

ПОДСЕКЦИЯ «НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

Синтез и исследование тонких плёнок $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и LaMnO_3 на подложках из текстурированного никеля

Адаменков А. А.¹ Самойленков С. В.²

*1. Студент 3 курса ФНМ 2. к.х.н. с.н.с. ОИВТ РАН,
МГУ им. М.В.Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва, Россия
disconnect555@mail.ru*

Активно развивающаяся в настоящее время технология получения длинномерных проводов на основе ВТСП состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ основана на получении оксидных покрытий на текстурированных лентах. В настоящее время в мире разработаны технологические подходы, позволяющие получать ВТСП-ленты длиной до нескольких сотен метров. Однако нередко для получения оксидных слоев используются физические методы осаждения, требующие высокого вакуума. Более доступным подходом, позволяющим получать плёнки высокого качества, является метод химического осаждения из паровой фазы металлоорганических соединений (англ. МOCVD). Термодинамическая несовместимость металлического никеля и соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ приводит к необходимости создания промежуточного или буферного слоя между металлической лентой и плёнкой ВТСП. При этом к буферному слою предъявляется ряд требований, например близость параметров элементарной ячейки к $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, химическая инертность и т. д.

Целью данной работы является исследование особенностей получения тонких пленок $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и LaMnO_3 методом МOCVD в качестве буферных слоёв для ВТСП состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

x

Все эксперименты по получению тонких плёнок $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ проводили при фиксированных условиях осаждения: $T=437^\circ\text{C}$, $p=6$ мбар, поток Ar/H_2 15 л/ч, частота впрыскивания H_2O 1 Гц, расход 1 мкл/с. После осаждения полученные аморфные пленки отжигались в смеси аргона с водородом при давлении 5 мбар и температуре 1050°C в течение 30 минут. После отжига пленки исследовались методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом (РСМА). Обнаружено, что при высокотемпературном отжиге тонкой аморфной пленки цирконата лантана плёнка темнеет, при этом рентгенофазовый анализ указывает на присутствие значительного количества $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ в нежелательных ориентациях: (111) и (311). Подобное поведение плёнки при отжиге может быть объяснено образованием хромита лантана LaCrO_3 (хром входит в состав никелевого сплава ленты), образование которого на границе между подложкой и плёнкой делает невозможным получение необходимой ориентации $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (001) в качестве доминирующей в данных условиях. В пользу этой гипотезы говорит также то, что после отжига плёнки имели низкое удельное электросопротивление, несвойственное $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и индивидуальным оксидам.

Эксперименты по осаждению тонких плёнок LaMnO_3 проводили при фиксированных условиях осаждения: $T=812^\circ\text{C}$, $p=3,4$ мбар, поток Ar 10 л/ч, поток O_2 10 л/ч. Пленки исследовались методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом (РСМА). Тонкие плёнки манганита лантана LaMnO_3 на подложке из текстурированного никеля, покрытого слоем оксида магния, по данным рентгенофазового анализа обладают двумя типами ориентации, при этом преимущественным типом является ориентация (001), с примесью (110). Уменьшение количества ориентации (110) является предметом будущих исследований.

**Получение высокодисперсных AlF_3 , MgF_2 и CaF_2
с использованием β -циклодекстрина в качестве структурообразующего агента**
Архипенко С.Ю.

студент

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: Morpheus@mail.ru

В настоящее время актуальной задачей является создание новых катализаторов, удовлетворяющих требованиям «зеленой химии». Одно из перспективных решений этой задачи состоит в замене оксидных носителей на фторидные, что позволяет в ряде случаев увеличить активность катализатора и добиться повышения его износостойкости. MgF_2 и CaF_2 хорошо подходят в качестве таких носителей, так как обладают достаточно высокой химической инертностью по отношению к реакционным смесям и наносимым компонентам. В целях увеличения поверхности получаемых фторидов в данной работе использовали β -циклодекстрин (β -CD), который, благодаря своему строению и химическим свойствам, может играть роль структурообразующего агента.

Фториды магния, кальция и алюминия получали разложением соответствующих трифторацетатов; кроме того, фторид алюминия был получен прямым взаимодействием металла с кислотой. Исходные трифторацетаты синтезировали взаимодействием карбонатов и гидроксидов с трифторуксусной кислотой; Полученные гидраты трифторацетатов изучены методом рентгенофазового анализа. Кроме того, методами термогравиметрического и дифференциально-термического анализа исследовано термическое разложение как самих трифторацетатов, так и их смесей с β -CD. С помощью электронной микроскопии показано, что введение β -CD приводит к существенному изменению морфологии частиц образующихся фторидов и увеличению их размера. В то же время удельная поверхность фторида при увеличении содержания

β -CD в исходной смеси увеличивается, достигая максимума при определенном соотношении трифторацетат: β -CD. Так, фториды магния и кальция, полученные разложением трифторацетатов без использования β -CD, имели удельные поверхности 16 и 27 $\text{м}^2/\text{г}$ соответственно, в то время как разложением в присутствии β -CD удалось получить MgF_2 с удельной поверхностью 65 $\text{м}^2/\text{г}$ и CaF_2 с поверхностью 79 $\text{м}^2/\text{г}$.

Полученные образцы фторида магния были использованы для приготовления нанесенных катализаторов CuO/MgF_2 реакции окисления CO. Результаты проведенного эксперимента свидетельствуют, что катализатор, приготовленный с использованием β -CD, проявляет более высокую каталитическую активность по сравнению с катализатором аналогичного состава, при приготовлении которого β -CD не применялся.

В ходе выполнения работы в системе $\text{HF}-\text{AlF}_3-\beta\text{-CD}$ был впервые получен комплекс β -CD с фтороводородом $\beta\text{-CD}\cdot(\text{HF}_2^-)\cdot(\text{H}_3\text{O}^+)\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и изучен методом рентгеноструктурного анализа. Структура $\beta\text{-CD}\cdot(\text{HF}_2^-)\cdot(\text{H}_3\text{O}^+)\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ построена из молекул β -CD, между которыми расположены молекулы H_2O , а также анионы HF_2^- и катионы H_3O^+ . Каждая молекула β -CD состоит из семи остатков α -D-глюкозы, соединенных в цикл за счет гликозидных связей, и имеет форму усеченного конуса. Молекулы β -CD расположены друг под другом в виде взаимопроникающих с небольшим сдвигом колонок, образуя упаковку в форме «елки». Все присутствующие в структуре молекулы H_2O , анионы HF_2^- и катионы H_3O^+ участвуют в образовании водородных связей с OH-группами молекулы β -CD (расстояния $\text{O}\cdots\text{O}$ лежат в интервале 2.582-2.893 Å).

Фотохимический синтез биметаллических Ag/Cu наночастиц
Архипова Т.А., Вахрушев АЮ.

студенты

Российский Государственный Педагогический Университет им. А.И. Герцена,
факультет химии, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: nanochimiste@gmail.com

Композитные частицы со структурой «ядро-оболочка» - это многослойные частицы, состоящие из ядер одного в несколько нанометров. В последнее время усилия по получению таких частиц сосредоточены на синтезе композитных частиц с металлической оболочкой. Подобные композитные коллоидные частицы структуры «ядро-оболочка» с металлическим покрытием потенциально могут использоваться как катализаторы, сенсоры, субстраты для поверхностно усиленного рамановского рассеяния и как коллоидные компоненты системы с уникальными оптическими свойствами. Поэтому производство и исследование свойств композитных частиц со структурой «диэлектрическое ядро – металлическая оболочка» представляется весьма актуальным.

В литературе описан целый ряд способов получения нанокompозитов с металлическими оболочками, такие как термическое испарение, химическое восстановление, сонохимическое осаждение, метод обратных мицелл и золь-гель метод.

Целью работы явилось изучение действия света на эффективность получения биметаллических частиц в N,N-диметилформамидных растворах.

Задачами экспериментальной работы являлись: (1) получение устойчивых Ag/Cu наночастиц структуры «ядро-оболочка» в N,N-диметилформамиде; (2) анализ влияния действия света на эффективность синтеза; (3) исследование устойчивости синтезированных дисперсий.

Для проведения эксперимента использовались $[\text{CuEn}_2][\text{BPh}_4]_2$, $[\text{CuEn}_2](\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 . Удобным способом исследования образующихся дисперсий является спектрофотометрия, поскольку наночастицы, меди и серебра имеют максимумы поглощения, весьма удалённые друг от друга; так частицы серебра характеризуются поглощением при 380-460 нм, а меди – 580-640 нм. Под действием УФ света $[\text{CuEn}_2][\text{BPh}_4]_2$ претерпевает превращения, что выражается в смещении его полосы поглощения от 557 до 565 нм. Это указывает на формирование наночастиц меди. Введение в полученную дисперсию AgNO_3 и последующее облучение позволило нам получить частицы структуры «Cu-ядро/Ag-оболочка» (рис.). Полученные биметаллические коллоиды неустойчивы и коагулируют с образованием осадка через неделю после облучения. Установлено, что более устойчивыми являются наночастицы, содержащие серебро в качестве ядра, а медь – оболочки.

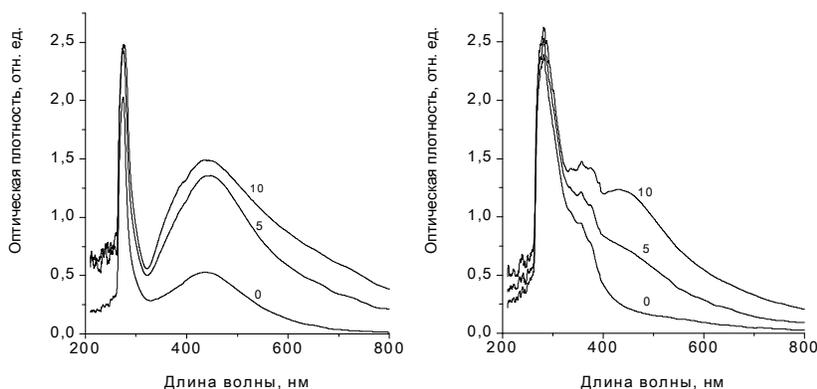


Рис. Спектры поглощения биметаллических частиц Cu/Ag, полученных (а) при облучении смеси растворов $[\text{CuEn}_2](\text{NO}_3)_2$ и AgNO_3 , (б) при добавлении AgNO_3 к медному коллоиду. Время облучения (в минутах) соответствует цифрам у спектральных кривых.

Синтез коллоидных нанотетраподов CdTe.

Бабынина А.В.

Студентка

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия. E-mail: ababynina@mail.ru*

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к полупроводниковым наночастицам. Одним из частных случаев квантовых точек являются нанотетраподы – нанокристаллы, построенные из четырех соединенных лучей с тетраэдрической симметрией. Это пример возможности контроля формы наночастиц. Тетраподы могут обладать практически важными механическими, электрическими и оптическими свойствами. Нанотетраподы CdTe могут найти свое применение в фотовольтаических элементах, поскольку представляют “антенну” для фотонов и позволяют контролировать процессы разделения носителей заряда. Другой пример использования нанотетраподов – создание транзистора на одном тетрапode. На настоящий момент были синтезированы тетраподы с размерами на нанометровом уровне для полупроводников A^2B^6 , включая такие как, ZnO, CdS, CdTe и CdSe. В основе механизма роста нанокристаллов в виде тетраподов лежит возможность существования политипов данного полупроводникового материала. Рост тетраподов является сложным процессом и включает нуклеацию ядер нанокристаллов в модификации сфалерита и последующий рост лучей в модификации вюрцита. Одним из примеров полупроводника, на основе которого синтезированы высококачественные тетраподы, является CdTe.

Основная задача исследований состояла в разработке условий синтеза нанотетраподов CdTe, систематическое изучение влияния параметров синтеза (температура и концентрация прекурсоров) на морфологию и размеры получаемых нанокристаллов, исследование оптических свойств синтезированных тетраподов в зависимости от размеров. Из литературных данных известно, что рост тетраподов происходит в две стадии. На первой происходит нуклеация зародышей и рост кубического ядра, на второй - направленный рост лучей в гексагональной модификации. На начальном этапе решающую роль играют термодинамические факторы, а на последующих - кинетические.

Синтез нанокристаллов был проведен из пересыщенного раствора в высококипящем неполярном растворителе. В качестве прекурсоров использованы олеат кадмия и триоктилфосфин теллурид, в качестве растворителя - октадецен. Было выбрано 2 температуры роста нанокристаллов 240°C и 300°C. Данный метод позволил получить стабильные золи нанокристаллов в неполярном растворителе – гексане.

При соотношении прекурсоров 1:1 частицы росли в форме тетраподов (для обеих температур), при увеличении соотношения [Cd]:[Te] (2:1; 3:1; 4:1) росли сферические частицы с размером ядра 6 нм. Можно сделать вывод об изменении формы при изменении концентрации веществ (ранее такого добивались изменением химического состава)

Были исследованы спектры поглощения нанотетраподов. В спектрах поглощения наблюдалось до пяти хорошо различимых экситонных пиков поглощения, в то время, как у сферических частиц разрешим один. Таким образом, спектроскопия оптического поглощения оказалась информативна для уточнения морфологии полученного образца.

РФА показал наличие индивидуальной фазы CdTe (гексагональная фаза). Дифрактограммы были значительно уширены из-за нанометрового размера частиц.

Морфология наночастиц исследована методом просвечивающей электронной микроскопии. Подтверждено образование тетраподов с нанометровым размером: длина луча составила в среднем десять нанометров, толщина луча - около 3 нм.

Синтез активных к спеканию порошков пирофосфата кальция с сопутствующими продуктами

Бессонов К.А.

студент

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Россия 119991 Москва, Ленинские горы, дом 1.

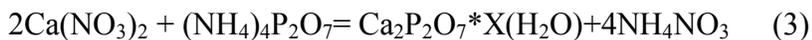
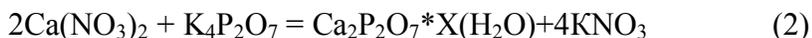
kirillbessonovv@yandex.ru

Резорбируемые (растворимые) материалы на основе фосфатов кальция представляют интерес для применения в регенеративной медицине для лечения непротяженных костных дефектов. Такие материалы растворяясь, поставляют ионы кальция и фосфат-ионы для формирования новой костной ткани. Перспективными являются материалы на основе пирофосфата кальция и двойных фосфатов кальция и щелочных биосовместимых металлов (Na, K). Такие материалы могут использоваться при восстановлении зубной ткани, для изготовления керамических материалов для костных имплантатов при операциях на позвоночнике, челюстно-лицевом аппарате, фалангах пальцев.

При получении керамики необходимо использовать порошки, активные к спеканию. Активность порошков к спеканию тем выше, чем меньше размер частиц и выше дефектность кристаллической решётки. При получении порошков пирофосфата кальция термическим разложением брусита или монитита активность к спеканию порошков невелика.

Целью настоящей работы является синтез порошков активного к спеканию пирофосфата кальция из нитрата кальция и растворимых пирофосфатов (натрия, калия и аммония).

Синтез порошков проводили соответственно реакциям 1-3:



По данным РФА, после синтеза получен аморфный порошок гидратированного пирофосфата кальция, содержащего сопутствующий продукт реакции.

Методом изотермических выдержек в интервале 300-1200°C исследована термическая эволюция микроструктуры и фазового состава синтезированных порошков. Исследована микроструктура керамики после обжига при 900-1000°C. Показано, что из нитрата кальция и растворимых пирофосфатов могут быть получены активные к спеканию порошки пирофосфатов кальция, что наряду с присутствующими сопутствующими продуктами реакции позволяет снизить температуру спекания вследствие образования расплава и проведения спекания по жидкофазному механизму.

Так же, в образцах были отмечены твердофазные реакции продуктов синтеза.

Синтез, молекулярная и кристаллическая строение новых биядерных комплексов палладия(II) с мостиковыми тиолатными лигандами

**Ваулина Д.Д.¹, Еремин А.В.¹, Магдысюк О.В.², Лапшин А.Е.², Панина Н.С.¹, Беляев А.Н.¹,
Симанова С.А.¹**

студент

¹ СПбГТИ(ТУ), каф.неорганической химии, Санкт-Петербург, Россия

² ИХС им. И.В.Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

uplavice@mail.ru

Взаимодействием [PdLCl₂] (L – 2,2'-dipy, 1,10-phen) с нитратом серебра в водном растворе, с последующим добавлением тиолатного лиганда (цистеина (Cys) или цистеамина (Cyst, 2-аминоэтантол) синтезированы два новых биядерных комплекса палладия(II): [Pd₂(μ-S-Cys)(μ-S-CysH)(2,2'-dipy)₂](NO₃)₃·4.5H₂O и [Pd₂(μ-S-CystH)₂(1,10-phen)₂](NO₃)₄·H₂O. Комплексы исследованы методом элементного анализа, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (РСА).

