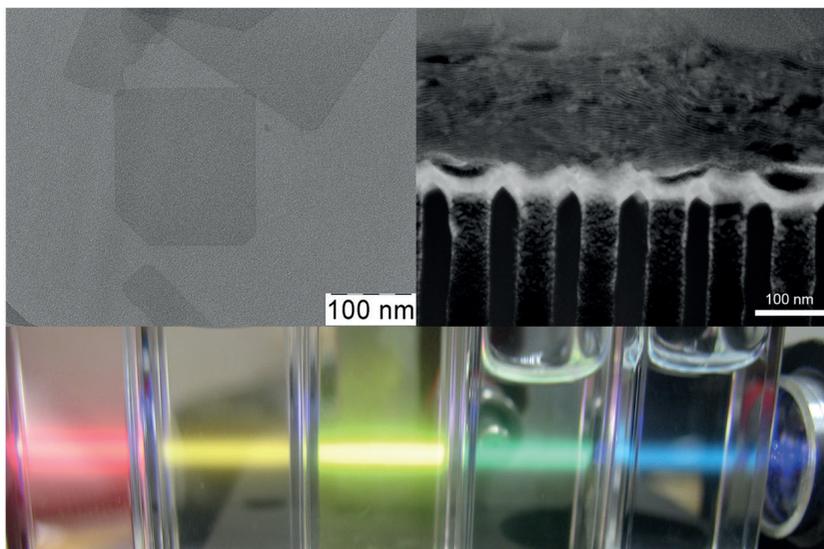




АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XX Всероссийская конференция молодых ученых
**«Актуальные проблемы неорганической химии:
физико-химические аспекты создания материалов
с функционально активной поверхностью»**

**Программа лекций и тезисы
докладов участников**



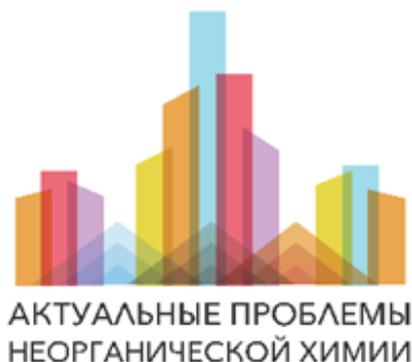
Дом отдыха МГУ «Красновидово», 12-14 ноября 2021 г.

ISBN 978-5-6045474-3-4



ООО «Адмирал Принт»,
129090, Москва, ул. Баркляя, 13/2

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ
ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ МГУ



XX Конференция молодых ученых

**«Актуальные проблемы неорганической
химии: материалы с функционально активной
поверхностью»**

ПРОВОДИТСЯ ПРИ ФИНАНСОВОЙ ПОДДЕРЖКЕ

компаний

СЕРВИСЛАБ
СОКТРЕЙД
СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

И при технической поддержке компании MESOL

Красновидово,
12-14 ноября 2021г.



Программный комитет

| | |
|-----------------------------|---|
| Председатель | Шевельков Андрей Владимирович д.х.н., проф. Химический факультет МГУ |
| Члены программного комитета | Антипов Евгений Викторович д.х.н., член-корр. РАН, Химический факультет МГУ |
| | Гудилин Евгений Алексеевич д.х.н., член-корр. РАН, ФНМ МГУ |
| | Казин Павел Евгеньевич д.х.н., проф. Химический факультет МГУ |
| | Кауль Андрей Рафаилович д.х.н., проф. Химический факультет МГУ |
| | Лукашин Алексей Викторович д.х.н., член-корр. РАН ФНМ МГУ |
| | Румянцева Марина Николаевна д.х.н., проф. Химический факультет МГУ |

Организационный комитет

| | |
|---------------------------------|--|
| Председатель | Морозов Игорь Викторович д.х.н., в.н.с. Химический факультет МГУ |
| Члены организационного комитета | Волкова Татьяна Борисовна к.х.н. ООО "МЕСОЛ" |
| | Воробьева Анна Андреевна студент, Химический факультет МГУ |
| | Вотякова Валерия Сергеевна студент, Химический факультет МГУ |
| | Глазунова Татьяна Юрьевна к.х.н., ст. преп. Химический факультет МГУ |
| | Лиханов Максим Сергеевич к.х.н., н.с. Химический факультет МГУ |
| | Панин Родион Владиславович к.х.н., доцент Химический факультет МГУ |
| | Пушихина Ольга Сергеевна аспирант. Химический факультет МГУ |
| | Фёдорова Анна Александровна к.х.н., доцент. Химический факультет МГУ |
| | Кузнецова Елена Сергеевна к.х.н., м.н.с. Химический факультет МГУ |
| | Ответственный секретарь |

Контакты:

| | |
|------------------------|--|
| Web – сайт конференции | www.apinch.ru |
| Электронный адрес: | apinch.inorg@gmail.com head@inorg.chem.msu.ru |
| Телефон: | +7-495-939-20-74 |



Ежегодная Всероссийская школа-конференция **«Актуальные проблемы неорганической химии»** в этом году отмечает свой юбилей: ей исполнилось 20 лет! Каждый год на нашей конференции рассматривается одно из актуальных направлений современной неорганической химии. В этом году центральная тема нашей школы-конференции — **создание и свойства материалов с функционально активной поверхностью**, таких как сенсорные материалы, квантовые точки, металлоорганические координационные полимеры, катализаторы, мембранные материалы, топологические изоляторы, полуметаллы Вейля и Дирака. Данная тематика соответствует направлению исследований, проводимых в лаборатории химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов нашей кафедры, которую с 2008 по 2021 гг. возглавлял профессор **Александр Михайлович Гаськов**.

Профессор Александр Михайлович Гаськов (1944 – 2021) был блестящим ученым в области химии полупроводниковых материалов для физических и химических детекторов. Вся его научно-исследовательская деятельность, которая началась в 1966 г., была связана с кафедрой неорганической химии химического факультета МГУ. Пожалуй, главное научное наследие профессора Александра Михайловича Гаськова – это созданная им лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, которая в настоящее время является одной из лидирующих мировых научных групп, получившая заслуженное международное признание. Благодаря заложенным традициям, активному сотрудничеству с российскими и зарубежными коллегами, коллектив лаборатории способен решать самые сложные задачи в области химии полупроводниковых материалов и сенсоров.

Профессор Александр Михайлович Гаськов (1944 – 2021)



А.М. Гаськов родился в г. Улан-Удэ, вблизи озера Байкал. Окончил школу с золотой медалью в 1961 г., и как победитель региональной олимпиады по химии был награжден грантом на поездку в Москву, которую использовал для поступления в Московский государственный университет. Вся его дальнейшая жизнь была неразрывно связана с кафедрой неорганической химии химического факультета МГУ, где он прошел все ступени от младшего научного сотрудника до ведущего профессора Московского государственного университета. Начало его научно-исследовательской деятельности под руководством А. В. Новосёловой было посвящено разработке материалов для ИК-фотоприемников и излучателей на основе монокристаллов и эпитаксиальных гетероструктур халькогенидов свинца и олова. В 1966 г. А.М. Гаськову была присуждена ученая степень кандидата химических наук.

В 1988 г. А.М. Гаськов успешно защитил диссертацию «Направленный синтез трехкомпонентных твердых растворов халькогенидов свинца и олова для оптоэлектроники» и был удостоен ученой степени доктора химических наук, а в 1993 г. получил ученое звание профессора по специальности «неорганическая химия». Основываясь на научных традициях лаборатории химии и физики полупроводников, воспитанником которой он был, в трудные для науки годы Александр Михайлович создал лабораторию диагностики неорганических материалов, которая в 2008 г. развилась в лабораторию химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов.

