO_2 -38; CaO -36; Al_2O_3 -4; и небольшое количество оксидов TiO_2 -0,27; Fe_2O_3 -1,5; MgO -0,2; Na_2O -1,8; K_2O -1,5; SO_3 -0,2. По химическому составу волластонитовая порода Койташского месторождения наличие оксидов кремния, кальция, алюминия и низкое содержание железа, титана, натрия и других оксидов позволяют использовать его для санитарно-технической керамики.

На рентгенограмме образца волластонитовой породы наблюдается присутствие дифракционных максимумов, соответствующие минералам волластонита: ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) ($d=0,760$; $0,382$; $0,330$; $0,317$; $0,307$; $0,297$; $0,271$; $0,255$; нм;), кальцит (CaCO_3) ($d=0,3029$; $0,249$; $0,187$ нм;), анортит ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) ($d=0,213$; $0,209$; $0,153$;), мусковит ($\text{K} \cdot \text{Al}_2 \cdot [\text{OH}]_2 \cdot (\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$) ($d=0,350$; $0,218$; $0,198$; $0,181$; $0,172$; нм;), диопсид ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) ($d=0,323$; $0,229$; $0,175$; $0,174$ нм;) [1].

Минералы волластонит, кальцит, анортит, мусковит, диопсид, способствуют снижению температуры. Активное образование анортита в керамических массах с добавлением волластонитового сырья происходит в диапазоне температур 1180-1250°C. Температура спекания традиционной фаянсовой массы составляет 1250-1280°C [2].

Таблица

Сравнительные результаты влияния разработанного состава фаянса с использованием волластонита на температуру обжига.

Наименование фаянсовых шихт	Исходное сырьё, мас. %					Температура обжига, °C
	Глина (Каолин)	Кварц	Полевой шпат	Мел	Волластонит	
Известковый фаянс	35-55	30-45	-	5-20	-	1250-1280
Глинистый фаянс	75-85	30-45	-	-	-	1270-1280
Разработанный шихтовый состав	45-50	20-25	15-20	5-10	6-10	1150-1230

При введении волластонита в количестве до 10,0 мас.% в шихтовой состав традиционной фаянсовой массы, температура спекания снижается на 30-70 °C по сравнению с производственными керамическими фаянсовыми массами.

[1] Sulaymanov J.J., Khonimkulov J.A., Tukhtamuradova Z.H., Eminov A.A. Research of the chemical and mineralogical composition of the wollastonite rock of Koytash mine. Uzbek journal of chemistry. 2024. V.79. № 6. P. 48-51.

[2] Толкачева А. С., Павлова И. А. Общие вопросы технологии тонкой керамика. Уральский федеральный университет, 2018.

ПОДБОР СЫРЬЕВЫХ КОМПОНЕНТОВ ДЛЯ КЕРАМИЧЕСКОЙ ГЛАЗУРИ

Таиров С.С., Эминов Ал.А., Эминов А.А.

Лаборатория Химии и химической технологии силикатов ИОНХ АН РУз, Ташкент, Узбекистан
Saidamir0232@yandex.ru

В мире большое значение придается вопросам экономии топливно-энергетических ресурсов, путем рационального использования минерально-сырьевых и вторичных материалов в производстве керамических изделий. Используя глазурованную плитку, можно не только продлить срок службы обожженных керамических изделий, но и придать им неповторимый архитектурный облик.

Основные вопросы при разработке составов глазурей и температурных режимов их нанесения связаны с обеспечением технологической и эксплуатационной «совместимости» их с керамическим черепком. Поэтому необходимо выполнить следующие исследования: подбор компонентов, снижающих температуру разлива сырых глазурей; согласование коэффициента линейного температурного расширения (КТЛР) керамического черепка и полученной глазури; подбор красителей для получения цветовой гаммы покрытий; определение смачивающей способности разлива глазурей. Молярная масса использованных компонентов приведена в табл. 1.

Таблица 1

Таблица керамических формул и молярных масс сырьевых компонентов.

Вводимый оксид	Компоненты	Молярная масса, г/моль	Керамическая формула на один моль компонента	Дополнительно введены к чистым оксидам
Al_2O_3	Полевой шпат	556	$0,5K_2O \ 0,5Na_2O \ Al_2O_3 \ 6 \ SiO_2$	$0,5 \ K_2O \ 0,5Na_2O \ 6SiO_2$
B_2O_3	Бура	382	$Na_2O \ 2 \ B_2O_3 \ 10H_2O$	$0,5Na_2O$
CaO	Мел	100	$CaCO_3$	-
CaO, MgO	Доломит	184	$CaCO_3 \ MgCO_3$	$1,0 \ MgO$
K_2O, Na_2O	Полевой шпат	556	$0,5K_2O \ 0,5Na_2O \ Al_2O_3 \ 6SiO_2$	$Na_2O \ 2Al_2O_3 \ 12SiO_2$
K_2O	Поташ	138	K_2CO_3	-
MgO	Тальк	126	$MgO \ 4SiO_2 \ H_2O$	$1,33 \ SiO_2$
Na_2O	Бура	382	$Na_2O \ 2B_2O_3 \ 10H_2O$	$2,0 \ B_2O_3$
SiO_2	Кварц	60	SiO_2	-
SiO_2	Каолин	258	$Al_2O_3 \ 2SiO_2 \ 2H_2O$	$0,5 \ Al_2O_3$
SnO_2	Оксид олова	151	SnO_2	-
ZrO_2	$ZrSiO_4$	123	$ZrO_2 \ SiO_2$	$1,0 \ SiO_2$

При этом, процентное содержание компонентов в керамической глазури: кварц 20-30, бура 15-25, циркон 10-15, полевой шпат 36-45, мел 5-7, доломит 6-8, оксид олова 2-4. В целом, разработанный шихтовой состав можно рекомендовать для глазурования облицовочных и фасадных плит.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СУЛТАН-УВАЙСКОГО СЕРПЕНТИНИТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ОГНЕУПОРОВ

Торениязов М.А., Холмуродова С.А., Эминов А.А.