Комплекс [Pd₂(μ-S-Cys)(μ-S-CysH)(2,2'-dipy)₂](NO₃)₃·4.5H₂O кристаллизуется в триклинной сингонии с пространственной группой P-1, параметры элементарной ячейки, Å: a = 13.86, b = 13.82, c = 12.17, α = 122.13°, β = 103.61°, γ = 91.40°, V(Å³) = 1887.0, Z = 1, R = 7.02%; [Pd₂(μ-S-CystH)₂(1,10-phen)₂](NO₃)₄·H₂O - в моноклинной сингонии с пространственной группой Cc, параметры элементарной ячейки, Å: a = 24.53, b = 13.10, c = 22.65, β = 104.26°, V(Å³) = 7052.25, Z = 4, R = 3.16%.

Согласно данным РСА в элементарной ячейке обоих координационных соединений находятся димеры из двух молекул комплексов, образованные за счет попарных нековалентных взаимодействий между π-системами азотсодержащих лигандов (межслоевое расстояние ~ 3.4 Å). Мостиковые молекулы тиолатных лигандов такой димерной единицы участвуют в образовании водородных связей с соседней, приводя к образованию непрерывных одномерных цепей.

**Синтез, структурные особенности и электропроводность твердых растворов
 $VI(CR,FE)VOX^1$**

Величко Е.В., Жуковский В.М.

студент; профессор, д.х.н.

*Уральский государственный университет им. А.М. Горького, Екатеринбург, Россия
e-mail: vasia171@yandex.ru*

Сложнооксидные фазы в настоящее время являются основой для материалов, используемых в различных электрохимических устройствах. Тщательное исследование физико-химических свойств, в частности изучение соотношения состав-структура-свойство необходимо для понимания механизмов и закономерностей поведения материалов и последующего целенаправленного их модифицирования. Одним из перспективных соединений для использования в качестве кислородно-ионных проводников с высокими значениями электропроводности при достаточно низких температурах является $Vi_4V_2O_{11}$. Путем замещения ванадия другими металлами получены материалы с общей формулой $Vi_4V_{2-x}Me_xO_{11-\delta}$, известные в литературе как семейство VIMEVOX.

Настоящая работа посвящена исследованию структурных особенностей и электротранспортных характеристик твердых растворов с двойным замещением $Vi_4V_{2-x}Cr_{x/2}Fe_{x/2}O_{11-\delta}$ ($x=0.1-1.5$, $\Delta x=0.1$).

Для синтеза образцов использовали классическую керамическую технологию и метод пиролиза полимерно-солевых композиций. Рентгенографической аттестацией установлены область гомогенности твердых растворов (при суммарном содержании допантов $x=0-0.7$) и границы существования структурных модификаций. Показано, что концентрационная область существования тетрагональной γ -модификации твердых растворов при синтезе через жидкие прекурсоры шире, чем при использовании стандартной керамической технологии синтеза (табл. 1). По результатам порошкового РФА рассчитаны параметры решетки соединений. При увеличении содержания металлов-допантов происходит небольшое расширение элементарной ячейки.

Таблица 1. Модификационные характеристики твердых растворов $Vi_4V_{2-x}Cr_{x/2}Fe_{x/2}O_{11-\delta}$.

Модификация	x	
	Синтез через жидкие прекурсоры	Твердофазный синтез
Орторомб., <i>Amm</i>	0.1	0.1-0.2
Тетрагон., <i>I4/mmm</i>	0.2-0.7	0.3-0.7

Электропроводность образцов как функция состава и температуры исследована методом импедансной спектроскопии с использованием импедансметров Elins Z-350M и Elins Z-2000. Типичные годографы импеданса состоят из двух искаженных полуокружностей, отвечающих, вероятно, сопротивлению границ зерен и процессам переноса заряда внутри электролита. При понижении температуры полукруг на низких частотах не замыкается и преобразуется в линию, которая описывает процессы, протекающие на границе электрод-электролит. Подобраны эквивалентные схемы ячеек для низко- и высокотемпературной области. Отмечены особенности температурных зависимостей электропроводности для различных структурных модификаций. Прямолинейный вид зависимостей для γ -модификации позволяет утверждать, что она стабилизирована введением допантов во всем исследованном температурном интервале.

¹ Тезисы доклады основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта Российского Фонда Фундаментальных Исследований (№ проекта 07-03-00446)

Новый способ синтеза и свойства плёнок диоксида ванадия

Виниченко Д.А.

Студент 2 курса

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет,
Москва, Россия*

E-mail: vinichenko.dmitry@gmail.com

Фазовый переход полупроводник – металл и гистерезис на полевых зависимостях свойств обуславливают возможность использования диоксида ванадия в температурных сенсорах, оптических переключателях, энергосберегающих покрытиях для стёкол, в качестве носителя оптической информации. Поэтому совершенствование методов получения плёнок диоксида ванадия представляет практический интерес.

Плёнки диоксида ванадия были впервые получены модифицированным методом золь-гель с использованием нового растворителя – метилцеллозольва $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (I). Он хорошо растворяет триэтоксиванадил $\text{VO}(\text{OEt})_3$ (II), может образовывать с ним координационные соединения, что позволяет снизить скорость перехода золь-гель и получать более однородные гели.

Плёнки синтезировались поэтапно: первый этап – приготовление растворов (II) в (I) разной концентрации, второй – синтез плёнок V_2O_5 , третий – последующее восстановление их до VO_2 . Исходный реактив очищали вакуумной перегонкой. После этого в сухом боксе готовили растворы и помещали их в герметично закрытые колбы. Полученные растворы наносили методом центрифугирования на различные подложки: Si (100), SiO_2/Si , Pt (100)/Si. Для удаления (I) образцы подвергали ИК-сушке при температуре 190°C в течение 4-8 минут, далее для получения кристаллического V_2O_5 отжигали на воздухе при 500°C . Для получения плёнок достаточной толщины процесс повторяли последовательно несколько раз. Восстановление плёнок V_2O_5 до VO_2 проводили в токе смеси 95%Ar-5% H_2 . В ходе эксперимента определены оптимальные температуры и времена отжига для плёнок на различных подложках.

Полученные плёнки исследовались методами РФА, эллипсометрии, сканирующей электронной микроскопии. Определена зависимость фазового состава, морфологии, структуры, толщины плёнок от условий синтеза. Показана возможность получения эпитаксиальных плёнок как диоксида, так и пентаоксида ванадия. Четырёхзондовым методом измерена температурная зависимость сопротивления плёнок: в интервале температур вблизи точки фазового перехода наблюдалась петля гистерезиса, т.е. различная зависимость сопротивления от температуры при нагревании и охлаждении, что позволяет использовать такие плёнки в различных электронных устройствах.

Литература:

1. J. Sakai. (2008) High-efficiency voltage oscillation in VO_2 planer-type junctions with infinite negative differential resistance //J. Appl. Phys. **103**, 103708.

¹Тезисы доклада основаны на материалах исследований, проведённых в рамках гранта РФФИ (грант №08-03-00-899а).

²Автор выражает благодарность профессору, д.х.н. Зломанову В.П. за помощь в подготовке тезисов и с.н.с. Васильеву В.А. и асп. Серёгину Д. за помощь в проведении эксперимента.

Ионный перенос в слоистых купратах $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_{6+\delta}$ ²

Галин М.З.

студент

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

E-mail: galin.marat@gmail.com

Электродные материалы, сочетающие достаточно высокие значения как ионной, так и электронной проводимости, необходимы для создания разнообразных высокотемпературных электрохимических устройств, например твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). К перспективным материалам для высокотемпературных ТОТЭ относятся смешанные оксиды со структурой типа перовскита. Наличие в структуре сложных оксидов ионов переходного элемента, достаточно легко изменяющих степень окисления при гетеровалентном легировании, является причиной высокой разупорядоченности анионной подрешетки в таких кристаллах и, как следствие, высокой подвижности кислорода в них.

Ранее было показано, что материалы на основе купратов со структурой анион-дефицитного перовскита состава $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{2.5-\delta}$ ($0,15 \leq x \leq 0,3$) благодаря их высокой электропроводности представляют интерес для использования в качестве катода ТОТЭ, работающих при температурах 500–800°C. Из литературы также известно, что купраты состава $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$, имеющие перовскитоподобную структуру, в которой перовскитный блок чередуется с блоком типа NaCl, являются смешанными проводниками и обладают высокой подвижностью кислорода за счет образования большого числа вакансий в анионной подрешетке. В то же время экспериментальные данные, касающиеся транспорта кислорода в купрате состава $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_6$ со слоистой структурой, включающей два перовскитных блока и блок типа NaCl, отсутствуют.

Для прогнозирования свойств материалов на основе $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_6$ использовали компьютерное моделирование методом молекулярной динамики с применением программного комплекса DL_POLY 2.0. Компьютерный эксперимент позволяет на микроскопическом уровне проследить за поведением каждого атома и выделить его вклад в общий коэффициент диффузии.

Адекватность выбранной модели подтверждена соответствием рассчитанных межатомных расстояний с экспериментальными. Коэффициент термического расширения, определенный из результатов компьютерного моделирования в интервале температур 300–1400K ($1,43 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$), также хорошо согласуется с данными высокотемпературного рентгеновского эксперимента ($1,5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$). При анализе парных корреляционных функций были выявлены различия в поведении аксиального и экваториального кислорода и определены возможные пути его миграции. Коэффициент диффузии кислорода составляет $8,1 \cdot 10^{-8} - 4,9 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ в температурном интервале 1500–2100 K, что на порядок выше, чем для перовскитоподобного купрата состава LaSrCuO_4 .

Для исследования электрофизических свойств данного купрата и сравнения их с таковыми для LaSrCuO_4 методом трафаретной печати были приготовлены симметричные ячейки Pt| $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_6$ | $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ | $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_6$ |Pt.. Исследование обратимости границы проводили методом импедансной спектроскопии и циклической вольтамперометрии в температурном интервале 773–1173K при парциальных давлениях кислорода $30-2,1 \cdot 10^4 \text{ Па}$. Рассчитаны величины токов обмена и энергии активации переноса кислорода через границу $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_6$ | $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$.

² Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 08-03-01039а).

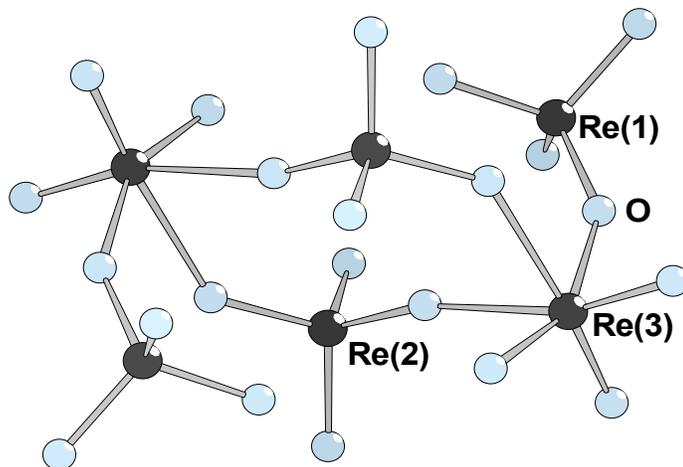
Соли нитрозония и нитрония: синтез, кристаллическое строение и активность в реакциях нитрозирования и нитрования³

Деева Е.Б.⁴, Прядченко А.С., Саидаминов М.И.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
E-mail: zhenka192@yandex.ru

С использованием нового синтетического подхода получен ряд солей нитрозония с анионами различной природы NOHSO_4 (I), NOReO_4 (II), $(\text{NO})_2[\text{Re}_6\text{O}_{22}]$ (III), $\text{NO}[\text{Fe}(\text{NO}_3)_4]$ (IV), $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ (V), $(\text{NO})_{0.75}(\text{NO}_2)_{0.25}[\text{Zr}(\text{NO}_3)_5]$ (VI), а также трифлат нитрония $(\text{NO}_2)[\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (VII). Синтез заключался в выдерживании в вакуумированном эксикаторе над фосфорным ангидридом азотнокислых растворов до полного удаления жидкой фазы. В качестве исходных веществ для приготовления этих растворов использовали H_2SO_4 (для получения I), $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (VII), металлический Re (II и III) и гидраты нитратов соответствующих металлов в случае IV – VI. $(\text{NO})_2[\text{SnCl}_6]$ (VIII) получали взаимодействием раствора SnCl_4 с газообразным NOCl .

Для определения фазового состава полученных образцов использовали метод рентгенофазового анализа (РФА) и ИК-спектроскопии. Методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа (РСА) впервые определена кристаллическая структура II, III, VII и VIII. Все изученные структуры состоят из катионов NO^+ (NO_2^+) и анионов различного состава. Ряд солей нитрозония имеет структурно родственные аналоги среди соответствующих солей калия (I, VIII) или рубидия (II). В структуре ранее неизвестного соединения III присутствуют гексаядерные анионы $[\text{Re}_6\text{O}_{22}]^{2-}$, построенные из двух атомов Re(VII), координированных атомами O октаэдрически (на рисунке она указаны как Re(3)) и четырех – тетраэдрически (Re(1), Re(2)). За счет мостиковых атомов O образуется цикл, состоящий из чередующихся тетраэдров и октаэдров, кроме того, каждый октаэдр $[\text{ReO}_6]$ дополнительно связан с еще одним тетраэдром Re.



Изучена нитрующая и нитрозирующая активность полученных веществ в ряде модельных реакций. Обсуждается влияние кристаллического строения веществ и природы анионов на проявляемую активность в реакциях нитрования и нитрозирования.

³ Тезисы доклады основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 070301142а).

⁴ Автор выражает признательность доценту, к.х.н. Морозову И.В. за помощь в подготовке тезисов.

Изменение оптических свойств наноразмерных пленок оксида молибдена (VI) при термообработке

Еремеева Г.О., Сухорукова А.А., Борисова Н.В.

студент, аспирант, к.х.н.

Кемеровский государственный университет, химический факультет, Кемерово, Россия

E-mail: epsur@kemsu.ru

Наноразмерные слои оксида молибдена (VI) могут быть использованы при создании термодатчиков, сенсоров, информационных устройств с большим объемом памяти и др. Триоксид молибдена проявляет электрохромные и термохромные свойства. На основе электрохромного эффекта становится возможным создание устройств, которые кроме визуализации электрических сигналов, могут быть использованы для управления интенсивностью световых потоков, для записи и регистрации информации светом или визуализации инфракрасного, ультрафиолетового и рентгеновского излучений.

В настоящей работе представлены результаты исследований, направленные на выявление закономерностей изменения оптических свойств наноразмерных пленок оксида молибдена (VI) в процессе термообработки.

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения тонких ($d=15...35$ нм) слоев MoO_3 на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост ВУП-5М. Толщину пленок определяли гравиметрическим и спектрофотометрическим методами. Образцы подвергали термообработке в сушильном шкафу «Mettert BE 300» в диапазоне температур 423-523 К в течение 1-180 минут в атмосферных условиях. Регистрацию эффектов до и после термической обработки исследуемых образцов осуществляли спектрофотометрическим (в диапазоне длин волн 190...1100 нм, используя спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») методом.

В результате исследований было установлено, что в процессе термообработки пленок MoO_3 разной толщины их спектры поглощения и отражения претерпевают существенные изменения. Причем, наблюдаемые изменения спектров поглощения и отражения образцов в значительной степени зависят от первоначальной толщины пленок оксида молибдена (VI), температуры и времени термообработки.

Независимо от толщины пленки и от температуры термообработки наблюдается как увеличение, так и уменьшение оптической плотности во всем исследуемом интервале длин волн по мере увеличения времени нагревания. При этом наблюдается две характерные для всех образцов области поглощения: оптическая плотность образца в интервале $\lambda = 330...450$ нм с максимумом $\lambda = 350$ нм уменьшается (что приводит к смещению края полосы поглощения в коротковолновую область спектра) и возрастает в интервале $\lambda = 500...1100$ нм с максимумом $\lambda = 870$ нм. Для исследуемых пленок оксида молибдена (VI) наблюдается изобестическая точка (например, для образца MoO_3 ($d = 23$ нм) при $\lambda=490$ нм, для MoO_3 ($d = 33$ нм) – при $\lambda=410$ нм). Наибольшее изменение оптической плотности наблюдается в видимой, ИК-областях.

Было установлено, что полоса поглощения с максимумом при $\lambda = 350$ нм связана со стехиометрическим недостатком кислорода и обусловлена вакансиями кислорода с одним захваченным электроном $[(V_a)^{++} e]$ (аналог F -центра). Этот центр, видимо, формируется в процессе приготовления слоев MoO_3 различной толщины. Глубина залегания этого $[(V_a)^{++} e]$ -центра составляет $E_F^1 = 3,54$ эВ. Полоса поглощения с максимумом при $\lambda = 870$ нм обусловлена вакансиями кислорода с двумя захваченными электронами $[e \cdot (V_a)^{++} e]$. Уменьшение максимума поглощения при $\lambda = 350$ нм, а также формирование максимума поглощения при $\lambda = 870$ нм в процессе термической обработки слоев MoO_3 взаимосвязанные процессы и являются результатом преобразования центра $[(V_a)^{++} e]$ в $[e \cdot (V_a)^{++} e]$.