В течение всей своей научной деятельности Александр Михайлович был генератором новых идей, искал новые направления исследований и пути применения научных результатов на практике. В 1990-х годах он начал развивать новые исследования в области синтеза нанокристаллических полупроводников с высокой газовой чувствительностью. Комплексные экспериментальные исследования широкозонных полупроводниковых оксидов металлов позволили предложить инновационную стратегию направленного синтеза нанокристаллических материалов для химических газовых сенсоров. Для большого количества нанокомпозитов на основе нанокристаллических полупроводниковых оксидов показано, что условия синтеза задают их фазовый состав, химический состав



поверхности, характер взаимного распределения компонентов, а также реальную структуру. В свою очередь, эти параметры определяют реакционную способность материалов и механизм их взаимодействия с газовой фазой, концентрацию и подвижность носителей заряда, а, следовательно, и характеристики сенсоров: чувствительность и селективность. Выявленные корреляции между каталитической активностью и сенсорными свойствами нанокристаллических оксидных материалов позволили определить критерии выбора модификаторов, способных повысить селективность полупроводниковых газовых сенсоров в зависимости от химических свойств целевого газа.

В дальнейшем большое внимание в исследованиях было уделено активным центрам на поверхности нанокристаллических полупроводниковых оксидов. Это привело к разработке новых методик *in situ* и *operando* для спектрального изучения реакционной способности сенсорных материалов во взаимодействии с газовой фазой. Тенденции, связывающие концентрации активных центров на поверхности полупроводниковых оксидов и чувствительность к различным газам, выявили корреляции сенсорных характеристик с фундаментальным параметром вещества – величиной энергии связи металл-кислород. Также было доказано, что наночастицы благородных металлов (или оксидов благородных металлов), обладающие специфической каталитической активностью в реакциях окисления газов, могут существенно влиять на механизм формирования сенсорного отклика.

Работы лаборатории под руководством А.М. Гаськова помимо оксидных материалов, включали синтез и исследования нанокристаллов на основе халькогенидов металлов, так называемых квантовых точек. Эти материалы представляют интерес в качестве излучателей и фотодетекторов в различных спектральных областях. А.М. Гаськов инициировал использование квантовых точек для фотоактивации газовых сенсоров, что позволило исключить термический нагрев и проводить детектирование газов при комнатной температуре. Развитие исследований в этом направлении привело к созданию атомно-тонких двумерных коллоидных полупроводниковых структур, обладающих специфическими оптическими свойствами.

В последнее десятилетие в лаборатории под руководством профессора А.М. Гаськова активно изучались вопросы надежности и стабильности полупроводниковых материалов, которые имеют решающее значение для успешного функционирования сенсоров и мультисенсорных систем в реальных условиях эксплуатации. К этим направлениям относятся разработка методов синтеза, позволяющих воспроизводимо и масштабируемо получать высокодисперсные материалы в условиях высокотемпературной обработки, а также создание сенсibilизированных и гибридных материалов, обладающих фото- и газовой чувствительностью, для сенсоров, работающих в условиях фотоактивации. Использование метода динамического измерения температуры в сочетании с математическими алгоритмами обработки данных позволило повысить точность и воспроизводимость результатов количественного определения целевых газов в сложных смесях, отвечающих экологическим и технологическим задачам.



Хотя Александр Михайлович был убежденным сторонником фундаментальной науки, он всегда искал пути практического внедрения полученных результатов. Высокочувствительные селективные полупроводниковые датчики, созданные в лаборатории химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, являются ключевыми элементами газоанализатора Foxu-lab, специально разработанного для обнаружения высокотоксичных фосфорорганических веществ, а также для автоматического непрерывного определения концентрации токсичных компонентов ракетного топлива в воздухе. Эти анализаторы были установлены на космодромах Байконур и Восточный в 2016 году и остаются в рабочем состоянии.

Александр Михайлович Гаськов был подлинным ученым, увлеченным своим творчеством, видевшим глобальную картину, но при этом очень строгим к точности деталей. Этому он учил своих аспирантов и этого требовал от коллег. Его энтузиазм и азарт в исследовании нового передавались окружающим его людям, заставляя их непрерывно двигаться вперед. Будучи профессором МГУ, Александр Михайлович подготовил десятки выпускников и аспирантов, которые выбрали специализацию в области неорганической химии, химии твердого тела и материаловедения. С 1998 г. А.М. Гаськов возглавлял методическую комиссию кафедры неорганической химии. Большая работа была проведена при переходе от пятилетнего к шестилетнему образовательному плану: при его активном участии была разработана и реализована ныне действующая программа специализации для дипломников кафедры неорганической химии, созданы многие учебные курсы, в том числе, «Химия функциональных материалов», «Современные аспекты химии полупроводников: от массивных кристаллов до квантовых точек». В последние годы он читал лекции по основам химии полупроводников, фундаментальным основам синтеза высокодисперсных материалов, химии новых функциональных материалов. Он также был организатором и руководителем межфакультетского курса МГУ «Функциональные материалы XXI века». Под его руководством было защищено 27 диссертации кандидата химических наук. Александр Михайлович был вдохновителем и консультантом двух диссертаций доктора химических наук.

А.М. Гаськов был членом Ученого совета химического факультета и членом Диссертационного совета по химическим наукам МГУ. В 2009 г. ему было присвоено звание «Заслуженный научный сотрудник Московского университета», а в 2020 г. – звание «Заслуженный деятель науки и высоких технологий Российской Федерации» от Министерства науки и высшего образования России.

Rumyantseva, M.N.; Vasiliev, R.B. Obituary for Prof. Dr. Alexander Gaskov. Sensors 2021, 21, 2913. <https://doi.org/10.3390/s21092913>



Основные тематические разделы конференции:

- 1. Нанокристаллические полупроводники и материалы на их основе**
- 2. Физико-химия поверхности**
- 3. Получение и применение новых наноматериалов**
- 4. Получение и свойства новых функциональных материалов**
- 5. Синтез и реакционная способность неорганических веществ**
- 6. Синтез и свойства координационных соединений**



ПРОГРАММА КОНФЕРЕНЦИИ

Пятница 12 ноября

| | |
|----------------------------------|---|
| 13:00 | Отъезд от здания Химического факультета |
| 15:30 – 16:30 | Регистрация, поселение, кофе, чай |
| 16:30 | Торжественное открытие конференции |
| 16:35 – 17:15 <u>Лекция 1</u> | профессор, д.х.н. Румянцева Марина Николаевна Химический факультет МГУ, кафедра неорганической химии <i>«Научная школа Александра Михайловича Гаськова»</i> |
| 17:20 – 18:00 <u>Лекция 2</u> | доцент, д.х.н. Васильев Роман Борисович Химический факультет МГУ, кафедра неорганической химии <i>«Атомно-тонкие наноструктуры халькогенидов кадмия: рост в коллоидных системах, структура и оптические свойства»</i> |
| 18:05 – 18:25 | Перерыв, кофе, чай |
| 18:30 – 19:10 <u>Лекция 3</u> | с.н.с., к.х.н. Кривецкий Валерий Владимирович Химический факультет МГУ, кафедра неорганической химии <i>«Машинное обоняние – безнадёжная концепция или дело техники?»</i> |
| 19:15 – 19:55 <u>Лекция 4</u> | доцент, к.х.н. Постников Павел Сергеевич Исследовательская Школа Химических и Биомедицинских технологий, Томский Политехнический Университет <i>«Металл-органические каркасы в химии поверхностей: от дизайна материалов к применению»</i> |
| 20:00 – 21:00 | Ужин |