*Институт общей и неорганической химии АН РУз, Ташкент, РУз
toreniyazovmurat36@gmail.com*

Известно, что в мире, производство огнеупорных материалов для всех отраслей промышленности, технологические процессы которых происходят при высоких температурах, является основным направлением экономики. Следовательно, основные потребители огнеупорных материалов – металлургических, стекольных, керамических, цементных, энергетических, химических производств, материаловедение, а также ряд других отраслей промышленности являются основным фактором их развития. В связи с этим, для обеспечения их потребностей, разработка составов и технологии получения огнеупорных материалов различного назначения является приоритетным заданием [1].

Серпентинитовая порода Султан-Увайского месторождения имеет цветовые оттенки от светло и темно-зеленого до зеленовато-черного. По результатам определения температуры плавления образца серпентинита он относится к категории среднеплавким нерудным породам, что означает, что его температура плавления находится в диапазоне 1402-1467 °С.

Из аналитического обзора [2] установлено, что оценка пригодности серпентинитового сырья для разработки состава магнезиально-огнеупорных материалов определяется согласно технологическим классификациям, основой которых является химический состав минеральных пород.

Результаты химического анализа образцов серпентинита показали, что сырье состоит в основном из оксидов магния (мас.%) -24,10, кремния -39,03, алюминия -14,65, железа -7,65, а также в малых количествах из оксидов щелочных и щелочноземельных металлов, в том числе оксидов натрия -0,40, калия-0,65 и кальция -0,84. По содержанию в серпентините оксида магния можно предположить возможность получения магнезиально-силикатных огнеупоров на основе Султан-Увайского серпентинита с необходимыми предварительными термообработками, а также с обогащением исходных серпентинитов Султан-Увайского месторождения.

В целом, установлено, что химико-минералогический состав серпентинита Султан-Увайского месторождения аналогичен химико-минералогическому составу других метаморфических пород, такими как, тальк-магнетит Зинельбулакского, серпентинит Арватенского месторождения которые в настоящее время успешно используют в производстве магнезиальных огнеупорных изделий различного назначения.

[1] Эминов А.А., Торениязов М.А., Кадырова З.Р. Разработка составов динасовых легковесных материалов с использованием выгорающих добавок - Новые огнеупоры, 2024, № 4, С.17-21.

[2] Григорович М.Б., Немировская М.Г. Минеральное сырье для промышленности строительных материалов и его оценка при геологоразведочных работах. — М.: Недра, 1974. 200 с.

ПОТЕНЦИАЛ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БАЗАЛЬТОВЫХ ПОРОД УШТАУСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Турганбаев Б.Б., Кадырова З.Р., Ниязова Ш.М.

Лаборатория Химии и химической технологии силикатов
Института общей и неорганической химии АН РУз, Ташкент, Узбекистан
paluaniyazovv@gmail.com

В настоящее время в Узбекистане базальтовая продукция преимущественно производится методом плавления. Опыт работы базальтоперерабатывающих предприятий показывает, что не существует четко установленных закономерностей влияния различных факторов на температуру плавления базальта. Выяснено, что данный показатель зависит от химического и минерального состава базальтов из разных месторождений.

Установлено, что при повышенном содержании кремнезема (свыше 50–51%) или глинозема расплав становится чрезмерно вязким, затрудняет заполнение форм, плохо плавится и кристаллизуется. Оксиды кальция и магния, а также закисное и оксидное железо, напротив, снижают вязкость и улучшают кристаллизационные свойства расплава. При снижении содержания кремнезема до 40–50 мас.% базальт плавится при температуре 1280–1350 °С, но его расплав характеризуется низкой вязкостью, что также нежелательно, так как приводит к быстрому затвердеванию, образованию стекловатой микроструктуры и появлению трещин при охлаждении.

Таблица

Результаты химического анализа образцов Уштауского базальта

Наименование образца	Содержание основных оксидов, мас.%									ППП, мас.%
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ общая	TiO ₂	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃ общая	
УштБ-1	48,03	15,32	9,84	0,58	4,54	4,87	2,13	2,26	0,01	5,06
УштБ-2	49,48	13,24	7,98	0,61	4,02	4,59	1,89	2,12	0,01	5,12
УштБ-3	48,97	14,23	7,41	0,59	3,88	4,22	2,02	2,08	0,01	4,89
УштБ _{сред}	48,83	14,26	8,41	0,59	4,15	4,56	2,01	2,15	0,01	5,02

Результаты рентгенофазового анализа образца Уштаусского базальта показали что на рентгенограмме обнаружены дифракционные максимумы, относящиеся кристаллическими фазами минералами альбита, кварца, хлорита, кальцита. Кроме этого, также имеются наличие дифракционных максимумов низкой интенсивностью, относящиеся других минералов и примесей. В целом установлено, что базальты Уштаусского месторождения по химико-минералогическому составу аналогичны с традиционными базальтовыми породами, которые имеют промышленного освоения.

[1] Эминов А.М., Калбаев Б.А. Физико-химическое исследование состава базальтовых пород Каракалпакстана. Композиционные материалы. 2023. №1, С.3-5.

[2] Ниязова Ш.М., Кадырова З.Р., Усманов Х.Л. Физико-химические свойства минеральных волокон, полученных на основе андезобазальтов. Стекло и керамика. 2022. № 3. С. 38-45.

ГОМОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ ВИНИЛИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ТЕХНОЛОГИЯ

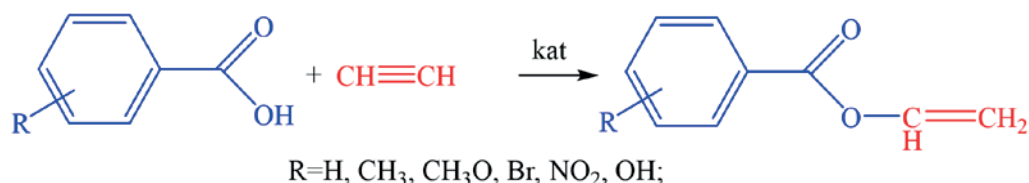
Турсунов Ш.Ш.¹, Алимова Н.А.,¹ Парманов А.Б.¹,
Нурманов С.Э.¹, Рузимурадов О.Н.²

¹Кафедра органической и нефтегазовой химии, Национальный университет Узбекистана, 100174, Алмазарский район, ул. Университетская, 4, Ташкент, Узбекистан

²Политехнический университет Турина в Ташкенте,
Кичик халъка йули 17, Ташкент 100095, Узбекистан
asqar.parmanov@mail.ru

Виниловые эфиры ароматических карбоновых кислот широко применяются в различных отраслях промышленности. Из виниловых эфиров путем реакции полимеризации получают полимеры, обладающие термостойкостью, высокой механической прочностью и химической инертностью [1].

В данной работе реакции винилирования некоторых ароматических карбоновых кислот с различными заместителями ацетиленом проводились гомогенно-каталитическим методом в присутствии солей Льюисовых кислот. В качестве каталитической системы использовались ацетат цинка (в количестве 10% от массы исходной карбоновой кислоты) и 10% ZnCl₂, CrCl₃, FeCl₃ или AlCl₃ от массы ацетата цинка.



Процесс проводился при температуре 80–130 °С в растворе ДМСО, где через раствор ароматической карбоновой кислоты пропускался ацетилен. Систематически анализировалось влияние различных факторов на процесс: температура, продолжительность реакции, природа растворителя, исходных веществ и катализаторов. Исследования были направлены на получение виниловых эфиров карбоновых кислот путем гомогенно-каталитического винилирования ароматических карбоновых кислот ацетиленом. В ходе работы были произведены виниловые эфиры карбоновых кислот с совершенствованием существующих технологических процессов (рис. 1).

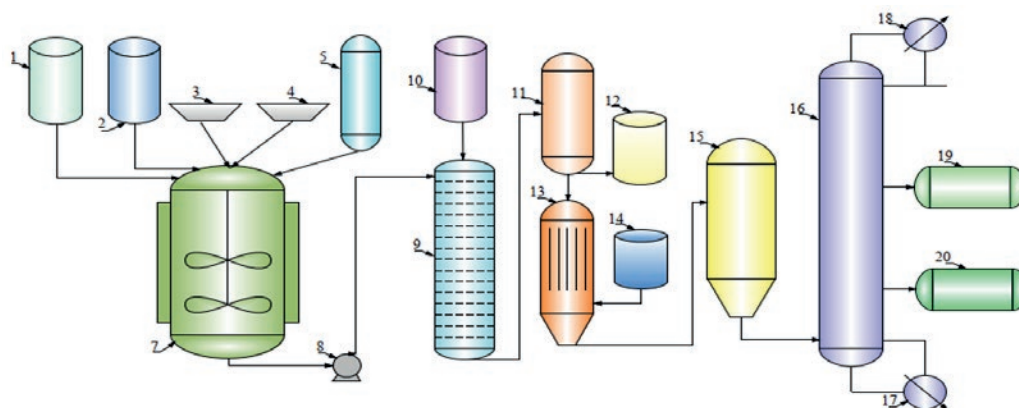


Рис. 1. Технологическая схема получения виниловых эфиров карбоновых кислот

Авторы выражают благодарность Министерству высшего образования, науки и инноваций Узбекистана за финансовую поддержку (Грант № FL-7923051904).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГРАНОДИОРИТА КОЙТАША ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КИСЛОТОУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Тухтамуродова З.Х., Эминов А.А., Турганбаев Б.Б.

Лаборатория Химия и химическая технология силикатов ИОНХ АН РУз, Узбекистан
tuxtamurodovazilola@gmail.com

Известно, что перед производственными предприятиями многих регионов Республики Узбекистана наряду с увеличением объемов производства остро стоит задача расширения ассортимента выпускаемых строительных керамических материалов, в частности кислотоупорных изделий с улучшенными технологическими свойствами.

В связи с дефицитом качественных глинистых сырьевых ресурсов вышеуказанная проблема может быть решена с применением перспективного и нетрадиционного алюмосиликатного сырья. Кроме того, производство востребованного кислотоустойчивых силикатных материалов вызывает определенные технологические сложности, связанные с особенностями глинистого сырья Республики Узбекистан.

В данной работе приведены результаты исследования химико-минералогического состава и кислотостойкости гранодиорита Койташского месторождения. Согласно по содержанию кремнезема (табл.1) гранодиорит относится к полукислороду сырью с высоким содержанием красящих оксидов, в виде железа и титана. Калиевый модуль данного гранодиорита (K_2O/Na_2O) составляет в пределах 0,30-0,44.

Таблица 1

Результаты химического анализа образцов Койташского гранодиорита

Наименование образца	Содержание основных оксидов, мас.%									ППП, мас.%
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ общая	TiO ₂	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃ общая	
Гр.№1	65,60	15,18	2,97	0,59	1,99	3,99	2,05	3,75	0,01	0,69
Гр.№2	67,32	14,80	3,10	0,63	1,13	2,57	3,42	3,80	0,01	0,73
Гр.№3	69,04	16,01	0,51	0,78	1,67	2,86	3,57	4,41	0,01	0,95
Гр.сред	68,11	15,06	3,49	0,67	1,26	2,81	3,35	4,01	0,01	0,79

Примечание: в потери при прокаливании (ППП) входят: гигроскопическая, конституционная, кристаллизованная вода, органические и летучие вещества и углерод (IV) оксида.