Влияние Pd на хемосорбцию кислорода на поверхности нанокристаллического SnO₂

Казин А.П.

студент IV курса

Химический факультет, МГУ имени М.В. Ломоносова,

E-mail: alexeykazin@yandex.ru

Кислород, который всегда присутствует в воздухе в высокой переменной концентрации, ~20.5%(об.), адсорбируется на поверхности полупроводниковых оксидов и, с одной стороны, определяет величину барьера Шоттки на границах кристаллических зерен, а с другой – является участником реакций, протекающих на их поверхности. Поэтому параметры, описывающие взаимодействие материала сенсора с кислородом, являются исключительно важными для разработки высокочувствительных газовых сенсоров.

Целью настоящей работы является исследование влияния Pd на хемосорбцию кислорода на поверхности нанокристаллического SnO₂. Нанокристаллический SnO₂ был получен методом осаждения α-оловянной кислоты из раствора SnCl₄·H₂O, с дальнейшей сушкой и отжигом при 300°C в течение 24 ч. Материал, содержащий 0,1 масс.% Pd, был получен пропиткой синтезированного SnO₂ спиртовым раствором Pd(acac)₂.

Взаимодействие синтезированных образцов SnO₂ и SnO₂(Pd) с кислородом изучено методами термопрограммируемого восстановления водородом (ТПВ-H₂) и *in situ* измерения электропроводности на постоянном токе. Количество хемосорбированного кислорода (мкмоль/м²) оценено из профилей ТПВ-H₂. Энергия активации хемосорбции кислорода при T = 200 – 350 °C рассчитана из температурных зависимостей константы скорости изменения электропроводности материалов.

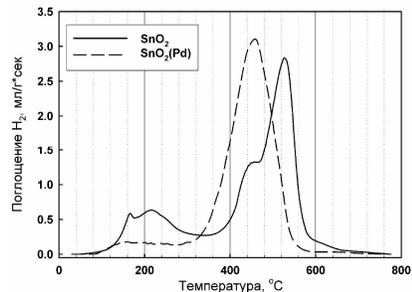


Рис. 1. Профиль ТПВ образцов.

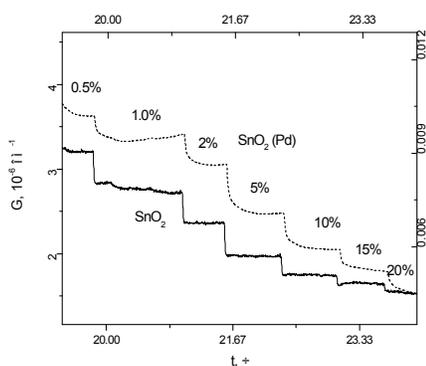
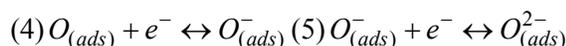
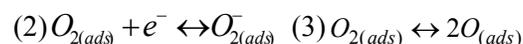


Рис. 2. Зависимость проводимости от времени для модифицированных и немодифицированных образцов. В скобках дано содержание кислорода в газовом потоке.

В указанном температурном интервале взаимодействие кислорода воздуха с поверхностью SnO₂ приводит к образованию молекулярных и атомарных форм хемосорбированного кислорода



Методом ТПВ-H₂ показано, что введение Pd приводит к уменьшению количества водорода, поглощаемого при восстановлении кислорода, хемосорбированного на поверхности SnO₂ (рис. 1). Это может быть связано с увеличением доли атомарных ионов кислорода $O_{(ads)}^-$.

На основе полученных данных по измерению электропроводности был сделан вывод о различной природе лимитирующей стадии химической реакции, протекающей на поверхности немодифицированного и модифицированного образцов. В последнем случае общая скорость реакции лимитируется диссоциацией молекулярного иона кислорода $O_{2(ads)}^-$, преобладающей формой хемосорбированного кислорода является атомарный ион $O_{(ads)}^-$. На чистом SnO₂ процесс диссоциации практически не реализуется, преобладающей формой хемосорбированного кислорода является молекулярный ион $O_{2(ads)}^-$. Изучена сенсорная активность полученных образцов, по отношению к кислороду. Установлено, что в температурном интервале 225 – 350°C в потоке кислорода электрическое сопротивление воспроизводимо уменьшается с увеличением концентрации газа окислителя (рис.2).

Поиск низших смешанных халькогенидов, содержащих низкоразмерные гетерометаллические фрагменты, в системах Ni-Fe-M-Te (M – Ge, Sn)⁵

Конищева Е.В., Захарова Е.Ю., Кузнецов А.Н.

*Студентка 2 курса, аспирантка 1 г/о, старший научный сотрудник
МГУ имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

E-mail: Janny555@yandex.ru

На сегодняшний день известно большое число низкоразмерных соединений, содержащих системы гетерометаллических связей, на базе которых могут быть созданы новые функциональные материалы. Благодаря низкоразмерности такие соединения нередко проявляют интересные физические и химические свойства, например, анизотропию электропроводности, магнитное упорядочение, каталитическую активность.

Для никеля известен ряд блочных фаз состава $Ni_{7-x}MQ_2$ и слоистых типа $Ni_{3-x}MQ_2$ (где M - p-металл 13-15 групп, Q - халькоген). Блочные соединения построены путем чередования гетерометаллических фрагментов со структурой интерметаллида Cu_3Au и металл-халькогенидных блоков. В слоистых фазах гетерометаллические фрагменты со структурой интерметаллида Ni_2In разделены ван-дер-ваальсовой щелью, пустой или частично заполненной. Все упомянутые соединения являются парамагнетиками Паули. Нами был проведен ряд экспериментов по исследованию возможности частичного замещения никеля на железо в структурах блочного ($Ni_{5.78}SnTe_2$) и слоистого ($Ni_{3-x}GeTe_2$) типов, поскольку введение в систему железа может привести к магнитному упорядочению и появлению ферромагнитных свойств.

Для получения образцов использовался высокотемпературный ампульный синтез из элементов (отжиги при $T=750-800^\circ C$ в течение 6-15 суток, при необходимости с промежуточными перетираниями). Соотношения компонентов в навесках брались исходя из предположения о возможности замещения никеля железом в пределах 30% в системе Ni-Fe-Sn-Te, в случае слоистой фазы – варьирование соотношений металлов проводили с шагом 10 мольных процентов.

В ходе работ было найдено, что частичное замещение атомов никеля железом в структуре $Ni_{5.78}SnTe_2$ происходит, причем степень замещения не превышает 10%.

Что касается системы Ni-Fe-Ge-Te, были получены фазы с широким колебанием соотношений металлов, причем в случае замещения до 30% никеля железом образуются однофазные образцы, при большем замещении наблюдается примесь теллурида железа. Четверной состав кристаллов, полученных для новых фаз, подтвержден данными локального рентгеноспектрального микроанализа. По данным РФА установлено, что полученные фазы являются изоструктурными Ni_3GeTe_2 . Отсутствие сверхструктурных рефлексов на рентгенограммах образцов позволяет предположить, что замещение никеля на железо носит статистический характер. Для установления предпочтительности заселения железом гетерометаллического слоя или ван-дер-ваальсовой щели необходимо проведение рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

Таким образом, показанная в работе возможность введения нового d-металла в структуру блочных и слоистых фаз на основе никеля позволяет нам изучить влияние таких замен на электронную структуру и, следовательно, свойства низкоразмерных халькогенидов.

⁵ Тезисы доклада основаны на материалах исследований, проведенных при поддержке Программы Президиума РАН «Направленный синтез веществ с заданными свойствами»

Получение магнезиальных вяжущих материалов на основе серпентинитовых пород Корнилова Т.В., Авхимович А.С.⁶

Студент (магистр), студент (специалист)

Томский политехнический университет, химико-технологический факультет, Томск,
Россия

E-mail: ion127@rambler.ru

В настоящее время одним из главных направлений технического прогресса в промышленности строительных материалов стало более широкое использование попутно добываемого сырья и отходов промышленности. Конкретный научный и практический интерес представляет разработка и внедрение технологий магнийсодержащих продуктов переработки природного минерального сырья для получения магнезиальных материалов и строительных изделий на их основе. В настоящее время актуальна проблема использования природных силикатов магния, запасы которых исчисляются млрд.тонн. Вовлечение в экономику этого огромного сырьевого потенциала, прежде всего, требует дополнительных разработок состава и технологии новых строительных материалов.

В связи с расширением жилищного строительства, возрастанием требований к архитектурно-художественному виду зданий расширяется спрос на декоративные отделочные материалы.

Следует отметить, что природные отделочные материалы дефицитны и дорогостоящи. В связи с этим ведется поиск новых видов искусственных отделочных материалов, приближающихся по своим прочностным, декоративным свойствам и художественной выразительности к лучшим видам природных отделочных материалов.

В последнее время в строительстве и архитектуре применяют декоративно-отделочные материалы, в том числе декоративно-отделочную плитку типа искусственный мрамор.

В работе исследована возможность использования серпентинитового сырья в производстве магнезиальных материалов для получения декоративно - отделочной плитки и пенобетона.

Объектом исследования был выбран серпентинит, каустический магнезит.

Серпентинит предварительно измельчался, затем смешивался с каустическим магнезитом в соотношениях от 50 до 70%. Образцы для испытаний изготавливались в форме кубиков размером 70х70х70 мм.

В зависимости от количества вводимого компонента определялись основные физико-механические свойства разработанных материалов: сроки схватывания; предел прочности при сжатии; водопоглощение; объемная масса, коэффициент водостойкости.

При введении серпентинита уменьшаются сроки схватывания образцов; водопоглощение образцов не превышает 7%; объемная масса составляет около 2 г/см³; коэффициент водостойкости 1,0-1,1.

Анализ экспериментальных данных показал, что полученные материалы соответствуют требованиям ГОСТ и могут быть рекомендованы для производства магнезиальных материалов на основе серпентинита.

Литература

1. Вайвад А.Я. Магнезиальные вяжущие вещества. – Рига, 1971.-332 с.
2. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества.- М.:Стройиздат, 1986.-372 с.

⁶ Авторы выражают признательность доценту, к.т.н. Эрдман С.В. за помощь в подготовке тезисов.

Синтез, молекулярное строение и квантово-химические DFT расчеты нового ацетата никеля(II) фонарикового типа с диметилсульфоксидом

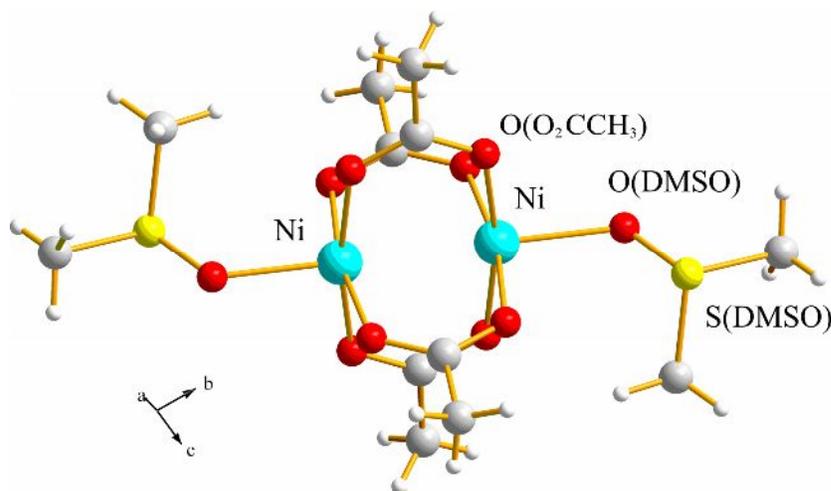
Корнюхина Т.М.¹, Еремин А.В.¹, Панина Н.С.¹, Заводник В.Е.², Беляев А.Н.¹, Симанова С.А.¹
студент

1 - СПбГТИ(ТУ), каф. неорганической химии, Санкт-Петербург, Россия

2 - НИФХИ им. Л.Я.Карпова, Москва, Россия

tanukori@yandex.ru

Синтезирован и исследован методами рентгеноструктурного анализа (РСА), ИК-, электронной спектроскопии и элементного анализа новый комплекс никеля $[\text{Ni}_2(\mu\text{-OAc})_4(\text{O-DMSO})_2]$ с двумя молекулами диметилсульфоксида (DMSO), координированными в терминальных положениях через атом кислорода. Соединение образуется при кипячении оксида никеля(II) в уксусной кислоте с последующим добавлением диметилсульфоксида.



По данным РСА комплекс кристаллизуется в триклинной сингонии с пространственной группой P-1. Параметры элементарной ячейки, Å: $a = 8.243$, $b = 9.279$, $c = 14.248$ Å, $\alpha = 80.99^\circ$, $\beta = 89.38^\circ$, $\gamma = 88.39^\circ$, $V = 1075.9 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$; $R = 3.8 \%$.

Усредненные межатомные расстояния в комплексе составляют: Ni...Ni 2.610, Ni...O($\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3$) 1,965, Ni...O(ДМСО) 2,140, O(ДМСО)-S(ДМСО) 1,507 Å

Методом DFT B3LYP в 6-31G** базисе проведены квантово-химические расчеты высокоспинового комплекса $[\text{Ni}_2(\mu\text{-OAc})_4(\text{O-DMSO})_2]$. Получена оптимизированная структура комплекса в газовой фазе симметрии C_i , для которой анализ частот нормальных колебаний показал, что она соответствует минимумам на поверхности потенциальной энергии. Проанализировано распределение электронной и спиновой плотности. На базе полученных силовых полей, построены колебательные спектры соединений, проведено отнесение полос и сопоставление с экспериментальными данными.

Изучение образования фаз в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$

Костин Н.Н.

Студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-Mail: nkostin1@gmail.com

В последние десятилетия все больший интерес исследователей направлен на теоретическую и экспериментальную разработку основ создания веществ и материалов с заданными свойствами. С целью поиска новых функциональных материалов уделяется большое внимание сложнооксидным соединениям молибдена, т.к. молибдаты различного состава и материалы на их основе находят все большее применение в современной технике благодаря возможности варьирования физико-химических, электрофизических и оптических характеристик в широком диапазоне. Получение и изучение материалов для твердотельных лазеров, которые находят применение в различных областях техники, таких как медицинское оборудование, оптические средства связи, создании точных измерительных приборов, является перспективным направлением разработки этих соединений.

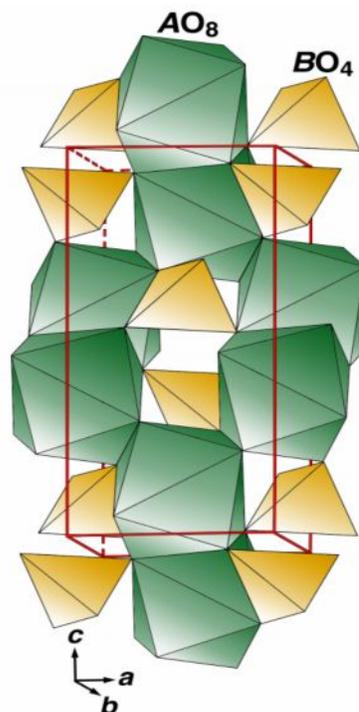
Целью данной работы является выявление особенностей фазообразования в двойных системах с участием молибдатов одно- и трехвалентных металлов, синтезе и изучении существующих в них соединений, а также установлении взаимосвязей между составом и строением полученных фаз.

Особый интерес вызывают системы двойных молибдатов, содержащие одновалентные катионы щелочных металлов и трёхвалентные катионы редкоземельных элементов (РЗЭ). Согласно литературным данным, двойные молибдаты этих элементов могут образовывать следующие типы соединений – $MR(\text{MoO}_4)_2$ и $M_5R(\text{MoO}_4)_4$ и $MR_5(\text{MoO}_4)_8$, большинство из которых имеют структуру, подобную шеелиту.

Природный минерал шеелит – CaWO_4 кристаллизуется в тетрагональной сингонии. В структурном типе природного минерала шеелита (CaWO_4) кристаллизуется большое количество соединений общей формулой ABO_4 , где A и B – катионы с большим разнообразием как по степени окисления, так и по размеру. Структура шеелита – каркасная построена из полиэдров AO_8 и тетраэдров BO_4 соединенных через общие вершины.

Синтез проводится твердофазным методом из стехиометрических смесей исходных веществ путём отжига при 700-750 °С в течение суток. Все реактивы проверяются методом рентгенофазового анализа на содержание примесных фаз. В качестве исходных веществ используются карбонат натрия, оксид гадолиния и оксид молибдена.

В качестве методов исследования полученных соединений выбраны следующие - рентгенографические методы, локальный рентгеноспектральный анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия и другие.