Суббота 13 ноября

| | |
|----------------------------------|---|
| 9:00 – 9:45 | Завтрак |
| 10:00 – 10:40 <u>Лекция 5</u> | профессор, д.х.н. Садыков Владислав Александрович Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, зав. Лаб. Катализаторов глубокого окисления <i>«Фундаментальные основы дизайна эффективных и стабильных катализаторов трансформации природного газа и биотоплив в синтез-газ»</i> |
| 10:45 – 11:25 <u>Лекция 6</u> | к.ф.-м.н. Ефремов Дмитрий Викторович Институт физики твёрдого тела (IFW), Дрезден, Германия <i>«Топологическая эра квантовой материи»</i> |
| 11:30 – 11:50 | Перерыв, кофе, чай |
| 12:00 – 12:40 <u>Лекция 7</u> | доцент, к.х.н. Петухов Дмитрий Игоревич Химический факультет МГУ, кафедра неорганической химии <i>«Мембраны на основе двумерных материалов – прорыв или хайп?»</i> |



| | |
|----------------------------------|---|
| 12:45 – 13:25 <u>Лекция 8</u> | доцент, к.х.н. Марикуца Артем Валерьевич Химический факультет МГУ, кафедра неорганической химии <i>«Активные центры и газовая чувствительность нанокристаллических полупроводниковых оксидов»</i> |
| 13:30 – 14:15 | Обед |
| 14:30 – 15:10 <u>Лекция 9</u> | профессор, чл.-корр. РАН, д.х.н. Гудилин Евгений Алексеевич Факультет наук о материалах МГУ, зав. лаб. наноматериалов; Химический факультет МГУ, кафедра неорганической химии <i>«Химическая магия серебра»</i> |
| 15:30 – 19:00 | Стеновая сессия работ молодых ученых. Секции I – IV |
| 19:30 – 21:30 | Товарищеский ужин |

Воскресенье 14 ноября

| | |
|-----------------------------------|---|
| 9:00 – 9:45 | Завтрак |
| 9:50 – 10:30 <u>Лекция 10</u> | в.н.с., д.х.н. Яшина Лада Валерьевна Химический факультет МГУ, кафедра неорганической химии <i>«Фотоэмиссионные методы зондирования электронного строения, состава и структуры поверхностей»</i> |
| 10:35 – 11:15 <u>Лекция 11</u> | профессор, д.х.н. Приходченко Петр Валерьевич ИОНХ РАН, зав. лаб. пероксидных соединений и материалов на их основе <i>«Пероксидный метод получения функциональных материалов»</i> |
| 11:20 – 11:40 | Перерыв, кофе, чай |
| 11:45 – 12:25 <u>Лекция 12</u> | в.н.с., к.х.н. Напольский Кирилл Сергеевич Химический факультет МГУ, кафедра неорганической химии <i>«Создание миниатюрных термокatalитических датчиков горючих газов»</i> |
| 12:30 – 13:30 | Доклады победителей, закрытие конференции |
| 13:35 – 14:20 | Обед |
| 15:00 | Отъезд участников из Дома отдыха |

ИНФОРМАЦИЯ О ЛЕКТОРАХ



Васильев Роман Борисович

<https://istina.msu.ru/profile/romvasiliev/>

Кандидат химических наук, доцент кафедры наноматериалов факультета наук о материалах и кафедры неорганической химии химического факультета МГУ

Научные интересы: наноматериалы, двумерные полупроводники, квантовые точки, коллоидный синтез.

Публикации: 4 патента, более 140 статей.

Наиболее значимые публикации:

1. B.M. Saidzhonov, V.B. Zaytsev, A.A. Eliseev, A.Y. Grishko, R.B. Vasiliev. Highly luminescent gradient alloy CdSe_{1-x}S_x nanoplatelets with reduced reabsorption for white-light generation // *ACS Photonics*, **2020**, 7(11), 3188. 10.1021/acsp Photonics.0c01246.
2. D.A. Kurtina, A.V. Garshev, I.S. Vasil'eva, V.V. Shubin, A.M. Gaskov, R.B. Vasiliev. Atomically-thin population of colloidal CdSe nanoplatelets: growth of rolled-up nanosheets and strong circular dichroism induced by ligand exchange // *Chem. Mater.* **2019**, 31 (23), 9652. 10.1021/acs.chemmater.9b02927.
3. D.I. Petukhov, I.S. Sadilov, R.B. Vasiliev, L.D. Kozina, A.A. Eliseev, Labyrinthine transport of hydrocarbons through the grafted laminar CdTe nanosheet membranes // *J. Mater. Chem. A*. **2019**, 7, 21684. 10.1039/C9TA07370A.
4. R.B. Vasiliev, E.P. Lazareva, D.A. Karlova, A.V. Garshev, Y. Yao, T. Kuroda, A.M. Gaskov, K. Sakoda. Spontaneous folding of CdTe nanosheets induced by ligand exchange // *Chem. Mater.* **2018**, 30 (5), pp 1710. 10.1021/acs.chemmater.7b05324.
5. R.B. Vasiliev, A.I. Lebedev, E.P. Lazareva, N.N. Shlenskaya, V.B. Zaytsev, A.G. Vitukhnovsky, Y. Yao, K. Sakoda. High-energy exciton transitions in quasi-two-dimensional cadmium chalcogenide nanoplatelets // *Phys. Rev. B*, **2017**, 95, 165414 (1-7). 10.1103/PhysRevB.95.165414.



Гудилин Евгений Алексеевич

<https://istina.msu.ru/profile/goodilin>

Член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии химического факультета МГУ, зам. декана ФНМ МГУ

Научные интересы: наноматериалы, плазмоника, фотовольтаика.

Публикации: 363 статьи, 9 книг, 30 патентов.

Наиболее значимые публикации:

1. O.E. Eremina, E.A. Sergeeva, M.V. Ferree, T.N. Shekhovtsova, E.A. Goodilin, I.A. Veselova. *Dual-Purpose SERS Sensor for Selective Determination of Polycyclic Aromatic Compounds via Electron Donor–Acceptor Traps*// *ACS Sens.* 2021, 6, 3, 1057–1066.
2. E.I. Marchenko, V.V. Korolev, A. Mitrofanov, S.A. Fateev, E.A. Goodilin, A.B. Tarasov. *Layer Shift Factor in Layered Hybrid Perovskites: Univocal Quantitative Descriptor of Composition–Structure–Property Relationships* // *Chem. Mater.* 2021, 33, 4, 1213–1217.
3. C. Zhou, A.B. Tarasov, E.A. Goodilin, P.Chen, H. Wang, Q. Chen. *Recent strategies to improve moisture stability in metal halide perovskites materials and devices* // *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 65, 219–235.
4. A.Y. Grishko, A.A. Eliseev, E.A. Goodilin, A.B. Tarasov. *Measure is Treasure: Proper Iodine Vapor Treatment as a New Method of Morphology Improvement of Lead-Halide Perovskite Films* // *Chem. Mater.* 2020, 32, 21, 9140–9146.
5. Goodilin E. A., Paul W., Yury G. *Nanotechnology facets of the periodic table of elements* // *ACS Nano.* 2019, 13, 10, 10879–10886.