Минералогический состав данного гранодиорита исследовали методами рентгеновской порошковой дифракции. Результаты рентгенофазового анализа показали, что гранодиорит Койташского месторождения состоит из минералов кварца (мас.%) (15-25), плагиоклаза (40-50), щелочных полевых шпатов (10-25), а также в малых количествах минералов биотита, пироксенов, роговой обманки и другие примесные компоненты содержится до 15 мас.%. Кислотостойкости образца гранодиорита, определенные в среде сульфатной и азотной кислоты составляет 98,0% и 95,5 %.

Таким образом, на основе проведенных исследований по химико-минералогическому составу и определению кислотостойкости гранодиорита Койташского месторождения могут быть использованы в качестве основного сырьевого компонента для разработки составов кислотоупорных материалов.

СИНТЕЗ НАНОПРОВОДОВ ИТО МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ-ОТЖИГА

Хамидов А.М., Рузимурадов О.Н.

*Туринский политехнический университет в Ташкенте,
Кафедра «Естественно-математических наук»
anvar.khamidov@polito.uz*

Легированный оловом оксид индия (ИТО) имеет большое значение в технологии и используется в таких широких областях, как оптоэлектронные устройства, фотоэлектрические элементы, электрохромные устройства, и т.д. [1]. Легированный ионами SnO_2 (ИТО), прозрачный полупроводник с широкой запрещенной зоной, является идеальным материалом для плоских дисплеев из-за его высокой электропроводности [2].

В данной статье сообщается об эффективном подходе к получению наностержней и нанопроволок ИТО с помощью процесса совместного осаждения и отжига. В качестве исходных материалов использовались $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, SnCl_4 и деионизированная H_2O . Процесс проводили в автоклаве при температуре 220°C в течение 24–36 часов, а затем охлаждали до комнатной температуры.

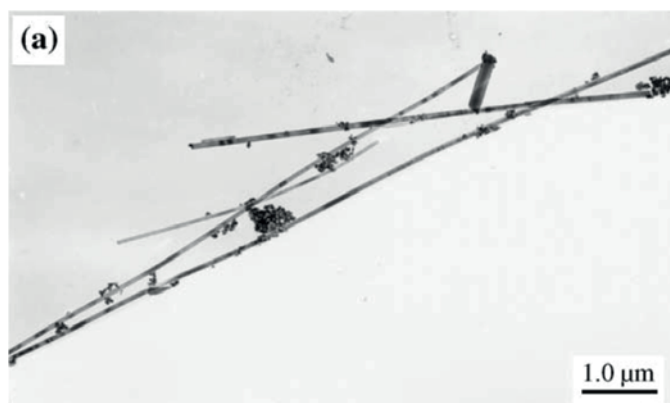


Рис. 1. Изображение нанопроводов ИТО, полученное с помощью ПЭМ

На рис. 1 показаны типичные изображения ТЕМ нанопроволок и наностержней ИТО соответственно. Видно, что отдельные нанопроволоки и наностержни имеют однородный диаметр и очень прямую морфологию. Диаметры образцов находятся в диапазоне 50–70 нм, а длина длинной нанопроволоки составляет почти до 10 мкм. Изображения также показывают, что в конечных продуктах присутствуют наночастицы. Нанопроволоки были получены путем термической обработки образцов в автоклаве при 220°C в течение 36 ч и отжига при 500°C в течение 2 ч, в то время как наностержни были получены с помощью того же процесса синтеза нанопроволок, за исключением более короткого времени термической обработки в автоклаве.

**Данное исследование было профинансировано ключевыми специальными проектами
Министерства науки и технологий Китая (номер проекта: 2021YFE0104300).**

[1] Dabin Yu, Debao Wang, Weichao Yu, Yitai Qian. Synthesis of ITO nanowires and nanorods with corundum structure by a co-precipitation-anneal method. *Materials Letters*, 2003.

[2] Zai-Yin Huang. Synthesis and Characterization of In-doped SnO_2 (ITO) Nanowires. *Solid State Phenomena Vols*, 2007.

СИНТЕЗ АЛЮМОМАГНЕЗИАЛЬНОЙ ШПИНЕЛИ ЦИТРАТНЫМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Хомидов Ф.Г., Муминов С.М., Кодирова У.А., Кадырова З.Р.

Лаборатория Химия и химическая технология силикатов ИОНХ АН РУз, Узбекистан
faha0101@mail.ru

В современных исследованиях установлено, что алюмомагнезиальная шпинель является одним из важнейших материалов с уникальными физико-химическими свойствами, такими как высокая температура плавления, плотность и механическая прочность. Это делает её востребованной в производстве керамических и огнеупорных материалов. Среди методов синтеза минерала шпинели особое место занимает золь-гель технология, включая цитратный золь-гель метод.

В данной работе синтезирована алюмомагнезиальная шпинель (MgAl_2O_4) цитратным золь-гель методом с использованием водорастворимых хлоридов магния и алюминия ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), а также моногидрата лимонной кислоты ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) в качестве хелатирующего агента. Молярное соотношение Al:Mg составляло 2:1, а соотношение солей к цитрату – 1:3. Полученный таким методом гель сушили при температуре 120-130°C в течение 8 часов и подвергали термообработке в диапазоне температур от 500 до 900°C.