Структура шеелита
(CaWO_4)

Применение β -циклодекстрина в синтезе пористых носителей для катализаторов состава CuO/SiO_2 и $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2/\text{SiO}_2$

Котовщиков Ю.Н., Лапшева Е.Н.

студент; студент

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

E-mail: yuri-chem@mail.ru

В число актуальных проблем современного материаловедения входит поиск более дешевых и эффективных методов получения носителей для катализаторов различных окислительно-восстановительных процессов. Использование в качестве носителей мезопористых молекулярных сит на основе SiO_2 , обладающих высокой удельной поверхностью и развитой пористой структурой, ограничено вследствие их высокой стоимости. Именно поэтому активно осуществляется поиск альтернативных способов получения мезопористого SiO_2 , позволяющих заменить используемые в синтезе поверхностно-активные вещества другими соединениями (например, органическими кислотами, мочевиной, углеводами и др.) [1, 2]. Одним из перспективных вариантов решения поставленной задачи может выступать использование β -циклодекстрина, - циклического олигосахарида, состоящего из семи остатков D-глюкозы [3]. Молекулы циклодекстринов способны образовывать колончатые структуры, которые можно использовать для формирования пор силикагеля.

Синтез образцов CuO/SiO_2 начинался с предварительного гидролиза тетраэтоксисилана в течение 2 – 3 ч в присутствии 0.1 М раствора HCl . Затем по каплям при интенсивном перемешивании добавлялся водный раствор, содержащий β -циклодекстрин и вещество, повышающее его растворимость (мочевина, КОН или аммиак). После 1 – 2 недель старения геля циклодекстрин удалялся из образцов путем обработки 33 %-ным раствором H_2O_2 , термического разложения или действия микроволнового излучения. Введение $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ осуществлялось либо на стадии формирования геля вместе с β -циклодекстрином, либо методом пропитки по влагоемкости уже готового силикагеля. Отжиг образцов проводился при температурах 200, 300, 400, 500 (3 ч) и 600 °С (1, 3 и 5 ч). Полученные образцы содержали 0.3, 0.7, 1.5, 3, 8 и 16 ат. % Cu . На рентгенограммах образцов с содержанием меди не менее 8 ат. % видны линии, соответствующие фазе CuO . Природа медьсодержащих частиц в полученных образцах в зависимости от содержания меди, методики синтеза и режима отжига изучена методами электронного парамагнитного резонанса и электронной спектроскопии диффузного отражения. Исследована каталитическая активность ряда образцов в реакции глубокого окисления CO .

Синтез образцов $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2/\text{SiO}_2$ проводился аналогичным образом. При этом в раствор помимо β -циклодекстрина добавлялись необходимые количества $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. После сушки и термического разложения с целью удаления β -циклодекстрина и мочевины и образования оксидов церия и циркония образцы отжигались при температурах 500, 600 и 800 °С (3 – 4 ч). В результате получены образцы, содержащие 10 и 40 масс. % ZrO_2 и 40, 60 и 80 масс. % ZrO_2 и CeO_2 (мольное соотношение $\text{Zr} : \text{Ce} = 1 : 1$).

По результатам рентгенофазового анализа полученные образцы $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2/\text{SiO}_2$ содержат SiO_2 и тетрагональную или кубическую модификацию $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$. Изучена зависимость фазового состава образцов от их количественного состава и температуры отжига. По данным сканирующей электронной микроскопии образцы, отличающиеся по составу, имеют различную морфологию. Степень однородности распределения Zr и Ce по поверхности носителей исследована при помощи рентгеноспектрального микроанализа. Каталитическая активность образца 60 масс. % $\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2/\text{SiO}_2$ изучена в реакции неполного окисления метанола до формальдегида. При температуре 312 °С конверсия метанола достигла 20 %. Вычисленное значение энергии активации составило 163 ± 2 кДж/моль.

1. Jin-Yu Zheng, Jie-Bin Pang, Kun-Yuan Qiu, Yen Wei. // J. Inorg. Organomet. Polym. 2000. V. 10. P. 103-113.
2. Yen Wei, Danliang Jin, Tianzhong Ding, Wei-Heng Shin, Xinghua Liu, Stephen Z. D. Cheng, Qiang Fu. // Adv. Mater. 1998. V. 3. P. 313-316.
3. Jin-Yu Zheng, Jie-Bin Pang, Kun-Yuan Qiu, Yen Wei. // J. Sol-Gel Science and Technology. 2002. V. 24. P. 81-88.

¹ Авторы выражают признательность ассистенту, к.х.н. Фёдоровой А.А. и доценту, к.х.н. Морозову И.В. за помощь в подготовке тезисов.

Термохимическое изучение смешаннолигандного комплексообразования этилендиаминтетраацетатов лантаноидов цериевой подгруппы в водном растворе

Кривоногих Т.С.

*студентка V курса биолого-химического факультета
Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*

E-mail: pyreu@mail.ru

Изучение термодинамики реакций смешаннолигандного комплексообразования с участием катионов лантаноидов, проявляющих высокие координационные числа, представляет значительный интерес. Подобного рода реакции позволяют выявить координационные возможности лантаноидов, а также дентатности лигандов в составе смешанного комплекса. Использование комплексонов лантаноидов в ЯМР-томографии, а также процессах их разделения делает данную работу актуальной не только в фундаментальном, но и прикладном отношении.

В ходе работы была проведена серия рН-метрических титрований растворов, содержащих NaLnEdta , H_nL ($\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$; $\text{H}_n\text{L} = \text{HGly}, \text{H}_2\text{Asp}, \text{H}_2\text{Ida}, \text{H}_3\text{Nta}$), раствором NaOH при 25°C и ионной силе 0,5 (KNO_3). ЭДС цепи с переносом, включающей стеклянный и хлорсеребряный электроды, измеряли компенсационным методом. Обработку экспериментальных данных рН-метрических измерений проводили по программе PHMETR [1]. Было выявлено наличие в растворе частиц состава LnEdtaGly^{2-} , $\text{LnEdta(OH)Gly}^{3-}$, LnEdtaAsp^{3-} , LnEdtaHAsp^{2-} , LnEdtaIda^{3-} , LnEdtaHIda^{2-} , LnEdtaNta^{4-} и LnEdtaHNta^{3-} и определены константы их устойчивости.

Были измерены тепловые эффекты смешения щелочных растворов глицина, аспарагиновой, иминодиуксусной и нитрилтриуксусной кислот с растворами комплексонов Ln(III) . Измерения тепловых эффектов проводили на ампульном калориметре смешения с изотермической оболочкой. Тепловые эффекты реакций рассчитывались по программе HEAT [1].

Были рассчитаны полные термодинамические характеристики реакций присоединения моноаминных комплексонов и аминокислот к этилендиаминтетраацетатам лантаноидов. Сопоставление термодинамических параметров реакций координационно-ненасыщенных этилендиаминтетраацетатов лантаноидов (III) с термодинамическими параметрами реакций смешаннолигандного комплексообразования на основе координационно-насыщенных комплексонов 3d-металлов позволило сделать обоснованные выводы о наиболее вероятном способе координации лигандов. Полученные данные позволяют говорить о том, что при присоединении би-, три-, и тетрадентатных аминокарбоксилатных лигандов к LnEdta^- вытесняются молекулы воды из внутренней координационной сферы комплексонов с сохранением дентатности EDTA. В координации вторых аминокарбоксилатных лигандов участвуют как атомы азота, так и атомы кислорода карбоксильных групп. В протонированных комплексах состава LnEdtaHL атом азота лиганда L, вероятнее всего, в координации не участвует. Изменение термодинамических параметров указанных реакций в ряду лантаноидов цериевой подгруппы рассмотрено с позиций тетрадного эффекта.

Литература

1. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск. : Наука, 1985. С.219.

Синтез, структура и свойства оксо-метоксидных комплексов высоковалентного молибдена – предшественников каталитически активных азотфиксирующих кластеров.

Кузнецов Д.А.¹, Ковалева Н.В.^{2}*

¹ магистрант, ² младший научный сотрудник, к.х.н.

¹ *Ивановский государственный химико-технологический университет, факультет фундаментальной и прикладной химии, Иваново, Россия*

² *Институт проблем химической физики РАН, отдел кинетики и катализа, Черноголовка, Россия*

E-mail: kuznetsovda@list.ru

Одними из наиболее активных в катализе восстановления азота абиотических систем являются открытые А.Е. Шиловым с сотр. [1,2] протонные азотфиксирующие системы, получающиеся, в частности, при восстановлении растворов MoCl_5 в присутствии ионов магния, активными центрами в которых являются полиядерные комплексы молибдена. Структура формирующихся в данных условиях кластеров, механизмы их образования, а также способы координации и механизмы восстановления субстрата неизвестны. В связи с этим актуально проведение исследования строения и свойств соединений высоковалентного молибдена, образующихся в метанольных растворах MoCl_5 , которые являются предшественниками указанных каталитически активных гетерометаллических полиядерных комплексов.

Обобщение имеющихся литературных данных о строении известных оксо-алкоксидов молибдена и полученных нами экспериментальных результатов позволило составить схему превращений MoCl_5 в метиловом спирте и предложить условия для направленного синтеза комплексов заданного строения. Показано, что определяющими факторами являются температура, состав и кислотность среды, а также природа основания, катион которого может входить в состав формирующегося кластера. Впервые был выделен, спектрально и/или рентгеноструктурно охарактеризован и теоретически рассчитан ряд оксо-алкоксидных комплексов пятивалентного молибдена [3]. Кроме того, было показано, что в сильнощелочной среде в присутствии карбонатов возможно образование соединения, содержащего, согласно ИК-спектрам, внедренный по связи $\text{Mo} - \text{O}$ диоксид углерода. Получение молекулярной структуры данного соединения важно для установления способов взаимодействия малых молекул, субстратов нитрогеназы, с активными молибденсодержащими кластерами, что необходимо для понимания механизма каталитического действия данного класса соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 08-03-00674

Литература

1. Денисов Н. Т., Шувалов В. Ф., Шувалова Н. И., Шилова А. К., Шилов А. Е. Журнал физической химии, 1970, т. 195, №4, с. 879-881.
2. Shilov A.E. Journal Of Molecular Catalysis, 1987, vol. 41, p. 221-234, ссылки в нем.
3. Bardina N.V., Bazhenova T.A., Lyssenko K.A., Antipin M.Y., Shulga Y.M., Filina T.A. and Shestakov A.F.. Mendeleev Communications, 2006, No. 6, 307-308.

* Авторы выражают благодарность с.н.с, к.х.н. Баженовой Т.А. за помощь в выполнении работы

Исследование комплексообразования ионов лантана (III), празеодима (III) и неодима (III) с гепарином методом рН-метрического титрования и математического моделирования
Кузьмина Светлана Игоревна, Шафранович Светлана Сергеевна

студент

Тверской государственный университет, химический факультет. Тверь, Россия

E-mail: shafran_08@mail.ru

Гепарин (Hep) – отрицательно заряженный гликозамингликан, цепь которого построена из мономерных звеньев, преимущественно состоящих из α -(1→4) связанных остатков L-идуроновой кислоты и D-гликозамина [1]. Субъединицы мономерного звена гепарина сульфатированы – обычно в положения 2 и 6 глюкозамина и в положение 2 идуронового фрагмента.

В силу своих структурных особенностей, гепарин способен взаимодействовать с ионами различных металлов, причем это взаимодействие носит либо *специфичный* (координация ионов металла донорными группами), либо *неспецифичный* (электростатическая конденсация противоионов на полимерной цепи) характер [2].

Ионы лантаноидов при внутривенном их введении проявляют достаточно сильную антикоагулянтную активность. Однако относительная токсичность и эффективность введения, бесспорно, зависят от характера окружения вводимого в организм иона. Исследуя комплексообразование ионов лантана, празеодима и неодима с гепарином, мы преследовали, прежде всего, следующие цели: определение стехиометрии и устойчивости образующихся комплексов, а также выявление форм, значимых в физиологическом интервале рН. Анализ диаграмм распределения позволил оптимизировать условия выделения твердых гепаринатов для дальнейшего их изучения. Следует отметить, что проблеме комплексообразования ионов лантаноидов с гепарином посвящены лишь отдельные работы [2, 3, 4].

С помощью метода рН-метрического титрования и математического моделирования (использован алгоритм AUTOEQUIL© [5]) в широком интервале рН нами были исследованы взаимодействия гепарина с ионами лантана, празеодима и неодима на фоне 0.15 М NaCl и температуре 37°C. Состав и величины логарифмов констант устойчивости идентифицированных комплексных форм представлены в таблице:

Комплексная форма	lg β
$LaHhep_2^{4-}$	12.53±0.14
$La(OH)_2hep^{3-}$	14.59±0.11
$Lahep^-$	4.77±0.11
$PrHhep_2^{4-}$	15.65±0.17
$Pr(OH)hep^{2-}$	12.37±0.17
$Pr(OH)_2hep^{3-}$	17.72±0.15
$Prhep^-$	7.01±0.17
$NdHhep_2^{4-}$	14.33±0.10
$Nd(OH)_2hep^{3-}$	17.18±0.17
$Ndhep^-$	5.69±0.18

1. Karamanos N. K., Vanky P. et al // Journal of Chromatography A. 1997. V.765. P.169-179.
2. Rabenstein D.L., Robert J.M., Peng J. // Carbohydrate Research. 1995. V.278. P.239-256.
3. Николаева Л.С., Семенов А.Н., Мамонтов М.Н., Добрынина Н.А., Феофанова М.А. // Журн. неорган. хим. 2008. Т. 53. №5. С. 890 – 896.
4. Rizk M., El-Shabrawy Y. et al // Spectroscopy letters. 1995. V. 28. №8. P. 1235 – 1249.
5. Евсеев А. М., Николаева Л. С. Математическое моделирование химических равновесий. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1988. – 192 с.

Синтез и термодинамические свойства новых низкоразмерных магнетиков на основе нитратов двухвалентных Ni и Cu

Лапина Е.Н.¹

студент

Шутов В.В.²

аспирант 2 г.о.

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

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

E-mail: the.x.kate@gmail.com

В настоящей работе были впервые исследованы магнитные и термодинамические свойства новых представителей семейства низкоразмерных магнетиков на основе нитратов двухвалентных Ni и Cu с протяженной структурой Ni(NO₃)₂ (**I**), Rb₃[Ni₂(NO₃)₇] (**II**), (NO)Cu(NO₃)₃ (**III**) и Cu(NO₃)₂·H₂O (**IV**).

Для получения кристаллических образцов **I-III** были приготовлены азотнокислые растворы Ni(NO₃)₂·6H₂O, смеси RbNO₃ и Ni(NO₃)₂·6H₂O в мольном соотношении 2:1, а также Cu(NO₃)₂·3H₂O соответственно. Растворы выдерживались в эксикаторе над фосфорным ангидридом вплоть до полного удаления жидкой фазы. Кристаллы **IV** получены охлаждением теплого раствора **III** в безводной HNO₃. Фазовый состав полученных образцов определяли методом РФА.

В кристаллических структурах **I** и **II** катионы Ni²⁺ (S = 1) образуют октаэдрические кислородные полиэдры. В трехмерной каркасной структуре **I** такие полиэдры включают шесть атомов O шести мостиковых нитратных групп. В **II** каждый атом Ni координирует одну концевую бидентатную и четыре монодентатных нитратных группы, из которых три мостиковых связывают атомы металла в бесконечные двухножковые лестницы – ленты.

В структурах **III** и **IV** ближайшее координационное окружение катионов Cu²⁺ (S = 1/2) сформировано четырьмя атомами O в вершинах квадрата. Квадраты [CuO₄] объединяются в бесконечные цепи с помощью двух мостиковых NO₃-групп. За счет дополнительных связей Cu-O цепи взаимодействуют между собой с образованием слоев, причем, координацию атома Cu в **III** можно описать как тетрагонально вытянутую октаэдрическую (4+2), а в **IV** – как тетрагонально-пирамидальную (4+1).

Измерения температурных зависимостей термодинамических свойств соединений **I – IV** в интервале 2 -300 К, в полях до 15 Т показали, что в указанном семействе низкоразмерных магнетиков реализуется весь спектр основных состояний. В **IV** наблюдается формирование дальнего антиферромагнитного упорядочения ниже T_N = 3.4 К. В **I** ниже T_C = 7 К магнитная подсистема упорядочивается ферромагнитным образом. И, наконец, в спектре магнитных возбуждений **III** и **II**, возможно, присутствует спиновая щель. Их температурные зависимости намагниченности демонстрируют широкие максимумы при температурах T_{M1} = 11 К и T_{M2} = 108 К, ниже которых намагниченность практически обращается в ноль.

Физико-химические свойства окисленного графита, пенографита и графитовой фольги, модифицированных соединениями фосфора.

Лутфуллин М.А.