Ефремов Дмитрий Викторович

Кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Института твердого тела и науки о материалах (г. Дрезден, Германия)

Научные интересы: магнитные материалы, сверхпроводимость, материалы с нетривиальной топологией

Публикации: более 90 статей.

Наиболее значимые публикации:

1. Magnetism, superconductivity, and pairing symmetry in iron-based superconductors, AV Chubukov, DV Efremov, I Eremin, Physical Review B 78, 134512 (2008)
2. Bond-versus site-centred ordering and possible ferroelectricity in manganites, DV Efremov, J Van Den Brink, DI Khomskii, Nature materials 3, 853-856 (2004)
3. Orbital-driven nematicity in FeSe, SH Baek, DV Efremov, JM Ok, JS Kim, J Van Den Brink, B Büchner, Nature materials 14, 210-214 (2016)
4. TaIrTe₄: A ternary type-II Weyl semimetal, K Koepernik, D Kasinathan, DV Efremov, S Khim, S Borisenko, B Büchner, ...Physical Review B 93, 201101 (2011)
5. Disorder-induced transition between and states in two-band superconductors, DV Efremov, MM Korshunov, OV Dolgov, AA Golubov, PJ Hirschfeld, Physical Review B 84 (18), 180512



Кривецкий Валерий Владимирович

<http://istina.msu.ru/profile/vkrivetsky/>

*кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры
неорганической химии химического факультета МГУ*

Научные интересы: оксидные материалы, ультрадисперсные системы, полупроводники, газовая сенсорика, обработка данных, машинное обучение.

Публикации: 1 монография, 2 патента, более 30 статей.

Наиболее значимые публикации:

1. V.V. Krivetskiy, M.N. Rumyantseva, A.M. Gaskov. Chemical modification of nanocrystalline tin dioxide for selective gas sensors // Russian Chemical Reviews, 2013, 82(10) 917–941

2. V. Krivetskiy, A. Ponzoni, E. Comini, S. Badalzan, M. Rumyantseva, A. Gaskov. Selectivity modification of SnO₂-Based materials for gas sensor arrays // Electroanalysis, 2010, 22(23), 2809–2816

3. V. Krivetskiy, A. Efitorov, A. Arkhipenko, S. Vladimirova, S. Dolenko, M. Rumyantseva, A. Gaskov. Selective detection of individual gases and CO/H₂ mixture at low concentrations in air by single semiconductor metal oxide sensors working in dynamic temperature mode // Sensors and Actuators, B: Chemical, 2018, 254, 502–513

4. V. Krivetskiy, K. Zamanskiy, A. Belyukov, A. Asachenko, M. Topchiy, M. Nechaev, A. Garshev, A. Krotova, D. Filatova, K. Maslakov, M. Rumyantseva, A. Gaskov // Effect of AuPd bimetal sensitization on gas sensing performance of nanocrystalline SnO₂ obtained by single step flame spray pyrolysis // Nanomaterials, 2019, 9(5), 728

5. V.V. Krivetskiy, M.D. Andreev, A.O. Efitorov, A.M. Gaskov, Statistical shape analysis pre-processing of temperature modulated metal oxide gas sensor response for machine learning improved selectivity of gases detection in real atmospheric conditions // Sensors and Actuators, B: Chemical, 2021, 329, 129187



Марикуца Артем Валерьевич

<https://istina.msu.ru/profile/artem.marikutsa/>

кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии
химического факультета МГУ

Научные интересы: полупроводниковые оксиды, газовые сенсоры, нанокристаллические материалы, химия поверхности, гетерогенный катализ

Публикации: 2 главы в книгах, более 50 статей

Наиболее значимые публикации:

1. Artem Marikutsa, Marina Rumyantseva, Elizaveta A. Konstantinova, Alexander Gaskov. *The Key Role of Active Sites in the Development of Selective Metal Oxide Sensor Materials // Sensors. 21 (2021) 2554.*

2. Alexander Gaskov, Marina Rumyantseva, Artem Marikutsa. *Tin oxide nanomaterials: Active centers and gas sensor properties // In: Metal Oxides, Tin Oxide Materials (Ed. M.O. Orlandi). Oxford: Elsevier (2020) 163.*

3. Марикуца А.В., Воробьева Н.А., Румянцева М.Н., Гаськов А.М. *Активные центры на поверхности нанокристаллических полупроводниковых оксидов ZnO, SnO₂ и газовая чувствительность // Изв. АН. Сер. хим. 10 (2017) 1728.*

4. Artem V. Marikutsa, Marina N. Rumyantseva, Elizaveta A. Konstantinova, Tatyana B. Shatalova, Alexander M. Gaskov. *Active Sites on Nanocrystalline Tin Dioxide Surface: Effect of Palladium and Ruthenium Oxides Clusters // J. Phys. Chem. C 118 (2014) 21541.*

5. Artem Marikutsa, Lili Yang, Alexey N. Kuznetsov, Marina Rumyantseva, Alexander Gaskov. *Effect of W–O bonding on gas sensitivity of nanocrystalline Bi₂WO₆ and WO₃ // J. Alloys Comps. 856 (2021) 158159.*



Напольский Кирилл Сергеевич

<https://istina.msu.ru/profile/NapolskiiKS/>

Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник кафедры неорганической химии химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова, руководитель группы электрохимического наноструктурирования (<https://eng.fnm.msu.ru>)

Научные интересы: электрохимические методы синтеза и анализа современных материалов, пространственно-упорядоченные наноструктуры, малоугловое рассеяние рентгеновского излучения и нейтронов; пористые плёнки анодных оксидов вентильных металлов, фотонные кристаллы, анизотропные наноструктуры, нано-/микроэлектроника, нано-/микро электромеханические системы.

Публикации: более 100 статей и 20 патентов.

Наиболее значимые публикации:

1. I.V. Roslyakov, I.V. Kolesnik, P.V. Evdokimov, O.V. Skryabina, A.V. Garshev, S.M. Mironov, V.S. Stolyarov, A.E. Baranchikov, K.S. Napolskii. *Microhotplate catalytic sensors based on porous anodic alumina: operando study of methane response hysteresis // Sensors and Actuators B: Chemical. 330 (2021) 129307.*
2. O.V. Skryabina, S.V. Bakurskiy, A.G. Shishkin, A.A. Klimenko, K.S. Napolskii, N.V. Klenov, I.I. Soloviev, V.V. Ryazanov, A.A. Golubov, D. Roditchev, M.Yu. Kupriyanov, V.S. Stolyarov. *Environment-induced overheating phenomena in Au-nanowire based Josephson junctions // Scientific Reports. 11 (2021) 15274.*
3. S.E. Kushnir, K.S. Napolskii. *Thickness-dependent iridescence of one-dimensional photonic crystals based on anodic alumina // Materials & Design. 144 (2018) 140.*
4. I.V. Roslyakov, E.O. Gordeeva, K.S. Napolskii. *Role of Electrode Reaction Kinetics in Self-Ordering of Porous Anodic Alumina // Electrochimica Acta. 241 (2017) 362.*
5. K.S. Napolskii, I.V. Roslyakov, A.Y. Romanchuk, O.O. Kapitanova, A.S. Mankevich, V.A. Lebedev, A.A. Eliseev. *Origin of long-range orientational pore ordering in anodic films on aluminium // Journal of Materials Chemistry. 22 (2012) 11922.*



Петухов Дмитрий Игоревич

https://istina.msu.ru/profile/Dmitrii_Petukhov/

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры неорганической химии химического факультета МГУ

Научные интересы: мембранные материалы, процессы разделения, диффузия газов и жидкостей в каналах нанометрового размера, двумерные слоистые соединения.