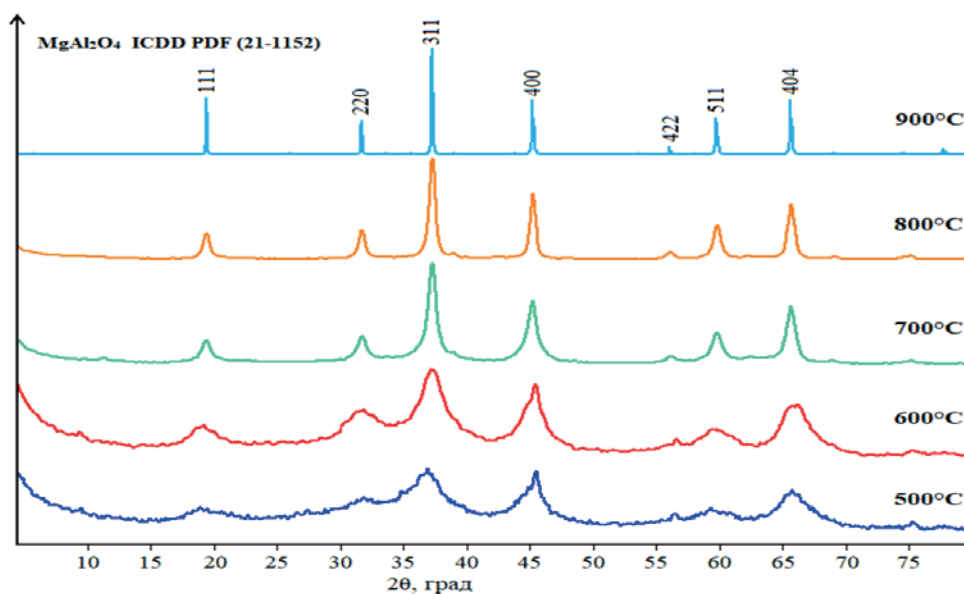


Рис. 1. Рентгенограммы ксерогелей, полученных на основе смеси $\text{AlCl}_3 + \text{MgCl}_2 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, термообработанных в интервале температур 500-900°C

Установлено, что полное формирование кристаллической структуры шпинели происходит при температуре 900°C и выдержкой в течение 60 минут (рис.1) в смеси $\text{AlCl}_3 + \text{MgCl}_2 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. Размер кристаллитов шпинели при этом составил 17,72 нм. Рентгенофазовый анализ ксерогеля, термообработанного в диапазоне температур от 500 до 900°C (рис.1), показал, что образование кристаллических фаз шпинели начинается уже при температуре 500°C. С увеличением температуры возрастает количество кристаллических фаз шпинели, сопровождаемая уменьшением аморфных фаз.

Таким образом, использование хлоридов металлов и контроль температурного режима термообработки оказывает значительное влияние на формирование кристаллической структуры и размеры кристаллитов алюмомагнезиальной шпинели.

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА НОВЫХ НИТРОКОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II) С АРОМАТИЧЕСКИМИ N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Худайгулов Э.Р.^{1,2}, Якушев И.А.²

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия

²Лаборатория металлокомплексного катализа ИОНХ РАН
imil657x@mail.ru

Соединения платины и платиновых металлов представляют научный интерес благодаря своим каталитическими и цитотоксическими свойствами. В настоящее время все больше акцент ставится на соединения со связями металл-азот Pd(Pt)-N.

В данной работе описаны нитрокомплексы платины с ароматическими N-донорными лигандами (пиридин (py), 2,2'-бипиридин (bpy), 2-пиколин (2-pic), 3,5-лутидин (3,5-lut), 3,4-лутидин (3,4-lut), 2,3-лутидин (2,3-lut)). Цель исследования заключается в разработке способов синтеза карбоксилатов платины с высоким выходом.

Был получен ряд комплексов состава $[Pt(NO_2)_2L_2]$ ($L = py$ (1), bpy (2), 2-pic (3), 3,5-lut (4), 3,4-lut (5), 2,3-lut (6)) взаимодействием тетранитроплатината(II) калия $K_2[Pt(NO_2)_4]$ с соответствующими лигандами. $K_2[Pt(NO_2)_4]$ был получен по известной методикой [1], но вместо нитрата калия KNO_3 был использован нитрат натрия $NaNO_3$ ввиду значительно меньшего количества примесей в последнем [2].

Все соединения выделены в индивидуальном виде и охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, ЯМР-спектроскопии, и рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

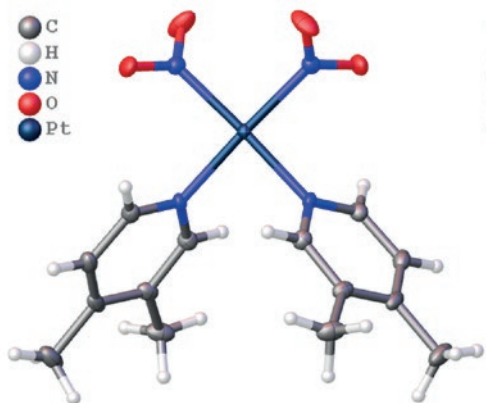


Рис. 1. Структура $[Pt(3,4-Lut)_2(NO_2)_2]$

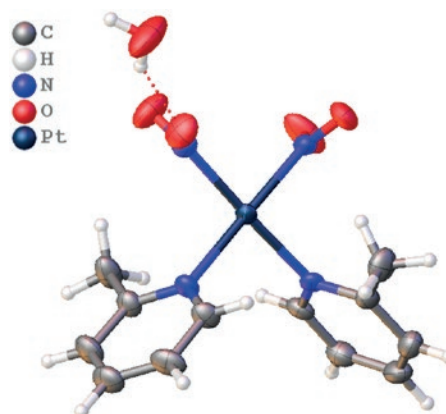


Рис. 2. Структура $[Pt(2-Pic)_2(NO_2)_2]$

[1] Chernyaev I. I. Synthesis of complex compounds of Platinum group metals //Reference book. – 1964.