Студент

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

E-mail: marat-msu@rambler.ru

В современной промышленности для герметизации машинного оборудования широкое применение получили безасбестовые уплотнительные материалы на основе графита. Получение таких материалов включает несколько стадий. Первая стадия - обработка графита кислотами-окислителями и гидролиз продукта водой с получением окисленного графита. Термическое расширение окисленного графита сопровождается образованием низкоплотного материала пенографита. Полученный таким образом пенографит спрессовывают в фольгу и используют для изготовления разнообразных материалов. Однако применение графитовых уплотнений ограничено температурой окисления углерода, которая лежит в диапазоне 450-600 °С. Поэтому актуальной задачей является исследование физико-химических свойств окисленного графита, пенографита и графитовой фольги, модифицированных антиокислительной добавкой, в качестве которой выбрана фосфорная кислота.

В работе были синтезированы 3 типа окисленных графитов. Первой общей стадией являлось взаимодействие графита с 98% азотной кислотой с образованием нитрата графита. Далее гидролизом нитрата графита водой, 5-15% фосфорной кислотой были получены образцы окисленных графитов №1 и 2, а обработкой нитрата графита 85% фосфорной кислотой с последующим гидролизом получили образец №3. В ходе исследования окисленные графиты термоударом были переведены в пенографиты и спрессованы в фольги.

Термогравиметрические исследования окисленных графитов показали, что температура начала окисления образца, не содержащего фосфор, лежит в интервале 750-800 °С, а содержащих – 900-950 °С. Таким образом, с введением фосфорной кислоты наблюдается увеличение термической устойчивости окисленных графитов на воздухе. Дифференциально-сканирующая калориметрия установила, что характер поведения при нагревании окисленных графитов, содержащих фосфор, аналогичен образцу, не содержащего фосфор, отличие лишь в сдвиге экзотермического окисления углерода кислородом воздуха в более высокотемпературную область.

Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что по поверхности пенографитов распределены островки соединений фосфора, которые расположены преимущественно на границах чешуек. Методом EDX установлено, что этим соединением является пентаоксид фосфора или его димер. Термогравиметрия образцов показала, что с введением фосфорной кислоты увеличивается окислительная устойчивость на воздухе примерно на 150-200 °С.

Исследование механических характеристик графитовых фольг показало, что введение соединений фосфора не изменяет прочностных характеристик, таких как прочность на разрыв и упругость, которые составляют 3-5 МПа и 10-12 % соответственно. Таким образом, введение фосфорной кислоты в исследуемые материалы увеличивает их окислительную устойчивость на воздухе и не влияет на прочностные характеристики.

Исследование соединений со структурой, производной от $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$, в рамках модульного подхода

Лебедев Д.Н.

студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: lebedev.d.n@gmail.com

Соединения со слоистыми структурами образуют обширный класс, представители которого обладают важными свойствами (ионная проводимость, сегнетоэлектричество, катализ и т.д.). Потребность в направленном синтезе новых его представителей с практическими свойствами ставит проблемы поиска надежных критериев априорной оценки возможности их существования. Современным инструментом решения этой задачи является модульный подход, рассматривающий слои и/или их сочетания как двумерно-бесконечные фундаментальные строительные единицы (ФСЕ). Для точных формулировок критериев существования и взаимосвязи между особенностями состава и структуры и свойствами необходимы систематические исследования наиболее перспективных классов соединений и конкретных представителей. Ключевой проблемой при прогнозировании является переносимость основных характеристик (состава, геометрической и электронной структуры, свойств) ФСЕ из одной структуры в другую. Она хорошо исследована в семействах, где свойства определяются одним функциональным слоем, но практически не разработана для общего случая, когда за свойства «отвечает» последовательность слоев, соответственно, структура содержит слои трех и более различных типов.

В качестве объекта исследования выбраны соединения со структурой, производной от известного сегнетоэлектрика $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$. Подробно изучены различные варианты изо- и гетеровалентного замещения как в самом $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$, так и в соединениях с более сложными производными структурами. Обнаружено значительное количество кристаллохимических аналогий, что позволяет положительно ответить на вопрос о переносимости кристаллохимических особенностей слоев, по крайней мере, среди родственных структур. Например, замещение Bi^{3+} на Ln^{3+} в родственных структурах $\text{Pb}_{0.4}\text{Bi}_{3.6-x}\text{Ln}_x\text{Nb}_{0.6}\text{W}_{0.4}\text{O}_8\text{Cl}$ и $\text{Bi}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Nb}_{0.6}\text{W}_{0.4}\text{Cs}_{0.6}\text{O}_8\text{Cl}_2$ протекает приблизительно в одинаковой степени.

Найденные аналогии были использованы при прогнозе серии новых соединений и позволили успешно реализовать несколько новых вариантов изовалентного легирования самого $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$, что важно с точки зрения проблемы «настройки» свойств и практического применения этого потенциально высокоэффективного сегнетоэлектрика. Успешное получение протяженных твердых растворов $\text{PbBi}_3\text{W}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_8\text{Cl}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{U}; x \leq 0.4$) позволило предсказать и синтезировать новую серию $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_6$ ($x \leq 0.3$ при 750°C , $x \leq 0.6$ при 915°C), а также расширить область устойчивости $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ до $x \leq 0.6$ при 750°C .

Найденные аналогии позволяют предположить, что «критерии совместимости» «двухслойных» ФСЕ родственны тем, которые определяют существование самих «двухслойных» структур (геометрическая и химическая совместимость), но к ним добавляется строгое требование: сумма зарядов любой пары идущих друг за другом слоев в структуре должна отличаться от нуля. В противном случае происходит распад на более простые электронейтральные фрагменты или образование неупорядоченной структуры.

1. Charkin D.O. (2008). Modular Approach as Applied to the Description, Prediction, and Targeted Synthesis of Bismuth Oxohalides with Layered Structures. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. № 53(13), p. 1977–1996.

Получение наноразмерных магнитных материалов на углеродном носителе

Маклаков С.С., Дунаев А.В.⁸

Студент

МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

E-mail: squirrel498@gmail.com

Актуальной проблемой современного материаловедения является создание материалов, сочетающих в себе совершенно разные, зачастую – взаимоисключающие свойства. Основной путь решения этой задачи – создание композиционных материалов. Наноструктурирование наполнителей таких материалов позволит использовать эффект влияния размеров структурных элементов вещества на его свойства для управления ими и осуществить переход от конструкционных материалов к функциональным на основе уже существующих без изменения технологий их обработки.

Известно, что при уменьшении размеров ферромагнитных частиц до размеров, порядка десятков нанометров, происходит переход ферромагнитного состояния в суперпарамагнитное. Это даёт возможность создания и использования новых свойств у уже известных и широко используемых материалов.

Целью данной работы являлось получение наночастиц магнитных материалов – железа и интерметаллида FePt на различных углеродных носителях и исследование их свойств.

Наночастицы исследуемых веществ были получены методом матричной стабилизации комплексов металлов слоистыми углеродными структурами графита и оксида графита с последующим восстановлением.

Получение наночастиц на основе графита проводилось в две стадии. На первой стадии было синтезировано интеркалированное соединение графита (ИСГ) с хлоридом железа (III) второй ступени. Вторая стадия представляла собой получение тройного ИСГ на основе уже полученного добавлением гексахлорплатиновой кислоты. Оба синтеза велись в кварцевых ампулах в вакууме и под давлением хлора соответственно. В качестве исходных веществ использовались мелкочешуйчатый графит, безводный хлорид железа и гексахлорплатиновая кислота. Далее следовала термическая обработка полученных порошков в восстановительной атмосфере. Для получения наночастиц железа термическая обработка проводилась на стадии формирования ИСГ с FeCl_3 .

Метод синтеза, основанный на получении интеркалированных соединений оксида графита, заключается в приготовлении водной суспензии оксида графита, добавлении к ней водных растворов комплексов металлов, высушивании и последующей термической обработке. В данной работе использовались комплексы железа с ацетилацетонатом и 1,10-фенантролином, а также аммиачные комплексы платины. Условия термической обработки подбирались на основе данных дифференциального термического анализа.

Методами сканирующей электронной микроскопии, мёссбауэровской спектроскопии, рентгеновской дифракции и рентгеноспектрального анализа показано, что при использовании метода синтеза, основанного на получении ИСГ, на поверхности дефектной графитовой матрицы образуются наночастицы исследуемых веществ поперечного размера от 10 до 100 нм. Также показано, что, при использовании в качестве стабилизирующей матрицы оксида графита, размер получаемых наночастиц зависит от условий обработки, что может быть использовано при направленном получении частиц заданного размера.

Полученные данные статических магнитных измерений синтезированных образцов наночастиц железа соответствуют литературным данным и свидетельствуют о переходе ферромагнитного материала в суперпарамагнитное состояние.

⁸ Авторы выражают благодарность в.н.с., к.х.н. Архангельскому И.В. за помощь в подготовке тезисов.

Сенсорные материалы на основе нанокристаллического SnO₂ для детектирования CO при низких рабочих температурах

Марикуца А.В.

Студент

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

E-mail: artiom101186@mail.ru

В настоящее время огромный интерес представляет развитие персональных мобильных датчиков, сигнализирующих пользователю об опасности окружающей его атмосферы. Для интегрирования в мобильный телефон или коммуникатор такие датчики должны быть компактными, с низким энергопотреблением, а функциональный материал – способным определять опасные газы на уровне ПДК. Эти качества могут сочетать в себе полупроводниковые газовые сенсоры на основе нанокристаллического диоксида олова.

Важной задачей персональной безопасности является детектирование угарного газа CO, который образуется в тоннелях при больших скоплениях автотранспорта. В отличие от газов-окислителей (NO₂, Cl₂), угарный газ (CO) датчики на основе чистого SnO₂ могут детектировать только при температуре не ниже 300 °С. Снижение рабочей температуры сенсоров необходимо не только для энергосбережения, но и с целью повышения устойчивости наночастиц SnO₂ к спеканию, ухудшающего чувствительность материала. Температурная зависимость сигнала сенсора по отношению к CO определяется процессами адсорбции-десорбции, а также энергией активации реакции окисления CO на поверхности материала. Увеличение сенсорного сигнала и одновременное снижение рабочей температуры сенсора возможно при модифицировании диоксида олова катализаторами процессов окисления – металлами платиновой группы и золотом.

В настоящей работе проведено систематическое исследование нанокристаллического SnO₂, модифицированного Pt, Pd и Au. Синтез порошков проведен химическим осаждением геля α-оловянной кислоты с последующим введением модификатора методом пропитки по влагоемкости. Полученные образцы охарактеризованы методами РФА, ПЭМ, РФЭС, ТПВ-Н₂. Установлено, что палладий и платина находятся в окисленном состоянии, в то время как золото присутствует в форме металлических частиц Au⁰. Введение модификаторов приводит к увеличению количества кислорода, хемосорбированного на поверхности SnO₂ в форме одноатомного иона O_(ads)⁻, наиболее активного в реакциях окисления.

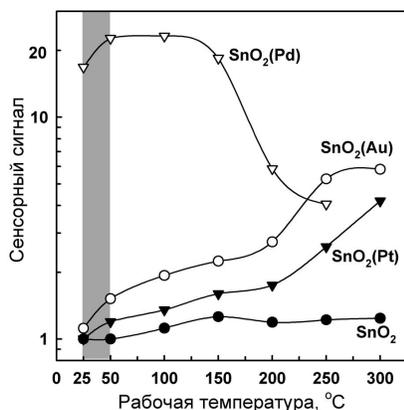


Рис. 1. Температурная зависимость сенсорного сигнала чистого и модифицированного SnO₂ по отношению к 100 ppm CO в воздухе.

Методом измерения электропроводности *in situ* показано, что введение палладия позволяет снизить рабочую температуру сенсора вплоть до комнатной с сохранением высокого сенсорного сигнала по отношению к CO (рис. 1). Это обеспечивает возможность надежного обнаружения CO в воздухе на уровне ПДК при минимальном энергопотреблении.

Методами спектроскопии полного импеданса и ИК-спектроскопии проанализировано влияние влажности воздуха на величину сенсорного сигнала SnO₂(Pd) по отношению к CO. Роль Pd в формировании сенсорного сигнала может состоять как в непосредственном окислении CO кластерами PdO, так и в активирующем действии оксида Pd на гидроксильные группы на поверхности SnO₂.

Разнолигандные комплексы карбоксилатов РЗЭ как прекурсоры при осаждении оксидных покрытий из растворов

Мартынова И.А.

студентка

Мордовский государственный университет им. Н.П.Огарева, Саранск, Россия

ZLATA.13RUS

Оксидные буферные слои являются одной из основных составляющих ВТСП 2-ого поколения. В настоящее время в качестве эффективных буферных слоев хорошо себя зарекомендовали флюорит CeO_2 , пироклоры $\text{Ce}_2\text{Y}_2\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и перовскит LaAlO_3 . Разработка новых методов осаждения тонких слоев этих буферных материалов является актуальной проблемой.

Идея данной работы состоит в использовании новых металл-органических соединений (прекурсоров) при осаждении буферных слоев из растворов. Суть метода состоит в нанесении пленок прекурсоров на ленты с последующим превращением их в буферные слои при термообработке и отжиге в соответствующих условиях.

Для синтеза буферных слоев CeO_2 в качестве прекурсоров в данной работе выбраны разнолигандные комплексы Ce (III, IV) и Eu(III) с аминспиртами состава $[\text{M}(\text{Carb})_3 \cdot (\text{Q})_n]$. Соединения европия используются как модельные при интерпретации масс-спектров. Моноэтаноламин (МЕА) и диэтаноламин (ДЕА) как нейтральные лиганды представляют интерес, так как способны образовывать хелаты благодаря наличию у них донорных атомов – азота и кислорода. Выбор карбоксилатов (формиаты, ацетаты, пивалаты) основан на том, что они разлагаются до оксидов при достаточно низких температурах. Такой выбор объектов исследования позволяет не только проследить, как разветвление алкильного радикала в карбоксилатах и переход от МЕА к ДЕА влияют на состав и свойства разнолигандных комплексов, но и вводить в прекурсоры металлы-компоненты материала в необходимой стехиометрии.

Основными этапами работы являются:

- разработка методик синтеза прекурсоров, их получение и идентификация;
- изучение процессов их термоллиза с целью выбора наиболее подходящего прекурсора и оптимальных условий нанесения пленок на никелевые ленты;
- осаждение пленок CeO_2 из растворов новых прекурсоров и характеристика их состава и качества.

Опробованы различные методы получения новых РЛК, для характеристики которых использованы данные элементного, ИК спектроскопического и термического анализов, а также масс-спектрометрии с электрораспылительной ионизацией.

**Синтез фоточувствительных композитов на основе диоксида олова,
сенсibilизированного квантовыми точками CdSe.**

Маслова О.А.

Студент

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: maslova_olga@hotmail.com

Получение фоточувствительных материалов представляет большой интерес в связи с развитием технологии солнечных батарей как альтернативных источников энергии. Работа солнечных батарей основана на фотовольтаическом эффекте, наблюдающемся в полупроводниках. Главной задачей является увеличение эффективности преобразования солнечной энергии в электрическую. С этой целью разрабатываются новые типы фотовольтаических ячеек, рабочим материалом которых являются композитные материалы на основе широкозонных полупроводников. Примером последних являются полупроводниковые оксиды титана или олова, сенсibilизированные квантовыми точками.

Полупроводниковые нанокристаллы или квантовые точки эффективны в качестве сенсibilизаторов по нескольким причинам. Зависимость ширины запрещенной зоны от размера точек позволяет варьировать положение полосы поглощения для эффективной работы в области видимого света. Полупроводниковые нанокристаллы характеризуются высокими коэффициентами экстинкции, быстрыми процессами разделения зарядов и высокой фотостабильностью.

В настоящей работе были получены три серии композитов на основе диоксида олова, сенсibilизированные квантовыми точками CdSe. Квантовые точки CdSe со средним размером 2,4 нм были синтезированы коллоидным методом при температуре 240°C. Фоточувствительность полупроводникового материала определяется увеличением электрической проводимости под действием света. Для исследования фоточувствительности полученные композиты были нанесены на подложки с золотыми контактами и получены зависимости проводимости от интенсивности облучения.

Уровень проводимости в первую очередь определяется количеством носителей заряда. В работе было установлено, что наиболее чувствительными образцами являются композиты на основе диоксида олова SnO₂, допированного оксидом индия In₂O₃ ($v(\text{In})/v(\text{Sn})=0,03$). Для этих образцов было зафиксировано увеличение проводимости на два порядка. Наименее чувствительны образцы на основе недопированного диоксида олова. Ионы индия в степени окисления +3 выступают в роли акцепторов электронов, что приводит к уменьшению количества носителей заряда и, следовательно, к увеличению базового сопротивления. Вклад квантовых точек в проводимость заключается в переходе возбужденных светом электронов в матрицу диоксида олова.

Получение пластинчатых кристаллов LiFePO_4 методом соосаждения.

Плешаков Е.А.