Публикации: 3 книги, 16 патентов, 83 статьи.

Наиболее значимые публикации:

1. Petukhov D.I., Kan A.S., et.al. *MXene-based gas separation membranes with sorption type selectivity // Journal of Membrane Science 621 (2021) 118994.*

2. Chernova E.A., Petukhov D.I., et.al. *The role of oxidation level in mass-transport properties and dehumidification performance of graphene oxide membranes // Carbon. 183 (2021) 404-414.*

3. Petukhov D.I., Sadilov I.S., et.al. *Labyrinthine transport of hydrocarbons through the grafted laminar CdTe nanosheet membranes // Journal of Materials Chemistry A. 7 (2019) 21684-21692.*

4. Eliseev A.A., Poyarkov A.A. et.al. *Operando study of water vapor transport through ultra-thin graphene oxide membranes // 2D Materials. 6 (2019) 035039.*

5. Petukhov D.I., Chumakov A.P., et.al. *Spontaneous MXene monolayer assembly at the liquid–air interface // Nanoscale 11 (2019) 9980-9986*



Постников Павел Сергеевич

кандидат химических наук, доцент Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий ТПУ/исследователь Университета Химии и Технологии, г. Прага

Научные интересы: химия поверхностей, SERS-сенсоры, функциональная переработка вторичного сырья, химия гипервалентного иода, плазмонный катализ, SurMOFs.

Публикации: 12 патентов, более 130 статей (Scopus/WoS).

Наиболее значимые публикации:

1. Semyonov O., Chaemchuen S., Ivanov A., Verpoort F., Kolska Z., Syrtanov M., Svorcik V., Yusubov M. S., Lyutakov O., Guselnikova O., Postnikov P. S. Smart recycling of PET to sorbents for insecticides through in situ MOF growth // Applied Materials Today. – 2021. – Т. 22. – С. 100910.

2. Guselnikova O., Postnikov P., Kosina J., Kolska Z., Trelin A., Svorcik V., Lyutakov O. A breath of fresh air for atmospheric CO₂ utilisation: a plasmon-assisted preparation of cyclic carbonate at ambient conditions // Journal of Materials Chemistry A. – 2021. – Т. 9, № 13. – С. 8462-8469.

3. Guselnikova O., Lim H., Na J., Eguchi M., Kim H.-J., Elashnikov R., Postnikov P., Svorcik V., Semyonov O., Miliutina E., Lyutakov O., Yamauchi Y. Enantioselective SERS sensing of pseudoephedrine in blood plasma biomatrix by hierarchical mesoporous Au films coated with a homochiral MOF // Biosensors and Bioelectronics. – 2021. – Т. 180. – С. 113109.

4. Guselnikova O., Audran G., Joly J.-P., Trelin A., Tretyakov E., Švorčík V., Lyutakov O., Marque S. R. A., Postnikov P. S. Establishing plasmon contribution to chemical reactions: alkoxyamines as thermal probe // Chemical Science. – 2021. – Т. 12, № 11. – С. 4154-4161.

5. Tretyakov E. V., Zhivetyeva S. I., Petunin P. V., Gorbunov D. E., Gritsan N. P., Bagryanskaya I. Y., Bogomyakov A. S., Postnikov P. S., Kazantsev M. S., Trusova M. E., Shundrina I. K., Zaytseva E. V., Parkhomenko D. A., Bagryanskaya E. G., Ovcharenko V. I. Ferromagnetically Coupled S=1 Chains in Crystals of Verdazyl-Nitronyl Nitroxide Diradicals // Angewandte Chemie International Edition. – 2020. – Т. 59, № 46. – С. 20704-20710.



Приходченко Петр Валерьевич

<https://istina.msu.ru/profile/prihman/>

Доктор химических наук, заведующий лабораторией пероксидных соединений и материалов на их основе ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН

Научные интересы: химия материалов, неорганическая химия, координационная химия, пероксидные соединения, пероксид водорода, металл-ионные аккумуляторы.

Публикации: 2 патента, более 100 статей.

Наиболее значимые публикации:

1. Medvedev A.G., Mikhaylov A.A., Shames A.I., Ilyukhin A.B., Churakov A.V., Grishanov D.A., Mel'nik E.A., Tripol'skaya T.A., Lev O., Prihodchenko P.V. *Identification of Barium Hydroxo-Hydroperoxostannate Precursor for Low-Temperature Formation of Perovskite Barium Stannate. // Inorganic Chemistry. 59, (2020), 18358.*

2. Lakshmi V., Mikhaylov A.A., Medvedev A.G., Zhang C., Ramireddy T., Rahman M.M., Cizek P., Prihodchenko P.V., et al. Probing electrochemical reactivity in an Sb₂S₃-containing potassium-ion battery anode: observation of an increased capacity // *J. Mater. Chem. A*, 2020. Vol. 8, № 22. P. 11424–11434.

3. Mikhaylov A.A., Medvedev A.G., Grishanov D.A., Edison E., Srinivasan M., Sladkevich S., Gun J., Prihodchenko P.V., et al. *Green Synthesis of a Nanocrystalline Tin Disulfide-Reduced Graphene Oxide Anode from Ammonium Peroxostannate: a Highly Stable Sodium-Ion Battery Anode // ACS Sustain. Chem. Eng. 8 (2020). 5485.*

4. D. A. Grishanov, M. A. Navasardyan, A. G. Medvedev, O. Lev, P. V. Prihodchenko, A. V. Churakov. *Hydrogen Peroxide Insular Dodecameric and Pentameric Clusters in Peroxosolvate Structures // Angew. Chem. Int. Ed. 56, (2017), 15241.*

5. Yu D.Y.W., Prihodchenko P.V., Mason C.W., Batabyal S.K., Gun J., Sladkevich S., Medvedev A.G., Lev O. *High-capacity antimony sulphide nanoparticle-decorated graphene composite as anode for sodium-ion batteries. // Nat. Commun. 4, (2013), p. 2922.*



Румянцева Марина Николаевна

<http://istina.msu.ru/profile/RumyantsevaMN/>

*Доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии
химического факультета МГУ*

Научные интересы: полупроводниковые оксиды, синтез веществ в высокодисперсном состоянии, химия поверхности, полупроводниковые газовые сенсоры.

Публикации: 5 глав в коллективных монографиях, 7 патентов, более 200 статей.

Наиболее значимые публикации :

1. A. Gaskov, M. Rumyantseva, A. Marikutsa. *Tin oxide nanomaterials: Active centers and gas sensor properties*. In: Tin Oxide Materials Synthesis, Properties, and Applications. Ed. M. Orlandi. Chapter 7, pp. 168 – 218. Elsevier (2019).

2. V. Krivetskiy, M. Rumyantseva, A. Gaskov. *Design, synthesis and application of metal oxide based sensing elements: A chemical principles approach*. In: Metal Oxide Nanomaterials for Chemical Sensors. Eds: M.A. Carpenter, S. Mathur, A. Kolmakov. Chapter 2, pp. 69-116. Springer (2013)

3. A. Marikutsa, M. Rumyantseva, E. Konstantinova, A. Gaskov. *The key role of active sites in the development of selective metal oxide sensor materials // Sensors 21 (2021) 2554*.

4. A. Chizhov, M. Rumyantseva, A. Gaskov. *Light activation of nanocrystalline metal oxides for gas sensing: Principles, achievements, challenges // Nanomaterials 11 (2011) 892*.