[2] Ray J. D. Potassium nitrite: Preparation and thermometric analysis //Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1960. – Т. 15. – №. 3-4. – С. 290-292.

СОСТАВ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОЙ МАССЫ ДЛЯ ТЕХНИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ

Эминов Ал.А., Таиров С.С., Сабилов Б.Т., Холмуродова С.А.

Лаборатория Химии и химической технологии силикатов
Института общей и неорганической химии АН РУз, Ташкент, Узбекистан
afzal.89@mail.ru

Известно, что высокоглиноземистые материалы в своем составе содержатся более 45 мас.% Al_2O_3 . В Узбекистане отсутствуют месторождений природных минералов, в котором, содержание оксида алюминия выше 35-40 мас.%. Для увеличения его содержания в каолиновой массе необходимо добавлять глиноземсодержащие компоненты. Отработанный цеолит Шуртанского газохимического комплекса (ШГХК) представляет собой алюмосиликатный состав, количество оксида алюминия после прокаливания при температуре 1300°C достигается до 90 масс.%. В связи с этим данный отход следует рассматривать как глиноземистое сырье для высокоглиноземистых масс керамических материалов (табл.1). Для разработки шихтового состава высокоглиноземистой массы в основном использовали обогащенный каолин марки АКФ-78, Альянский каолин, и глиноземсодержащий отход. При этом в качестве полевошпатового минерала использовали Каргалийские лейкократовые гранты, отощающего компонента Яккабагский кварцевый песок, для снижения температуры спекания Музбулакский доломит и в качестве связующего Касанский бентонит.

Таблица 1

Результаты химического анализа сырьевых компонентов.

Наименование сырья	Содержание основных оксидов, мас.%									ППП, мас.%
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	
Каолин марки АКФ-78	51,72	31,96	0,57	0,52	<0,30	1,05	0,06	0,31	0,32	12,53
Альянский каолин	51,25	34,80	0,49	0,31	0,38	0,46	0,22	1,41	0,47	10,19
Прокаленный отход ШГХК 1300°C	1,35	96,11	0,90	0,34	0,68	0,35	0,20	0,05	сл.	0
Каргалийский лейкократовый гранит	71,88	13,55	0,64	0,04	0,92	1,12	2,45	8,54	<0,01	0,86
Яккабагский кварцевый песок	97,45	0,10	0,35	-	0,15	0,28	0,64	0,04	<0,01	1,02
Музбулакский доломит	1,25	0,65	0,38	0,03	21,17	29,84	0,04	0,08	<0,01	45,91
Касанский бентонит	55,83	17,64	5,39	0,72	0,20	1,26	2,70	2,64	0,84	12,3

Таким образом, разработаны ряд шихтовых составов высокоглиноземистых масс и исследованы физико-химические и керамико-технологические характеристики обожженных соответственно при температурах 1300°C и 1400°C опытных образцов для высокоглиноземистой керамики. Результаты рентгенофазового анализа показали, что в обожженном черепке происходит образование минералов муллита, корунда, β-кристоалита, β-кварца, а также в незначительном количестве анортита и аморфной стекловидной фазы, которые придают необходимые физико-механические и эксплуатационные свойства готовому материалу.

Абзалов Д.И.	7	Блинов Д.О.	151	Гаджимурадов С.Г.	315
Агапов И.В.	104	Боброва М.С.	106	Ганиев Б.Ш.	350
Айзятуллов А.С.	142	Богатырев Д.М.	348	Ганчук М.С.	231
Алексеев А.А.	8	Богданова Е.В.	152	Гарипова Г.И.	232
Алексеев Н.В.	226	Бойкобилов Д.Б.	349	Гаспарян К.Г.	88
Аляев Н.Е.	143	Болицкая В.М.	259	Гладких Е.О.	18
Андреева А.С.	144	Болотько А.Е.	153	Головешкин А.С.	159
Андреев И.В.	83	Борисова Е.С.	86	Голубчиков Д.О.	19
Анисимова В.А.	84	Бузоверов М.Е.	87	Гончаров А.С.	316
Антонова Э.В.	145	Бурмистрова Д.А.	338	Горобцов Ф.Ю.	20
Арбанас С.	9	Бутенко И.Е.	313	Горянский А.М.	261
Аристова В.М.	146	Бутенков Д.А.	12	Горянский А.М.	353
Бабешкин К.А.	147	Бушуев В.А.	260	Граур Я.И.	352
Баданина К.А.	10	Быков А.В.	154	Грачева А.С.	160
Бакаева А.В.	11	Ваймугин Л.А.	13	Грехов И.А.	262
Баранникова К.А.	148	Варфоломеева Л.А.	155	Грехов И.А.	351
Барсуковский К.А.	227	Веселова В.О.	14	Григорьев А.В.	107
Бархударов К.В.	85	Виноградов В.Ю.	15	Гришин И.С.	21
Бегимкулова Ш.А.	347	Винокурова В.В.	16	Гуськов А.В.	22
Безручко Е.В.	256	Владимирова А.Е.	229	Дамыров У.М.	317
Беларева М.А.	257	Волошина П.Р.	314	Данилина В.В.	318
Белякова Е.Ю.	258	Волченко Е.И.	156	Дегтерев Д.С.	263
Берестовая А.А.	149	Волчков Н.С.	230	Дегтярева С.С.	161
Библинко Е.С.	105	Воробьева А.А.	157	Дементьева П.Д.	89
Бильбулян А.А.	228	Ворошилкина К.М.	158	Денищенко А.Д.	23
Благов М.А.	150	Гагарин П.Г.	17	Дербенев В.А.	339