Студент

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

E-mail: egorka_p@inbox.ru

Литий-ионные источники тока находят свое применение в различных электронных приборах, таких как, например, мобильный телефон или ноутбук. Важной их характеристикой является удельная емкость. Известны различные материалы для литий-ионных аккумуляторов, но тем не менее в настоящее время идет разработка новых. Одним из таких материалов является фосфат лития и железа. От своих предшественников его отличают низкая стоимость и экологическая безопасность.

Известно, что эксплуатационные характеристики литий-ионных источников тока зависят от размера и формы частиц. Поэтому обычно стремятся к получению наночастиц фосфата лития и железа. Другим направлением является формирование тонких пластинчатых кристаллов.

Для синтеза таких тонких пластинчатых кристаллов использовался метод осаждения из раствора. В результате сначала был получен моногидрат фосфата аммония и железа. Затем, на второй стадии, проводился ионный обмен с Li_2CO_3 с целью замещения ионов аммония на литий. Эксперименты проводились при различных условиях. Термогравиметрическое исследование показало, что взаимодействие на второй стадии происходит в диапазоне температур от 100°C до 500°C ; рентгенографически было показано, что хорошее кристаллическое состояние достигается только при 700°C . Морфология кристаллов при проведении термообработок не изменялась, что подтверждено электронно-микроскопическим исследованием.

Константы гидролиза трехвалентных ионов лантаноидов

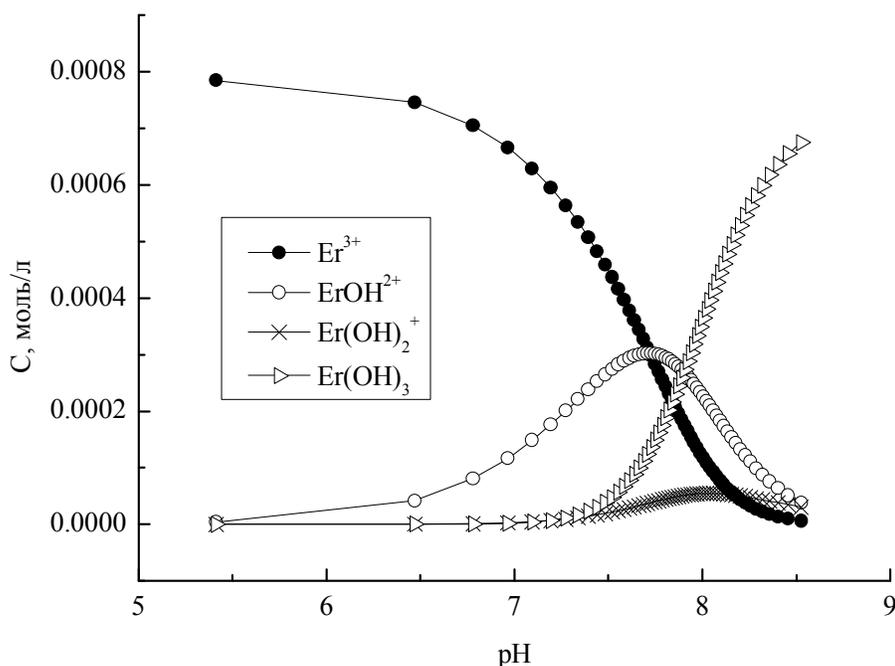
Прокофьева А.В., Якубович Ю.Я.

Магистрант кафедры неорганической и аналитической химии
Тверской государственной университет, Тверь, Россия

E-mail: v260766@mail.ru

Несмотря на большой заряд, катионы Ln^{3+} не относятся к числу сильно гидролизующихся ионов, таких как Fe^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} и т.д. Однако, исследование гидролиза Ln^{3+} является достаточно актуальной задачей в контексте растущего интереса к изучению существующих в нейтральной и слабощелочной среде комплексов Ln(III) с биолигандами – анионами аминокислот, пептидов, хинолоновых и бета-лактамных антибиотиков и других биологически активных и лекарственных веществ. Для корректного исследования комплексообразования в таких системах необходимо знание точных значений констант гидролиза Ln^{3+} . Однако литературные данные по этому вопросу неполны и часто противоречивы.

В данной работе рН-метрическим методом определены константы гидролиза (K_h) Ln^{3+} в условиях, типичных для исследования процессов комплексообразования. Константы вычислены с использованием программы New DALSFЕК (<http://sinisha.chat.ru>) из кривых потенциометрического титрования 0.05 моль/л раствором NaOH 0.0008 моль/л растворов $\text{Ln(NO}_3)_3$ на фоне 0.1 моль/л KNO_3 при 25 °С. Найдено, что значения pK_h монотонно (почти линейно) уменьшаются в ряду лантаноидов. Значения pK_{h1} изменяются от 7.9 для Ce(III) до 7.5 для Lu(III) . Рассчитанные диаграммы распределения форм Ln(OH)^{2+} , Ln(OH)_2^+ и Ln(OH)_3 показывают, что существование в растворе формы Ln(OH)_2^+ нехарактерно для всех лантаноидов, концентрация Ln(OH)_2^+ весьма незначительна, а с повышением рН Ln(OH)_2^+ переходит в Ln(OH)_3 (см. на рис. диаграмма для Er(III)).



Углеродные композиционные материалы, содержащие соединения циркония

Родионов Сергей Владиславович, Афанасов Иван Михайлович

студент 5-го курса, аспирант

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: rodionovs06@gmail.com

Терморасширенный графит (ТРГ) представляет собой низкоплотный углеродный материал, обладающий рядом уникальных свойств: низкая теплопроводность, стойкость к агрессивным средам и термостойкость в интервале температур 2500-3000 °С, – благодаря чему может быть использован в качестве высокотемпературного теплоизоляционного материала. Для улучшения его эксплуатационных характеристик актуальным представляется разработка способов введения в ТРГ органического связующего, а также соединений циркония (ZrO_2 и ZrC), являющихся компонентами жаропрочных сплавов и высокотемпературной керамики.

Углеродные материалы получены термоллизом помещенной в газопроницаемую форму смеси интеркалированного графита, синтезированного анодной поляризацией графита в 58% растворе Нфеноло-формальдегидной смолы. Для получения ZrO_2 -содержащих материалов в состав смеси вводили микрокристаллическую целлюлозу, модифицированную оксалатом цирконила. Термообработкой последних при 1550 °С в инертной атмосфере получены ZrC -содержащие композиты.

Показано, что введение связующего уже в количестве 20 мас.% позволяет в ~20 раз повысить модуль упругости ТРГ при сохранении его низкого коэффициента теплопроводности (1 Вт/мК при 1000 °С для образцов плотности 0,05 г/см³).

Методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии установлено, что оксид циркония и карбид циркония в композитах формируются в виде фибрилл-агломератов, сохраняющих волокнистую морфологию целлюлозы, и образуют ажурную структуру внутри углеродного материала. Наличие $ZrO_2(ZrC)$ -каркаса обуславливает увеличение модуля упругости композитов на 20-30% по сравнению с исходным углеродным материалом. Разработанные композиты могут быть использованы для изготовления высокотемпературных материалов с улучшенными физико-механическими характеристиками.

Электрохимический синтез оксида никеля на переменном токе

Савина Ю.А.

Магистрант

Томский политехнический университет, химико-технологический факультет, Томск, Россия

E-mail: zylja@sibmail.com

Соединения оксида никеля представляют большой интерес, когда речь идет о применении их как составной части катализаторов. Постоянно разрабатываются методики получения оксидов никеля особой чистоты и высокой активности. Наряду с большим количеством известных способов получения оксида никеля, можно выделить электрохимический синтез на переменном токе. Изучение электрохимического окисления металла с использованием переменного тока приобретает актуальность не только для синтеза чистого оксида никеля, но и в связи с получением данных по коррозионной стойкости металла под действием тока промышленной частоты.

Возможности переменного тока не исчерпываются снятием пассивации при электролизе и реализацией процесса коррозии. В ряде экспериментов при прохождении тока в прямом и обратном направлении создаются неодинаковые условия, способствующие протеканию преимущественно какой-либо одной реакции или стадии. Варьируя параметрами процесса, можно сознательно управлять его ходом с целью получения тех или иных продуктов электролиза или переводить ионы из одного окисленного состояния в другое.

Актуальной представляется возможность рафинирования получаемых продуктов при электролизе переменным током от нежелательных примесных ионов, что особенно важно.

Факторами, влияющими на процесс электрохимического окисления никеля на переменном токе, являются плотность переменного тока, концентрация электролита, и температура процесса. Данные проведенных экспериментов по определению скорости разрушения металлического никеля в различных растворах показали, что высокую скорость разрушения следует ожидать в растворах электролитов близких к нейтральным.

Для определения фазового состава были проведены рентгенофазовые исследования продукта. Таким образом высушенный при 100°C образец имеет дефектную кристаллическую структуру, состоящую в основном из NiO, Ni(OH)₂ и Ni₃O₂(OH)₄; а прокаленный при 400°C представляет собой оксид NiO, также имеющий дефекты в кристаллической решетке.

Пористая структура продуктов электрохимического синтеза показала возможность получать дисперсные порошки оксида никеля с развитой поверхностью $S_{уд}=80-180 \text{ м}^2/\text{г}$, что может охарактеризовать их как активные структуры сорбционных и каталитических процессов. Сорбционные исследования показали, что с увеличением температуры обработки снижается удельная площадь поверхности за счет уменьшения общего количества пор. Прокаленные при 600–800°C образцы практически не пористые и имеют удельную площадь поверхности в интервале $S_{уд}=6-19 \text{ м}^2/\text{г}$.

Бисульфат графита с новыми свойствами

Саидаминов М.И.

Студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: mahsudmsu@gmail.com

Низкоплотные углеродные материалы на основе графита являются интересными объектами, как для фундаментальных, так и для практических исследований. Классическая методика получения таких материалов состоит из нескольких этапов. Первый этап – это внедрение кислот Брэнстеда в матрицу природного графита и дальнейший гидролиз. Затем, полученный композит подвергается термоудару при 900°C, что приводит к расслаиванию графитовой матрицы и уменьшению насыпной плотности до 2-5 г/л. Тем не менее, электрохимический синтез, который подразумевает поляризацию графита в серной кислоте с разными концентрациями, является наиболее перспективным для получения углеродных материалов с уникальными характеристиками.

Бисульфат графита (БГ) был синтезирован анодным окислением графита в 50-94% H₂SO₄ в гальваностатическом режиме при пропускании электричества более 500 Кл/г, с последующим гидролизом. Терморасширенный графит (ТРГ) был приготовлен термоударом БГ при 150-900°C. Синтезированные образцы были изучены рентгенофазовым анализом (РФА), термическим анализом и адсорбцией азота.

Оптимальными условиями получения ТРГ с новыми свойствами оказались использование 70-80% растворов H₂SO₄ и количества пропущенного электричества 1000-2000 Кл/г. Во всем исследованном диапазоне был синтезирован БГ I-II ступеней. Согласно данным по РФА, межплоскостное расстояние БГ лежит в интервале от 7,93 до 8,00 Å в зависимости от количества пропущенного электричества. Более того, при глубоком окислении происходит измельчение кристаллитов графита.

Термический анализ открыл необычное термическое поведение БГ: разложение сопровождается экзотермическим эффектом, в результате которого образуется черный ТРГ. Дальнейшие исследования показали, что БГ способен расширяться и при 200°C, образуя при этом ТРГ с насыпной плотностью 2-4 г/л. В ранее известных методиках терморасширение БГ наблюдалось только выше 600°C.

Удельная поверхность ТРГ, полученного новой методикой, необычно велика (220 м²/г), что в 5-6 раз превышает аналогичные значения для классического ТРГ.

Исследование процессов комплексообразования редкоземельных элементов с этилендиамин-N,N'-,бис оксиэтил N,N'-диянтарной кислотой

Скокова Дарья Сергеевна

Студентка 5 курса

Тверской государственной университет,
химический факультет, Тверь, Россия

p000797@tversu.ru

Редкоземельные элементы (РЗЭ) находят широкое применение в различных областях техники, медицины. В процессе получения индивидуальных представителей РЗЭ используют различные комплексообразующие агенты. Для повышения селективности этих агентов, например, комплексонов применяемых для разделения РЗЭ, в состав вводят дополнительные химические группировки, способные к координации. Известно, что для повышения избирательности разделения РЗЭ применяют смеси, содержащие как комплексоны, так и оксикислоты. Поэтому понятен наш интерес к комплексонам, содержащим в своем составе наряду с основными и кислотными группировками также и оксиэтильные радикалы. Одним из представителей таких многофункциональных комплексонов является этилендиамин – N, N', бис (оксиэтил) - N, N' - диянтарная кислота (БОЭДДЯК). Для определения констант устойчивости средних комплексов нами использован метод Бьеррума [1].

В таблице приведены значения логарифмов констант устойчивости средних комплексов РЗЭ с БОЭДДЯК. Для сравнения в этой же таблице представлены данные по устойчивости аналогичных комплексов РЗЭ со структурным аналогом изученного комплексона – этилендиамин – N, N' - диянтарной кислотой (ЭДДЯК)

Комплексоны	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
БОЭДДЯК	12,52	12.73	13,36	13.63	13.98	14.27	13.75
ЭДДЯК[2]	11.38	12.67	12,96	13.03	13.46	13.54	13.45
	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Tm	Lu
БОЭДДЯК	14.11	14.52	14.32	14.05	14.26	14.11	14.57
ЭДДЯК[2]	13.51	13.59	13.60	13.63	14.13	14.00	14.32

Сравнительный анализ полученных результатов свидетельствует, что при образовании средних комплексов оксиэтильные группы БОЭДДЯК принимают участие в комплексообразовании, что способствует повышению устойчивости этих комплексонатов по сравнению с аналогичными комплексонатами РЗЭ и ЭДДЯК

Литература

1. Горелов И.П. Диссертация докт. хим. наук, Калинин, 1979
2. Бабич В.А., Горелов И.П.// Журнал аналит. Химии, 1979.Т.26. № 9. С.1832-1834

Синтез, структура и термические свойства твердых растворов $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$

Соловьев Олег Игоревич

студент 520 курса

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

E-mail: olegsolovyov@yandex.ru

Двойные ванадаты состава $\text{M}^{\text{I}}_3\text{M}^{\text{III}}(\text{VO}_4)_2$ известны для элементов 3-ей группы периодической системы и ряда других трехзарядных катионов в сочетании с катионами щелочных металлов и серебра. Для них характерны структурные типы арканита и глазерита. Что же касается сложных ванадатов состава $\text{Ag}_3\text{M}^{\text{III}}_2(\text{VO}_4)_3$, то сведения о них в литературе отсутствуют. Для соединений $\text{M}^{\text{I}}_3\text{M}^{\text{III}}_2(\text{ЭO}_4)_3$ характерно разнообразие структурных типов, в частности, встречаются представители NASICON-подобных фаз, которые хорошо известны как перспективные ионные проводники.

Соединение $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_3$ и твердые растворы состава $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x = 0,75, 1,5, 2,25$) получали твердофазным методом при температуре 900°C с использованием стехиометрических количеств исходных компонентов: Sc_2O_3 , AgNO_3 , V_2O_5 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Определение фазового состава промежуточных и конечных продуктов синтеза выполняли методом РФА. Модель кристаллической структуры двойного ванадата скандия-серебра уточнена прямыми методами и методом Ритвельда. Термические свойства образцов исследовали методом ДТА. У двойного ванадата скандия-серебра в интервале температур $25-900^\circ\text{C}$ при нагревании выявлены воспроизводимые тепловые эффекты без потери массы при 372°C и 753°C . В случае охлаждения отмечался только один различимый эффект при температуре около 300°C . У образца твердого раствора ($x=1,5$) при нагревании выявлен воспроизводимый тепловой эффект при температуре 360°C , а при охлаждении эффект около 250°C . Для всех образцов наблюдался гистерезис тепловых эффектов, а также тенденция к ослаблению интенсивности эффектов наблюдаемых при охлаждении, относительно наблюдаемых при нагревании.

Полученный двойной ванадат $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_3$ кристаллизуется в структурном типе NASICON (пр. гр. $R\bar{3}c$, $Z=6$) с параметрами элементарных ячеек: $a=9.411(1)\text{Å}$, $c=22.794(1)\text{Å}$, для твердых растворов параметры составили $a=9.307(1)\text{Å}$, $c=22.748(1)\text{Å}$ ($x=0,75$), $a=9.201(1)\text{Å}$, $c=22.701(1)\text{Å}$ ($x=1,5$), $a=9.093(1)\text{Å}$, $c=22.652(1)\text{Å}$ ($x=2,25$). По Параметры элементарной ячейки тригональной модификации двойного фосфата $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ составляют $a=8.986(1)\text{Å}$, $c=22.605(1)\text{Å}$, для него известно существование двух полиморфных переходов: сначала на основе низкотемпературной модификации формируется сверхструктура, а затем происходит переход от неё в супер-ионное состояние. Этот факт позволяет предположить схожую природу структурных переходов у двойного ванадата серебра-скандия и полученных твердых растворов, а также соотнести наблюдаемые тепловые эффекты с этими переходами.