5. M. Rumyantseva, A. Nasriddinov, S. Vladimirova, O. Fedorova, S. Tokarev, I. Krylov, K. Drozdov, A. Baranchikov, A. Gaskov. *Photosensitive organic-inorganic hybrid materials for room temperature gas sensor applications // Nanomaterials 8 (2018) 671*.



Садыков Владислав Александрович

https://www.researchgate.net/profile/V_Sadykov

Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник отдела гетерогенного катализа ФИЦ Институт катализа СО РАН им. Г.К. Борескова, профессор кафедр физической химии и химии твердого тела факультета естественных наук НГУ

Научные интересы: гетерогенный катализ, химия твердого тела, ионика, электрохимия, наука о поверхности, твердооксидные топливные элементы.

Публикации: 5 книг, 32 патента, более 480 статей, Хирш-фактор 31.

Наиболее значимые публикации:

1. Vladislav A. Sadykov, Serguei F. Tikhov, Lyubov A. Isupova, Heterogeneous Catalytic Redox Reactions. Fundamentals and Applications. 250p. © 2020 Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston, ISBN 978-3-11-058586-5, e-ISBN (PDF) 978-3-11-058777-7, e-ISBN (EPUB) 978-3-11-058592-62.

2. V. Sadykov, S. Pavlova, et al, Structured catalysts with mesoporous nanocomposite active components loaded on heat-conducting substrates for transformation of biogas/biofuels into syngas // Catalysis Today 379 (2021) 166–180.

3. V. Sadykov, N. Ereemeev, et al, Design and performance of asymmetric supported membranes for oxygen and hydrogen separation // Int. J. Hydrogen Energy 46 (2021) 20222-20239.

4. V. Sadykov, N. Ereemeev, et al, Detailed mechanism of ethanol transformation into syngas on catalysts based on mesoporous MgAl₂O₄ support loaded with Ru+Ni/(PrCeZrO or MnCr₂O₄) active components // Topics in Catalysis 63 (2020) 166–177

5. V. Sadykov, M. Arapova, et al, Nanocomposite catalysts for transformation of biofuels into syngas and hydrogen: fundamentals of design and performance, application in structured reactors and catalytic membrane // Catalysis, 2019, 31, 216–241



Яшина Лада Валерьевна

https://istina.msu.ru/profile/Lada_Yashina

Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник кафедры неорганической химии химического факультета МГУ

Научные интересы: полупроводники, топологические диэлектрики, поверхность, реакционная способность, фотоэлектронная спектроскопия.

Публикации: 150 статей, 3 книги.

Наиболее значимые публикации:

1. Sánchez-Barriga J., Varykhalov A., Springholz G., Steiner H., Kirchschrager R., Bauer G., Caha O., Schierle E., Weschke E., Unal A.A., Valencia S., Dunst M., Braun J., Ebert H., Minár J., Golias E., Yashina L., Ney A., Holy V., Rader O. Nonmagnetic band gap at the Dirac point of the magnetic topological insulator $(\text{Bi}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Se}_3$ *Nature Communication* 7 (2016) 10559

2. Volykhov A., Sánchez-Barriga J., Sirotina, A., Neudachina V., Frolov, A., Gerber E., Kataev E., Senkovskiy B., Khmelevsky N., Aksenenko A., Korobova N., Knop-Gericke A. Rader O., Yashina L. Rapid surface oxidation of Sb_2Te_3 as indication for a universal trend in the chemical reactivity of tetradymite topological insulators *Chemistry of Materials* 28 (2016) 8916–8923

3. Usachov D.Yu., Davydov V.Yu., Levitskii V.S., Shevelev V.O., Marchenko D., Senkovskiy B.V., Vilkov O.Yu., Rybkin A.G., Yashina L.V., Chulkov E.V., Sklyadneva I.Yu., Heid R., Bohnen K.P., Laubschat C., Vyalikh D.V. Raman Spectroscopy of Lattice-Matched Graphene on Strongly Interacting Metal Surfaces *ACS Nano* 11 (2017) 6336–6345

4. Volykhov A.A., Sánchez-Barriga J., Batuk M., Callaert C., Hadermann J., Sirotina A.P., Neudachina V.S., Belova A.I., Vladimirova N.V., Tamm M.E., Khmelevsky N.O., Escudero C., Perez Dieste V., Knop-Gericke A., Yashina L.V. Can surface reactivity of mixed crystals be predicted from their counterparts? A case study of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ topological insulators *Journal of Materials Chemistry C*, 6 (2018) 8941

5. Frolov A.S., Sánchez-Barriga J., Callaert C., Hadermann J., Fedorov A.V., Usachov D.Yu., Chaika A.N., Walls B.C., Zhussupbekov K., Shvets I.V., Muntwiler M., Amati M., Gregoratti L., Varykhalov A.Yu., Rader O., Yashina L.V. Atomic and Electronic Structure of a Multidomain GeTe Crystal *ACS Nano* 14(2020) 16576

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

СЕКЦИЯ 1. НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ И МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ



ГАЗОВАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО Ga₂O₃, ЛЕГИРОВАННОГО Nb (V)

Андреев М.Д., Кривецкий В.В.

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail andreev@inorg.chem.msu.ru*

Применение полупроводниковых газовых сенсоров требует увеличения стабильности их сенсорных характеристик. Было показано, что оксид галлия обладает сравнительно более высокой стабильностью по сравнению с наиболее исследованными материалами для газовых сенсоров: SnO₂, WO₃, ZnO [1].

Недостатком оксида галлия в сенсорном применении является высокое электрическое сопротивление материала. Для увеличения проводимости в данной работе проводили легирование Ga₂O₃ электронодонорной примесью — катионом Nb(V). Катион Nb(V) имеет схожий с катионом Ga(III) ионный радиус в тетраэдрическом и октаэдрическом окружении и способен создавать дефекты замещения Nb_{Ga} в решётке β-Ga₂O₃ с формированием дополнительных носителей заряда [2].

Таблица 1. Размер области когерентного рассеяния и удельной площади поверхности для исследованных образцов

| T, °C | ОКР, нм | | | | S _a , м ² /г | | | |
|-------|-----------|----|----|----|------------------------------------|-----|-----|-----|
| | Nb, мол.% | | | | Nb, мол.% | | | |
| | 0 | 1 | 2 | 4 | 0 | 1 | 2 | 4 |
| 0 | 6 | 6 | 6 | 6 | 97 | 111 | 92 | 109 |
| 500 | 6 | 6 | 6 | 6 | 104 | 127 | 102 | 103 |
| 700 | 7 | 7 | 7 | 6 | 93 | 98 | 95 | 88 |
| 800 | 9 | 8 | 7 | 7 | 63 | 73 | 65 | 67 |
| 900 | 12 | 11 | 10 | 11 | 24 | 49 | 41 | 34 |
| 1000 | 15 | 19 | - | - | 11 | 0.4 | - | - |

данных РФА) и удельной площади поверхности, определенной методом низкотемпературной адсорбции азота по модели БЭТ, для исследованных образцов представлена в таблице 1.

В работе методом распылительного пиролиза в пламени получали серию образцов Ga₂O₃_Nb_x_y, где x — расчетная мольная доля катиона Nb(V) по отношению к сумме катионов, y — температура постсинтетической обработки в трубчатой печи в токе сухого воздуха (300 мл/мин) в течение суток.