Джарлкасов Р.И.	264	Зими́на Ю.И.	111	Карпов М.С.	93
Джусупкалиева Р.И.	354	Зубарев А.Э.	112	Кашеков Д.Ю.	321
Диденко Я.С.	108	Зубарев К.Е.	320	Киктева Я.В.	94
Дмитриева С.А.	24	Ибрагимова В.Р.	29	Кириченко А.Т.	113
Догадаева С.А.	162	Ибраева М.А.	91	Киселева М.А.	173
Домченков А.Д.	355	Иванов В.А.	271	Киселевич А.Г.	174
Дорогов Д.А.	265	Иванов Н.П.	30	Кисель А.В.	322
Дудорова Д.А.	25	Иванов С.А.	272	Кислов Д.А.	33
Дурицын Р.В.	266	Иванова А.А.	92	Климова Я.С.	323
Евдокимова В.И.	233	Иванова А.А.	166	Клыкова А.П.	237
Егоров П.А.	163	Иванова А.А.	356	Клюкин И.Н.	175
Елисеенкова В.А.	164	Иванова Е.А.	357	Клямер Д.Д.	176
Еремченко А.Е.	319	Иванцов А.И.	236	Ковалева Е.И.	324
Етмишева С.С.	109	Игнатов Е.В.	167	Кодирова У.А.	358
Ефременко А.В.	267	Икорников Д.М.	168	Козин С.В.	177
Жижкин С.М.	268	Ильина Н.О.	31	Козлова А.А.	178
Жирнова К.Р.	234	Иони Ю.В.	6	Кокорина Н.Г.	114
Журавлев И.С.	235	Исубгаджиев Ш.М.	169	Колбунова А.В.	179
Зайкова А.Р.	90	Каганский М.В.	273	Колмакова А.А.	340
Зайцев Д.Д.	26	Каймонов М.Р. 1,2	32	Колос А.В.	180
Зантман А.А.	269	Калганов Д.А.	274	Константинов М.С.	34
Захаров К.С.	165	Калле П.	170	Копытский В.О.	115
Захаров Н.С.	270	Капустина А.А.	275	Коржаков А.А.	116
Захарова А.С.	27	Кара А.В.	171	Коржова А.Н.	181
Землянухин А.А.	28	Караваев И.А.	172	Корнакова З.Э.	117
Зимбовский Д.С.	110	Каримов М.Р.	276	Королева Е.Р.	277

Королева Е.Р.	359	Лоскин Н.Н.	362	Минин М.М.	244
Королева Т.В.	35	Лысков Д.М.	119	Мирошниченко П.М.	245
Коряк В.А.	238	Любавина В.В.	41	Михеев И.А.	192
Костарева Д.Ю.	331	Майоров Н.С.	187	Мокрушин А.С.	45
Котцов С.Ю.	36	Макаревич Ю.Е.	188	Моторин Е.А.	46
Кошенскова К.А.	183	Максимова А.Д.	282	Мрачковская Д.А.	47
Краснобрыжий Г.Н.	239	Маликов Д.М.	283	Мурашкин А.А.	285
Краснов Л.В.	184	Мамедова Г.А.	363	Мурашко А.М.	48
Кроликов А.Е.	360	Мамонтов К.М.	189	Мусаев Х.Б.	366
Крупанова Д.А.	240	Манцирева В.А.	243	Мустафаева Ф.А.	367
Крылов М.С.	278	Маркарян А.А.	42	Мытарева Д.А.	334
Ксенофонтова Т.Д.	185	Маркарян А.А.	120	Мясникова П.П.	246
Кубрин Г.Е.	241	Мармаза П.А.	43	Навасардян М.А.	193
Кудымова С.О.	332	Мартыненко Н.С.	121	Нагиева М.В.	368
Кузенкова А.С.	37	Мартынова А.В.	333	Нагорнов И.А.	49
Кузьменков О.А.	38	Матчанов Ш.Ш.	364	Назаретова Е.Д.	369
Кузьмина А.В.	118	Матюхина А.К.	190	Небогина С.И.	286
Кулагина А.Е.	242	Мелёхина Н.С.	341	Некрасов В.М.	342
Кумской А.А.	279	Мелихов М.В.	191	Нечушкин Ю.Б.	194
Леонтьев Н.В.	39	Метленков Н.А.	95	Никитин Д.С.	50
Летягин Т.С.	40	Мешина К.И.	44	Никитина И.А.	287
Лобович Д.В.	325	Мещерякова Е.А.	284	Ниязова Ш.М.	370
Лобович Д.В.	361	Мещерякова Е.А.	365	Новиков Д.В.	196
Логвиненко Н.А.	280	Милевская А.В.	326	Новиков С.С.	123
Логинов Е.Д.	281	Милевский Н.А.	327	Новикова В.А.	195
Лопатинова Е.П.	186	Минакова П.В.	122	Ныхрикова Е.В.	197