Таким образом, настоящее исследование позволило выявить существование твердых растворов состава $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$. Был синтезирован ряд образцов с различной степенью замещения. Для полученных образцов твердых растворов были определены параметры кристаллических ячеек, изучена их зависимость от степени замещения. Изучены термические свойства некоторых образцов. В результате было выявлено соответствие между известными полиморфными переходами двойного фосфата $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ и наблюдаемыми у них тепловыми эффектами. Различия в температурах соответствующих переходов между двойным фосфатом и ванадатом составляет 730°C , температуры переходов у твердых растворов лежат внутри этого промежутка.

Влияние добавок железа и меди на кристаллизацию абиогенного гидроксилapatита

Солоненко А.П., Бельская Л.В., Голованова О.А.

Студент, аспирант, доцент, к.х.н.

*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Химический факультет,
Омск, Россия*

e-mail: anna.petrovna@bk.ru

Фосфаты кальция складывают костный скелет человека, а также входят в состав биоминералов патогенного характера различной локализации. Среди минеральных новообразований в ротовой полости встречаются зубные и слюнные камни. Их основным компонентом является нестехиометрический гидроксилapatит, формула которого с учетом возможных изоморфных замещений имеет вид: $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$, где $Me = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Na^+, Cu^{2+}, Fe^{2+}$. Многие из перечисленных металлов имеют жизненно важное значение. Однако роль микроэлементов, в том числе и катионов металлов, в процессе формирования патогенных биоминералов в настоящее время до конца не изучена.

В результате проведенного нами исследования (методами АЭС-ИСП и рентгенофлуоресцентного элементного анализа) коллекции из 115 зубных, 13 слюнных камней и 120 образцов ротовой жидкости установлено, что микроэлементы Fe, Cu, K, Zn, Ba, Zr, Rb, Mn, Ti, V, Ni и т.д. концентрируются в камнях. Смешанная слюна представляет собой наиболее вероятный источник поступления минеральных компонентов, в том числе и микроэлементов, в состав зубных отложений, что также подтверждено данными анализа образцов ротовой жидкости [1].

Для выявления роли микроэлементов, в частности меди и железа, в процессе образования гидроксилapatита осуществлен модельный эксперимент [2].

Анализ методами ИК-спектроскопии и РФА твердых фаз, которые получены осаждением из системы, моделирующей электролитный состав ротовой жидкости, показал, что в присутствии ионов металлов наблюдается ухудшение кристалличности осадков по сравнению с контрольным образцом, образование которого происходило в отсутствие ионов меди и железа. При увеличении концентрации металла (железа, меди) в растворе происходит уменьшение кристалличности фаз, что может быть вызвано частичным изоморфным замещением ионов кальция ионами меди (или железа), причем степень замещения тем больше, чем выше концентрация ионов металла в растворе. При этом собственных фаз медь и железо не образуют, и сохраняется апатитовая структура образца.

Также отмечено значительное уменьшение количества твердой фазы, кристаллизующейся из растворов с добавками ионов металлов, по сравнению с контрольным образцом. Вероятной причиной этого является адсорбция примесей на центрах роста кристаллов и ингибирование стадии роста зародышей кристаллизации.

Таким образом, установлено: 1) микроэлементный состав зубных и слюнных камней определяется средой проживания пациента и особенностью обменных процессов в его организме; 2) источником поступления микроэлементов в состав зубных и слюнных отложений является слюна человека; 3) в процессе формирования гидроксилapatита микроэлементы (в частности, ионы железа и меди) играют роль ингибиторов кристаллизации, оказывая влияние на структуру, состав, кристалличность и количество образующейся твердой фазы.

Литература

1. Голованова О.А., Бельская Л.В., Березина Н.Ю. Спектральный количественный анализ микроэлементов патогенных биоминералов у жителей Омского региона // Журнал прикладной спектроскопии, 2006. Т.73. №6. С.792-796.
2. Бельская Л.В., Голованова О.А., Пушкарева А.В., Казанцева Р.В. Способ моделирования процесса образования зубного камня // Решение о выдаче патента на изобретение № 2007 113160 от 09.04.2007.

Соединения со структурой, производной от структуры элпасолита, с упорядочением в катионной В-подрешетке

Стафеева В.С.

Студ. 5 курса

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

E-mail: stafeeva@icr.chem.msu.ru

Структура элпасолита K_2NaAlF_6 (общая формула $A_2BB'X_6$, А,В, В'-катионы, X-анион(ы)) может быть описана как структура перовскита ABO_3 , в которой катионы типа В и В' упорядочены по мотиву каменной соли, что приводит к удвоению параметра элементарной ячейки. Некоторые фториды, оксиды и оксофториды обладают структурой, производной от структуры элпасолита. В случае небольшого отличия размеров катионов В и В' происходит искажение октаэдрического каркаса за счет поворотов и наклонов октаэдров. Из-за того, что октаэдры BX_6 в такой структуре не связаны непосредственно друг с другом, их вращение не носит кооперативного характера, какой наблюдается у искаженных перовскитов с трехмерным октаэдрическим каркасом. Таким образом, оказываются неприменимыми результаты топологического анализа возможных структурных искажений, основанные на предположении о связанных по вершинам октаэдрах [1]. В результате возникает возможность получения новых перовскитных структур, лежащих за границами общепринятых представлений о возможных типах искажения перовскитного каркаса. Новый тип искажения октаэдрического каркаса был найден в структуре K_3AlF_6 [2].

Нашей задачей является анализ кристаллохимических и структурных закономерностей искажения анионного каркаса, связанного с В-подрешеткой, в сложных оксидах молибдена, вольфрама и щелочноземельных металлов, а также исследование их полиморфизма. В работе используются методы рентгеновской порошковой дифракции, сканирующей электронной микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрии.

К настоящему времени методом твердофазного синтеза на воздухе и в вакуумированных ампулах получены образцы соединений Sr_3WO_6 , $Sr_{11}W_4O_{23}$, Sr_3MoO_6 , проведено их рентгенографическое исследование. Построена модель кристаллической структуры низкотемпературной модификации Sr_3WO_6 , которая кристаллизуется в триклинной элементарной ячейке с параметрами $a=11.82 \text{ \AA}$, $b=17.65 \text{ \AA}$, $c=10.16 \text{ \AA}$, $\alpha=89.79^\circ$, $\beta=125.95^\circ$, $\gamma=90.41^\circ$.

Литература

1. Glazer, A. M. (1972) The Classification of Tilted Octahedra in Perovskites // Acta Cryst. B28, p. 3384-3392.
2. Abakumov A.M. et al. (2006) Phase transitions in K_3AlF_6 // Journal of Solid State Chemistry, 179, p. 421-428.

Поиск новых соединений в системах M-V(III)-P-O (M = Pb, Sr, Zn, Na)

Титов О.И.

Студент 2 курса

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: titovsmail@gmail.com

В настоящее время соединения ванадия в низкой степени окисления (<+5) представляют значительный интерес для исследований. Они используются в литиевых батареях, проявляют каталитическую активность в процессах окислительного дегидрирования. Так же эти соединения склонны к образованию низкоразмерных магнитных систем, обладающих интересными физическими свойствами.

В системах, содержащих V (<+5) образуется большое число различных структур, которые могут быть как каркасными (трехмерными), так и низкоразмерными (двумерными, одномерными).[1,2] Сложные оксиды V(III), как наименее изученные, представляются наиболее интересной группой для поиска новых соединений.

Известно, что соединения V(III) часто оказываются изоструктурны соединениям Cr(III) со сходным брутто-составом. Был проведен синтез образцов в системах M-V(III)-P-O (M = Pb, Sr, Zn, Na) и M-Cr(III)-P-O (M = Pb, Sr, Zn, Na) с целью поиска ранее неизвестных фаз.

Показано, что в системе $Pb_{3-x}Sr_xV_2(PO_4)_4$ происходит замещение свинца на стронций, причем увеличение количества атомов стронция приводит к понижению термической стабильности соединения. В результате синтеза и анализа аналогичных хромсодержащих образцов установлено, что, как и в ванадийсодержащих соединениях, введение в структуру стронция приводит к понижению термической устойчивости соединений.

В системе Na-M-V-P-O (M = Pb, Sr) обнаружено образование нескольких новых фаз: $Na_2Pb_8(PO_4)_6$ (структура типа апатита $KNaPb_8(PO_4)_6$), кубическая фаза предполагаемого состава $NaPbV_2(PO_4)_3$ (структура $KPbCr_2(PO_4)_3$), а так же соединение $NaSrV_2(PO_4)_3$ (со структурой эвлетита).

Анализ фазового состава образцов систем Pb-Zn-V-P-O показал, что в синтезированных образцах основными фазами являются новые соединения.

Литература

1. Zavalij P. Y., Whittingham M. S. // Acta Cryst. 1999. B55. pp. 627–663.
2. Boudin S., Guesdon A., Leclaire A., Borel M.-M. // Int. J. Inorg. Mat. 2000. V 2 pp. 561-579.

Пиронасыщение терморасширенного графита

Тихомиров Александр, Савенко Денис

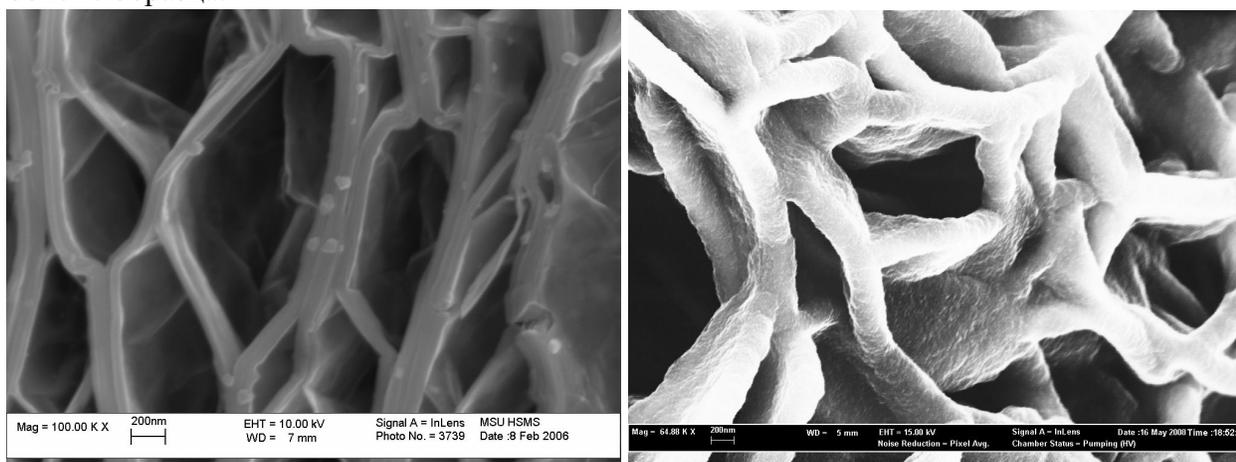
Студент, аспирант

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: tihomir@inbox.ru

Терморасширенный графит (ТРГ) – интересный объект для фундаментальных исследований благодаря его слоистой электропроводящей матрице с высокоразвитой поверхностью. Прессование ТРГ до плотностей порядка $0,05-1,0 \text{ г/см}^3$ дает высокопористый материал на основе графита, где червячно-образные частицы, полученные в результате термоудара, образуют единый каркас. Матрица ТРГ имеет большое количество соединенных пор, которые позволяют осаждать ряд химических реагентов как на поверхности, так и в объеме образца.



Морфология nano-структуры терморасширенного графита до (слева) и после (справа) насыщения пироуглеродом (масштаб в 1 см – 200 нм).

Настоящая работа посвящена осаждению пироуглерода в объеме низкоплотного материала на основе терморасширенного графита. ТРГ был получен из гидролизованного нитрата графита (третьей ступени) с помощью термоудара при 900°C в атмосфере воздуха. Насыпная плотность полученного ТРГ составила $0,002 \text{ г/см}^3$. Источником углерода при пиронасыщении был выбран метан. Циклический процесс проводился при 1060°C , давлении 50 мбар, и времени импульса 1 с в течение 15, 30, 60, 90 мин. Продолжительность цикла составляла 9 секунд. В качестве уплотняемого материала использовались прессованные образцы терморасширенного графита с плотностью от $0,05$ до 1 г/см^3 . В зависимости от начальной плотности и условий пиронасыщения привес образца за счет осаждения пироуглерода мог изменяться от 5 до 200%. Кроме того, показано, что с увеличением привеса температуропроводность материала логарифмически возрастает до величины порядка 90 мм/с^2 . Кроме того, насыщение пироуглеродом дает значительное возрастание прочности низкоплотных образцов при сравнительно небольшом увеличении их плотности, что находит свое применение в создании новых углеродных материалов.

Осаждение пироуглерода как на поверхности образца, так и в объеме доказано с помощью сканирующей электронной микроскопии.

Таким образом, полученные материалы перспективны для создания новых высокотемпературных теплоизолирующих материалов.

**Получение и исследование свойств соединений и материалов в системе
графит – H₂SO₄ – (H₃PO₄) - Ох.**

Ткачев С.В.

Студент

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

E-mail: tkachev_svmsu@mail.ru

В настоящее время все большее применение находят материалы на основе пенографита, что обусловлено их уникальными свойствами, такими как, низкая насыпная плотность, тепло- и электропроводность, развитая удельная поверхность и способность прессоваться в изделия. Условия эксплуатации этих материалов в настоящее время ограничены температурой окисления углерода (~450 °С). Очевидно, что придание антиокислительных свойств углеродным материалам позволит существенно расширить область их применения.

Поэтому целью данной работы служило получение и изучение физико-химических свойств интеркалированных соединений графита, окисленного графита и пенографита с антипиреновыми добавками, а, именно, соединениями фосфора. Причем, к полученным соединениям и материалам предъявлялся ряд требований: 1) высокая температурная устойчивость пенографита в атмосфере воздуха, 2) низкая температура вспенивания окисленного графита, 3) высокая степень расширения окисленного графита при относительно низкой температуре вспенивания.

Синтез интеркалированных соединений графита и окисленного графита и пенографита на их основе проводили в системах: графит – 94 % H₂SO₄ – CrO₃, графит – 94 % H₂SO₄ – H₂O₂, графит – 94 % H₂SO₄ – 85 % H₃PO₄ – CrO₃. Причем, первые две системы отличаются выбором окислителя, а введение антипиреновой добавки, фосфорной кислоты, осуществлялось на стадии получения окисленного графита, в третьей системе – введением ее непосредственно в реакционную смесь.

Полученные материалы исследовали методами рентгенофазового анализа, термогравиметрического анализа, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа (EDX); исследованы материалы на температуропроводность, в образцах окисленного графита определено содержание фосфорной кислоты методом ионной хроматографии.

Методами РФА и химического анализа установлено, что в первых двух системах образуется бисульфат графита I-II ступеней, а в третьей – тройного ИСГ, содержащего обе кислоты в одном межслоевом пространстве. Методом ионной хроматографии установлено, что содержание фосфорной кислоты в окисленном графите составляет 3,2 %.

Вспенивание окисленного графита приводит к образованию пенографита, при этом фосфорная кислота разлагается с формированием островков, содержащих фосфор и кислород, состав которых требует дополнительного изучения. Удельная поверхность пенографита с соединениями фосфора, измеренная методом низкотемпературной адсорбции азота, не превышает 60 м²/г.

Термическое исследование в атмосфере воздуха показало, что введение соединений фосфора в пенографит повышает их термическую стойкость, что выражается в повышении температуры начала окисления образцов на 200-250 °С и составляет 700-750 °С.

Таким образом, в работе получен и исследован пенографит, модифицированный антиокислительной добавкой на основе фосфорной кислоты. Показано, что даже незначительного количества антиокислительной добавки достаточно для повышения температуры окисления материала на 200 – 250 °С.

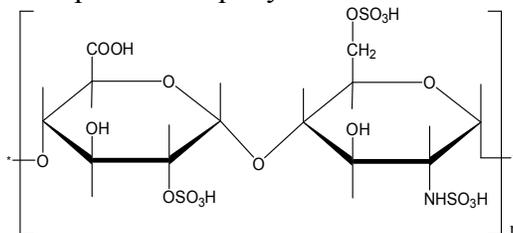
Комплексообразование ионов меди и цинка с высокомолекулярным гепарином Францева Юлия Викторовна⁹, Семенов Артем Николаевич

студент

Тверской государственной университет, химический факультет. Тверь, Россия

E-mail: Juli_Pavlova@mail.ru

Гепарин (Hep) – отрицательно заряженный гликозамингликан, цепь которого построена из мономерных звеньев, состоящих из α -(1→4) связанных остатков L-идурановой кислоты и D-гликозамина. Субъединицы мономерного звена гепарина сульфатированы – обычно в положения 2 и 6 глюкозамина и в положение 2 идуронового фрагмента. Структурная формула мономерного звена гепарина изображена на рисунке:



Обладая большим числом донорных групп, несущих к тому же отрицательный заряд, гепарин способен взаимодействовать с ионами различных металлов, причем это взаимодействие носит либо *специфичный* (координация ионов металла донорными группами), либо *неспецифичный* (электростатическая конденсация противоположно заряженных ионов на полимерной цепи) характер [1].