Методом РФА показано, что все полученные образцы содержат фазу β-Ga₂O₃, при этом образцы с концентрацией Nb более 2 мол.% и температурой отжига более 900°C содержат также фазу GaNbO₄. Размер кристаллического зерна (из

Согласно исследованиям методом РФЭС при увеличении температуры отжига концентрация ионов ниобия на поверхности растет, что связано с формированием фазы GaNbO_4 . Эти сведения подтверждаются данными полученными методом РФЛА и методом комбинационного рассеяния. Метод РФЭС также показывает, что при легировании образцов происходит переход $\text{Ga(III)} \rightarrow \text{Ga(I)}$, который компенсирует зарядовое неравенство вызванное легированием (рис.1). Увеличение содержания ниобия в образцах приводит к уменьшению наблюдаемой ширины запрещенной зоны, а увеличение температуры отжига – к ее увеличению.

Наибольшим сенсорным откликом по отношению к газам восстановителям в низких концентрациях (H_2 20 ppm, ацетон 20 ppm, метанол 20 ppm) обладают

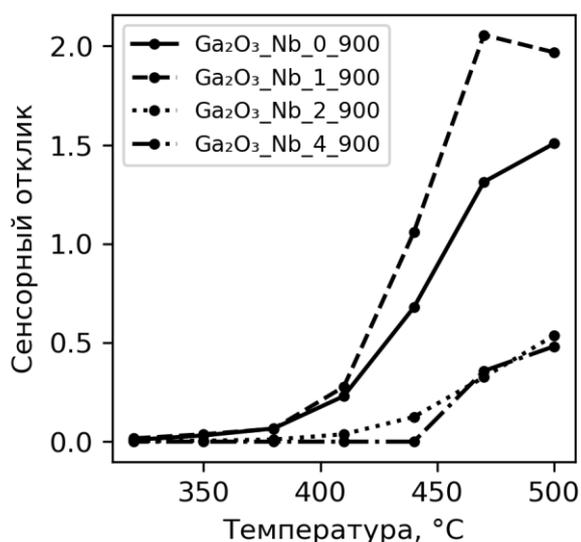


Рис. 1. Зависимость сенсорного отклика по отношению к H_2 (20 ppm) серии $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Nb}_x\text{-900}$

температурой отжига обладают образцы с наибольшей удельной площадью поверхности в серии.

По итогам данной работы, ключевым фактором, определяющим сенсорные свойства Ga_2O_3 является величина удельной площади поверхности материала. Показано, что легирование Ga_2O_3 катионом Nb(V) не позволяет увеличить проводимость оксида галлия, поскольку вследствие легирования происходит переход $\text{Ga(III)} \rightarrow \text{Ga(I)}$ и увеличения концентрации свободных носителей заряда не происходит.

- [1] M. Fleischer and H. Meixner, "A selective CH_4 sensor using semiconducting Ga_2O_3 thin films based on temperature switching of multigas reactions," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 25, no. 1–3, pp. 544–547, Apr. 1995, doi: 10.1016/0925-4005(95)85118-6.
- [2] R. P. Shi, X. D. Huang, J. K. O. Sin, and P. T. Lai, "Nb-doped Ga_2O_3 as charge-trapping layer for nonvolatile memory applications," *Microelectron. Reliab.*, vol. 65, pp. 64–68, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.microrel.2016.07.148.



СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО SnO₂, МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА И ОРГАНИЧЕСКИМИ КОМПЛЕКСАМИ СЕРЕБРА ДЛЯ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

Гончаров Т.А.^{*}, Насриддинов А.Ф.^{*}, Токарев С.Д.^{**}, Федорова О.А.^{**},
Румянцева М.Н.^{***}

^{}Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия*

*^{**}Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН ,
119334, Москва, Россия*

*^{***}Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия*

Газовые сенсоры применяются для обнаружения токсичных и взрывоопасных газов в следовых концентрациях. Полупроводниковый газовый сенсор резистивного типа – электронный прибор, предназначенный для измерения состава окружающей атмосферы и концентрации различных газов в воздухе. В качестве чувствительного материала используются широкозонные полупроводниковые оксиды n-типа проводимости: SnO₂, ZnO, WO₃, In₂O₃ и другие. В процессе взаимодействия газов с оксидами металлов (адсорбция, химическая реакция, перенос заряда) изменяется электрическое сопротивление сенсора. Это изменение преобразуется в электрический сигнал, который затем считывается и обрабатывается. С одной стороны, газовые сенсоры – компактные и простые устройства, что является предпосылкой для их интегрирования в современные информационные системы, но с другой стороны им характерен ряд недостатков, таких как низкая стабильность и селективность.

Для ускорения процессов, протекающих на поверхности чувствительного слоя и для увеличения чувствительности сенсоров, необходим термический нагрев. Рабочая температура сенсоров составляет 150°C – 500°C. Данный диапазон температур требует существенных затрат энергии и уменьшает срок службы сенсора вследствие деградации чувствительного материала. Для снижения рабочей температуры и увеличения чувствительности полупроводниковых оксидов используют различные модификаторы и катализаторы. Одним из таких перспективных модификаторов может служить металлорганический комплекс, преимущество которого заключается в обратимой специфической реакции с анализируемыми газами за счет селективного взаимодействия газа-аналита с центральным катионом и внутримолекулярного взаимодействия в лиганде.

В настоящей работе в качестве материала для газового сенсора был использован SnO₂, который был синтезирован методом осаждения из раствора с последующей термической обработкой. Согласно данным рентгенофазового анализа

полученный SnO_2 является однофазным и отвечает фазе с тетрагональной структурой касситерита. В качестве сенсibilizаторов использованы органические комплексы Ag(I) (рис. 1) и наночастицы Ag , проявляющие специфическое взаимодействие с H_2S . Методом термического анализа установлено, что композиты на основе нанокристаллического SnO_2 и органических соединений являются устойчивыми к разложению до $180 - 200^\circ\text{C}$, что позволяет их использовать в качестве чувствительных элементов для газовых сенсоров.

Сенсорные свойства образцов чистого и модифицированного SnO_2 были исследованы по отношению к H_2S (0.12 - 2 ppm) и другим газам-восстановителям H_2 , NH_3 , CO (5-20 ppm) в диапазоне температур $25^\circ\text{C} - 150^\circ\text{C}$. Установлено, что в случае H_2S модификация приводит к увеличению величины сенсорного сигнала, а также к смещению рабочей температуры в низкотемпературную область. Это связано с селективным и обратимым взаимодействием сероводорода с серебром. Более того, модифицированные композиты способны детектировать сероводород в диапазоне концентраций sub-ppm даже при комнатной температуре.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант 19-19-00357.