Овчинников М.А.	124	Пупанова А.К.	126	Сибирцев М.М.	344
Овчинников Н.А.	288	Путнин И.О.	329	Сивакова А.О.	60
Овчинникова А.А.	198	Рабаданова А.А.	54	Синило Д.А.	295
Окунев М.А.	371	Разворотнева Л.С.	207	Скрипкин Е.В.	61
Олешков Г.М.	335	Рассказов И.Е.	290	Слижевская Я.Ю.	128
Ольбрых А.П.	199	Рассказова Е.Е.	291	Смирнов А.В.	62
Орлов К.В.	336	Рассолова Ю.Р.	55	Смирнов Е.П.	345
Осадчая Т.Ю.	343	Радсеп В.А.	56	Смирнов М.В.	212
Осипов Н.Г.	200	Рахимова З.И.	57	Смолянинов И.В.	312
Панина М.В.	201	Редькин Р.В.	208	Соколова А.Н.	129
Панова Е.В.	202	Редюк Д.А.	372	Соломатов И.А.	63
Панова М.Д.	328	Ринчинова В.Б.	98	Сосунов Е.А.	213
Пахолков К.Р.	203	Ромазева К.А.	58	Спицына Е.В.	214
Петрова Ю.Р.	247	Романенко Н.Р.	209	Стройкова А.Р.	64
Пилюкова Е.А.	204	Романов А.С.	251	Суанов М.Т.	296
Плешаков Г.А.	51	Русев Н.А.	127	Сулайманов Ж.Ж.	374
Погольская Д.Д.	96	Рябчикова М.Н.	210	Сычев А.С.	130
Подкина Ю.Д.	52	Салахова В.И.	252	Таиров С.С.	375
Попович С.З.	248	Самиев А.А.	373	Таранченко Е.О.	297
Портнова Д.А.	249	Самоволов А.В.	292	Татарин С.В.	215
Потылицына С.М.	205	Самойленко Е.А.	211	Темралиева Д.Р.	131
Преображенский И.И.	53	Сапронова В.М.	253	Терехова А.Б.	100
Проваторова В.В.	97	Сарвин И.А.	293	Тестов Д.С.	65
Прокопова Н.В.	289	Семина А.А.	294	Тетерин А.Ю.	66
Пронин А.С.	206	Серопян С.А.	59	Титов Р.А.	216
Проценко М.Р.	125	Сероштан А.И.	99	Тихонова Т.А.	298

Тонкова С.С.	217	Худайгулов Э.Р.	304	Шутков И.А.	223
Топалова Я.Р.	67	Худайгулов Э.Р.	382	Щеглов Н.Е.	80
Торениязов М.А.	376	Цыганков Г.Д.	76	Щемелев И.С.	81
Турганбаев Б.Б.	377	Цыганков Д.К.	101	Эминов Ал.А.	383
Турсунов Ш.Ш.	378	Чаплыгин А.В.	77	Эрдели К.Э.	224
Тухтамуродова З.Х.	379	Чернышев И.В.	134	Яковлев И.И.	82
Ушакова И.А.	132	Чернявский Д.Р.	305	Яковлева С.А.	330
Фараонов М.А.	299	Чеченева А.В.	254	Ясонов В.С.	310
Филиппов Д.Д.	68	Чистюхина Э.И.	135	Яшкова Д.Н.	225
Филиппова А.Д.	69	Чуракова К.К.	255		
Филиппова М.С.	70	Шавелькина Е.С.	102		
Фисенко Н.А.	71	Шахов В.А.	220		
Фролов С.В.	300	Шварцберг М.А.	136		
Хазипова О.В.	301	Шевердина К.М.	306		
Халания Р.А.	72	Шейченко Е.Д.	78		
Хамидов А.М.	380	Шелепин И.В.	221		
Харин С.В.	218	Шерудилло А.С.	307		
Хасанов К.А.	302	Шибakov А.И.	137		
Хвощевская Д.А.	219	Шибакoвa Н.С.	138		
Хлопцев Н.О.	337	Шичалин О.О.	79		
Ходкина А.С.	73	Шолина Е.А.	308		
Холопкина А.А.	303	Штанчаева М.Г.	139		
Холошенко И.В.	74	Шуленков А.А.	103		
Хомидов Ф.Г.	381	Шуляк А.Т.	222		
Хорошавцева Н.В.	133	Шуляк В.А.	309		
Храпова Е.К.	75	Шуткина М.А.	140		



NTEGRA Spectra

Базовая конфигурация:

конфокальный рамановский и фотолюминесцентный микроскоп

Методики измерений:

- Конфокальная рамановская / фотолюминесцентная микроскопия
- Гиперспектральное картирование столиком образца и/или лучом (посредством гальванозеркал), с последующей программной обработкой массивов спектров, с возможностью экспорта и импорта данных

Расширенная конфигурация:

АСМ/ СТМ + КР + фотолюминесценция. Синтез разных измерительных методик в едином аппаратно-программном комплексе

АСМ/ СТМ интеграция со спектроскопией

- Оптический доступ к образцу и зонду сверху, снизу и сбоку для интеграции АСМ/ СТМ и оптических (спектральных) измерений; различные варианты геометрии засветки образца и сбора излучения
- АСМ/ СТМ и конфокальные рамановские/ фотолюминесцентные изображения получают одновременно и колокализованно, с максимально возможным оптическим разрешением
- Доступны все стандартные режимы АСМ/ СТМ (более 40) в сочетании с конфокальной микроспектроскопией
- Минимальные вибрации и тепловые дрейфы благодаря специальной конструкции оптических головок АСМ
- Образец находится всегда в фокусе благодаря обратной связи АСМ по Z; можно получать высококачественные конфокальные изображения очень рельефных или наклонных образцов





Направления деятельности

Биохимическое оборудование

Учебное оборудование

Оборудование для аналитической химии:

- Хроматография и масс-спектрометрия
- РФА-спектроскопия
- ЯМР-спектроскопия
- ИК- и КР-спектроскопия
- ААС, ИСП, ИСП-МС
- Дифрактометрия
- Микроскопия
- ТОС-анализаторы
- Каталитические установки и химические реакторы
- Установки микроволнового синтеза
- Титриметрический анализ
- Оборудование для микрофлюидики
- Общелабораторное оборудование и посуда
- Лабораторная мебель
- Проектирование лабораторий под ключ

КОНТАКТЫ:



Москва, Мичуринский
проспект, 45

Новосибирск,
Академгородок,
улица Николаева 11/5



+7 (383) 330-82-95
+7 (495) 513-13-54



sales@pharma-se.ru
www.pharma-se.ru