С помощью метода рН-метрического титрования и математического моделирования (использован алгоритм AUTOEQUIL© [2]) в широком интервале рН нами были исследованы взаимодействия гепарина с ионами меди и цинка на фоне 0.15 М NaCl и температуре 37°C. Состав и устойчивость идентифицированных комплексов приведены в таблице:

Состав	lg β	$\alpha_{\text{макс}}$, %	рН $\alpha_{\text{макс}}$, ед.
CuOHHeP ³⁻	14.99±0.10	51.39	6.49
Cu(OH) ₂ HeP ⁴⁻	21.44±0.11	99.97	10.58
CuHeP ²⁻	7.79±0.17	81.23	4.17
ZnOHHeP ³⁻	9.58±0.20	58.22	7.99
Zn(OH) ₂ HeP ⁴⁻	14.87±0.17	97.65	10.65
ZnHeP ²⁻	2.94±0.35	41.87	4.72

Литература

1. D.L. Rabenstein, J. M. Robert, J. Peng // Carbohydrate research. - 1995. - Vol. 278. - P. 239 – 256.
2. Евсеев А. М., Николаева Л. С. Математическое моделирование химических равновесий. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1988. – 192 с.

⁹ Автор выражает благодарность за помощь с.н.с., к.х.н. Николаевой Л.С. МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет

Зависимость анионной проводимости оксофторидных висмутсодержащих фаз от содержания кислорода в газовой фазе¹⁰

Хомякова Е.В.

Студент химического факультета

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

E-mail: khomaviet@gmail.com

Твердые электролиты нашли широкое применение в научной практике. Работая с ними, исследователю необходимо знать структуру проводящего вещества, его свойства и закономерности их изменения в зависимости от условий.

Изучаемые в данной работе образцы, представители различных фаз системы $\text{BiF}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$, являются производными одного структурного типа - флюоритоподобными анионизбыточными твердыми растворами.

Исследуемые образцы были приготовлены методом твердофазного синтеза из BiF_3 , Bi_2O_3 , TeO_2 при 600°C в золотых пробирках, помещенных в вакуумированные кварцевые ампулы, с последующим закаливанием ампул в холодной воде. Время отжига образцов различно: от нескольких часов до нескольких суток. Это связано с разной скоростью протекания реакции в различных областях фазовой диаграммы. Измерения проводимости осуществляли двухконтактным методом на керамических таблетках с Pt-электродами на импедансметре Z-500P производства ООО «Элинс» ($1\text{-}5 \cdot 10^8$ Гц, 274 ± 2 °C, смесь сухого Ar с кислородом). Полученные годографы импеданса обрабатывали методом комплексного МНК с использованием программы «Zview 2.1».

В ходе эксперимента получены зависимости проводящих свойств от состава газовой смеси. Результаты измерений показывают небольшое уменьшение проводимости с увеличением парциального давления кислорода. Например, для образца состава $\text{Bi}_{0.7}\text{Te}_{0.3}\text{O}_{1.1}\text{F}_{2.1}$ в интервале давлений от $0,8 \cdot 10^{-3}$ до 0,2 атм. проводимость уменьшается всего на 10-12%. Тогда как при гетеровалентном допировании этой фазы: замещении ионов кислорода на ионы фтора при неизменном катионном составе $\text{Bi}_{0.7}\text{Te}_{0.3}\text{O}_{1.3-x}\text{F}_{0.7+2x}$ ($x = 0 - 0,4$), проводимость возрастает на несколько порядков [1].

Результаты эксперимента позволяют предполагать, что в этом случае основная часть избыточных ионов фтора формирует ассоциаты дефектов (кластеры). Кластеры содержат междоузельные анионы фтора и анионные вакансии, не участвующие в образовании путей, по которым двигаются носители заряда (анионы) [2]. Совокупности кластеров создают в матрице флюорита «дефектные области», на периферии которых и располагаются вакансии, используемые подвижными анионами [3], и поэтому проводимость резко увеличивается. В присутствии кислорода, вероятно, немного уменьшается количество анионных вакансий, расположенных на периферии дефектных областей, и проводимость слегка понижается.

1. V.A. Prituzhalov, E.V. Khomyakova, E.I. Ardashnikova, V.A. Dolgikh(2008), Solid solutions anionic conductivity in the $\text{BiF}_3\text{-BiOF-TeO}_2$ system, ADVANCED INORGANIC FLUORIDES, Proceedings of ISIF-2008, The Third International Siberian Workshop INTERSIBFLUORINE – 2008, Vladivostok, Russia, p. 153-157.
2. B.P. Sobolev, A.M. Golubev, P. Herrero(2003), Fluorite $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ phases (M = Ca, Sr, Ba; R = rare earth elements) as nanostructured materials // Crystallography Reports, 48, p. 141-161.
3. A.K. Ivanov-Shits, N.I. Sorokin, P.P. Fedorov, B.P. Sobolev(1990), Specific features of ionic transport in nonstoichiometric fluorite-type $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ (R=La-Lu, Y, Sc) phases // Solid State Ionics, 37, p. 125-137.

¹⁰ Тезисы доклада основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта Российский Фонд Фундаментальных Исследований (грант №07-03-00985).

Разнолигандное комплексообразование β-дикетонатов щелочных металлов с нейтральными лигандами

Цымбаренко Дмитрий Михайлович

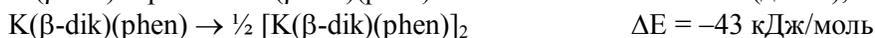
студент

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

E-mail: tsymbarenko@inorg.chem.msu.ru

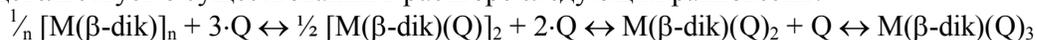
Координационные соединения щелочных металлов (натрия, калия) представляют интерес в качестве летучих прекурсоров для МOCVD получения пленок перспективных оксидных материалов ($K_{1-x}Na_xNbO_3$, $La_{1-x}K_xMnO_3$). В рамках поиска таких летучих соединений с молекулярным типом кристаллической структуры нами исследуются разнолигандные комплексы калия и натрия с β-дикетонат-анионами ($thd^- = 2,2,6,6$ -тетраметилгептан-3,5-дионат, $acac^- =$ пентан-2,4-дионат) и нейтральными N-донорными лигандами – 1,10-фенантролином и 2,2'-бипиридилем ($phen$, $bipy$).

Щелочные металлы являются очень слабыми комплексообразователями, поэтому образование комплексов с нейтральными лигандами может быть проблематичным. Проведенные квантово-химические расчеты (B3LYP/6-31G*) молекул $M(\beta-dik)(bipy)$, $M(\beta-dik)(phen)$, $[M(\beta-dik)(phen)]_2$, $M(\beta-dik)(phen)_2$ (где $M = Na, K$; $\beta-dik = acac^-, thd^-$) показали, что их образование по следующим реакциям энергетически выгодно:



Показано, что присоединение одного нейтрального лиганда не достаточно для насыщения координационной сферы центрального иона. Повышение КЧ может происходить за счет присоединения второго лиганда либо за счет конкурирующего процесса димеризации.

Комплексообразование предсказанных соединений в растворе было доказано методом масс-спектрометрии с электро-распылительной ионизацией. В отсутствие N-донорных лигандов в масс-спектрах зафиксированы олигомерные ионы $[M(\beta-dik)_m + M^+]^+$ (где $m=2-8$). Добавление N-донорного лиганда ($Q = phen, bipy$) приводит к образованию в растворе только моно- и димерных молекул. В масс-спектрах обнаружены ионы $[M(Q)_n]^+$, $[M(\beta-dik)(Q)_n + Na]^+$, $[M_2(\beta-dik)_2(Q)_n + Na]^+$ ($n = 1-3$), что свидетельствует о существовании в растворе следующих равновесий:



Синтез комплексов $M(\beta-dik)Q_n$ ($M = Na, K$; $Q = phen, bipy$; $n = 1-3$) проводили в сухой камере в абсолютных растворителях. Состав продуктов устанавливали по совокупности РФА, ЯМР- и ИК-спектроскопии, ТГА и СНН-элементного анализ. Таким образом были получены соединения $[K_2(acac)_2(H_2O)]_\infty$ (I), $[K_2(acac)_2(phen)(H_2O)]_\infty$ (II), $[K_{10}(thd)_8(CO_3)] \cdot C_6H_6$ (III), $[K(thd)(phen)]_2$ (IV), $[K(thd)(phen)(H_2O)]_2 \cdot H_2O$ (V), $K(thd)(phen)_2 \cdot 1.5C_6H_6$ (VI), $[Na(acac)(H_2O)]_\infty$ (VII), $[Na_3(acac)_3(HO^iPr)]_\infty$ (VIII), $[Na_2(acac)_2(phen)]_\infty$ (IX), $[Na_3(thd)_3(H_2O)]_\infty$ (X), $[Na(thd)(phen)]_2$ (XI), $[Na(thd)(bipy)]$ (XII).

Для соединений I–XII были получены монокристаллы и методом РСА определены их кристаллические структуры. Соединения IV и XI изоструктурны и представляют собой упаковку centrosymmetric димерных молекул $[M(thd)(phen)]_2$.

По данным ТГА в вакууме IV, XI и XII количественно сублимируют в вакууме, но для IV наблюдается частичное, а для XII – полное отщепление нейтрального лиганда, что находится в полном соответствии с результатами квантовых расчетов.

Автор выражает благодарность С.И. Троянову за проведение структурного анализа, а также Российскому Фонду Фундаментальных Исследований (грант 07-03-01136) и DAAD (программа Леонарда Эйлера) за финансовую поддержку работы.

(NH₄)₃[Fe(C₂O₄)₃]·3H₂O как источник металлолигандов в прямом синтезе координационных полимеров

Чигорин Э.Н.

студент

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, химический ф-т, Киев, Украина

E-mail: chigorin@univ.kiev.ua

Исследования оксалатных гетерометаллических соединений обусловлены возрастающим интересом к их функциональным свойствам и структурному разнообразию. Амполидентатная природа оксалат-иона позволяет объединять различные металлические центры на коротком расстоянии, создавая условия для их эффективного магнитного взаимодействия.

Традиционные способы синтеза гетерометаллических соединений являются, как правило, многостадийными и ограничивают круг возможных способов объединения нескольких строительных блоков различной природы. Поэтому, для получения гетерометаллических комплексов, был выбран прямой синтез – простой препаративный метод, в основе которого лежит использование порошков металлов или их оксидов. В качестве источника металлолигандов было использовано соединение (NH₄)₃[Fe(C₂O₄)₃]·3H₂O, состоящее из строительного блока [Fe(C₂O₄)₃]³⁻ и ионов аммония, которые могут служить источником протонов для растворения металла.

Были исследованы системы:



M⁰ – Cu, Co, Mn; L – en, dipy, phen; Solv – ДМСО, ДМФА, CH₃OH, CH₃CN

Получен ряд гетерометаллических комплексов Fe/M (M – Cu, Co, Mn), которые исследованы методами ИКС, ЭПР спектроскопии и магнетохимии. Для одного из комплексов проведен рентгеноструктурный анализ.

В комплексе (NH₄)[Cu(en)₂Fe(C₂O₄)₃]·2ДМСО металлические центры объединены μ²-O атомами кислорода оксалатных групп, образуя зигзагообразные цепи (рис.), которые связаны между собой водородными связями с участием молекул ДМСО и ионов аммония, формируя 3D каркас.

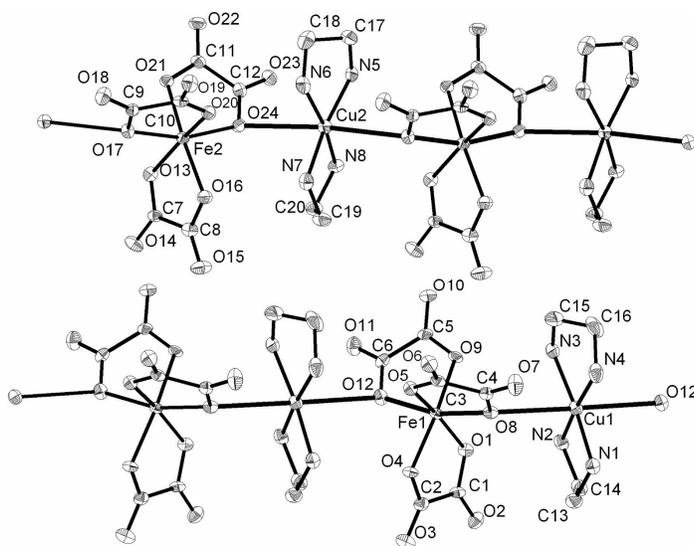


Рис. Фрагмент полимерных цепей комплекса (NH₄)[Cu(en)₂Fe(C₂O₄)₃]·2ДМСО.

Синтез и фотолюминесцентные свойства комплексов некоторых лантанидов ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$) с 2-(ди-*пара*-толил-фосфиноил)-фенолом (Htoll)

Шуваев С.В.

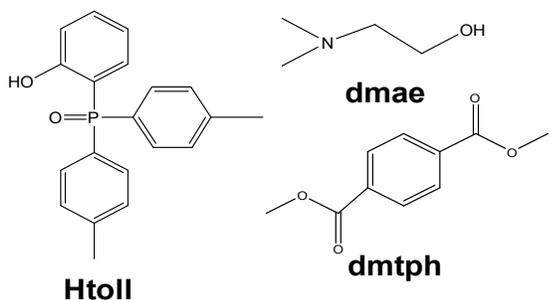
студент

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

E-mail: sergeyshuvaev@gmail.com

Интерес к координационным соединениям (КС) редкоземельных элементов (РЗЭ), проявляющим люминесцентные свойства, вызван возможностью их использования в различных оптических системах: органических светоизлучающих диодах (ОСИД); умножителях/преобразователях света; биологических метках и др. Перспектива усовершенствования свойств и расширения областей применения этих соединений делает задачу их направленного дизайна и синтеза актуальной.

В данной работе в качестве объектов исследования выбраны однороднолигандные комплексы $\text{Ln}(\text{toll})_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$; Htoll = 2-(ди-*пара*-толил-фосфиноил)-фенол) и их разнолигандные комплексы $\text{Lu}(\text{toll})_3\text{L}$ с N,N-диметилэтаноломином (dmae) и диметилтерефталатом (dmtph). Структурные формулы использованных органических лигандов приведены на рисунке. Сведения о строении и свойствах ароматических фосфорилфенолов и их комплексов с лантанидами в литературе практически отсутствуют. Отличительной особенностью таких



лигандов является присутствие в их составе P=O связи, что позволит уменьшить тушение люминесценции лантанидов через колебания C–N групп, а введение различных заместителей в их состав открывает широкие возможности варьирования их физических свойств и координационных возможностей.

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов Htoll позволил впервые установить строение этого соединения. Синтез $\text{Ln}(\text{toll})_3$ проводили при взаимодействии калиевой соли Htoll и нитрата соответствующего лантанида по схеме: $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 3\text{Ktoll} \rightarrow \text{Ln}(\text{toll})_3$. Разнолигандные комплексы $\text{Ln}(\text{toll})_3\text{L}$ получали взаимодействием $\text{Lu}(\text{toll})_3$ и L. Обе реакции проводили в растворе метанола при постоянном перемешивании на воздухе в течение 1.5 часов, их выделение происходило при медленном испарении растворителя. Состав соединений был установлен по совокупности элементного, ИК спектроскопического анализов, а также ПМР и масс спектрометрии лазерной десорбции/ионизации (ЛДИ). Положение триплетного уровня toll^{I} соответствует $\sim 23420 \text{ см}^{-1}$. Показано, что интенсивность люминесценции $\text{Tb}(\text{toll})_3$ на два порядка выше, чем у $\text{Eu}(\text{toll})_3$. Это связано с более эффективной сенсбилизацией люминесценции Tb^{3+} , поскольку разница между энергией резонансного уровня Tb^{3+} и триплетным уровнем лиганда составляет 2970 см^{-1} и является оптимальной ($2500 - 4000 \text{ см}^{-1}$) для обеспечения переноса энергии. Для аналогичного комплекса $\text{Eu}(\text{toll})_3$ такая разница гораздо больше – 6119 см^{-1} , в этом случае не происходит эффективного переноса энергии, а следовательно, сенсбилизации люминесценции Eu^{3+} .

Таким образом, в работе впервые получены и охарактеризованы комплексы $\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$ с фосфорилфенольным лигандом Htoll, исследована их термическая устойчивость, проведена оценка положения триплетного уровня этого лиганда и перспективы его использования для сенсбилизации люминесценции ионов лантанидов.