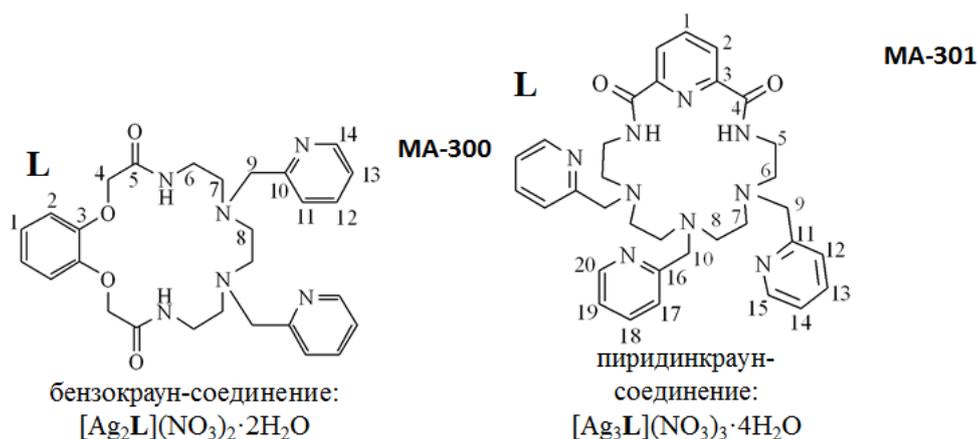


Рис. 1. Структура органических комплексов Ag(I)



OLED С ДВОЙНОЙ ЭМИССИЕЙ НА ОСНОВЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ЕВРОПИЯ И ИТТЕРБИЯ ДЛЯ ОКСИМЕТРИИ

Корников А.И.^{*}, Козлов М.И.^{**}

^{*} Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail andrey.kornikov@mail.ru

^{**} Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия

Координационные соединения (КС) лантанидов являются перспективными материалами для эмиссионных слоёв органических светоизлучающих диодов (OLED), так как ионы лантанидов, благодаря особому электронному строению, обладают рядом уникальных оптических свойств. Одним из применений OLED устройств является оксиметрия – неинвазивный спектрофотометрический метод определения степени насыщения крови кислородом. Однако оксиметрия требует создания OLED, обладающих люминесценцией как в видимом, так и в ближнем ИК диапазонах. Ионы европия и иттербия обладают узкими полосами люминесценции с идеальными для оксиметрии длинами волн, однако оксиметры на их основе до сих пор не были получены. Кроме того, использование биметаллических, а не индивидуальных монометаллических КС, позволит упростить структуру оксиметра и создать устройство с одним светодиодом вместо двух. Поэтому целью данной работы стало изучение люминесцентных свойств биметаллических комплексов европия и иттербия и создание OLED на их основе.

В качестве нейтрального лиганда был выбран батофенантролин (BPhen), способный сенсibilизировать люминесценцию Eu^{3+} и обеспечить высокую электронную подвижность [1]. В качестве анионного лиганда был выбран дибензоилметанат-анион (dbm^-) (Рис. 1), КС европия с которым обладают эффективной люминесценцией, в том числе в OLED. Таким образом, объектами исследования стали разнолигандные комплексы $\text{Eu}_x\text{Yb}_{1-x}(\text{dbm})_3\text{BPhen}$, а также $\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}(\text{dbm})_3\text{Bphen}$ и $\text{La}_x\text{Yb}_{1-x}(\text{dbm})_3\text{BPhen}$ ($x = 0; 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 1$). Целью данной работы также стало исследование возможности сенсibilизации люминесценции иттербия за счёт иона европия в биметаллических КС.

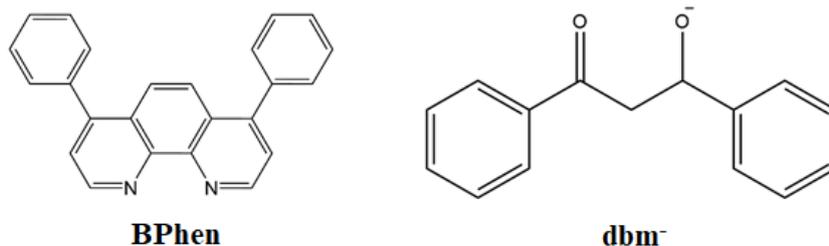


Рис. 1. Структурные формулы лигандов

Состав полученных КС был определён методами ТГА, ИК-спектроскопии, ЯМР-спектроскопии и рентгеноспектрального микроанализа. Квантовые выходы фотолюминесценции иттербия и европия в полученных индивидуальных КС достигли 1,2% и 65% соответственно, что является одними из самых высоких значений для КС этих ионов. Уменьшение наблюдаемых времен жизни европия при увеличении доли иттербия говорит о наличии переноса энергии с иона европия на ион иттербия в полученных КС. Полученные КС $\text{Eu}_x\text{Yb}_{1-x}(\text{dbm})_3\text{BPhen}$ ($x = 0; 0,01; 0,05; 0,1; 1$) были протестированы в OLED, которые продемонстрировали интенсивную электролюминесценцию и в видимой, и в ближней ИК-области, а также высокие значения яркости и энергоэффективности (Рис. 2). Энергоэффективность КС $\text{Eu}_{0,05}\text{Yb}_{0,95}(\text{dbm})_3\text{BPhen}$, достигла 147 мкВт/Вт, что является одним из самых высоких значений для OLED на основе иттербия, превосходя энергоэффективность OLED с монометаллическим КС. Таким образом, КС $\text{Eu}_{0,05}\text{Yb}_{0,95}(\text{dbm})_3\text{BPhen}$ является перспективным соединением для применений в оксиметрии.

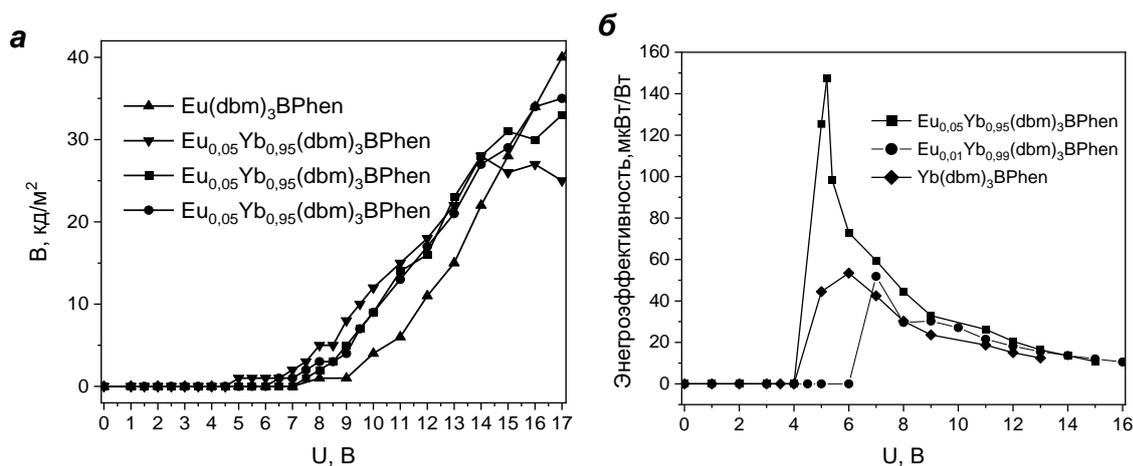


Рис. 2. а) Яркость и б) энергоэффективность OLED с гетероструктурой ИТО/PEDOT:PSS/poly-TPD/ $\text{Eu}_x\text{Yb}_{1-x}(\text{dbm})_3(\text{BPhen})$:CBP/TPBi/LiF/Al

[1] Kozlov M.I. et al. On the development of a new approach to the design of lanthanide-based materials for solution-processed OLEDs // Dalton Trans., 2019, 48(46), 17298–17309.



ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДНЫХ ВАКАНСИЙ НА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА

Кочнев Н.Д., Колоколов Д.С., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г.,
Вознесенский М.А., Осмоловская О.М.

СПбГУ, Институт Химии
198504, Университетский пр. д. 26, Санкт-Петербург, Россия,
e-mail Nick_Kochnev@mail.ru

В настоящее время методы визуализации биологических объектов играют чрезвычайно важную роль в области здравоохранения. Диагностика и профилактика различных опухолевых заболеваний, должна производиться максимально неинвазивно, поэтому актуальным является создание и улучшение методов визуализации. Использование люминесцентных меток позволяет не только определять биологические объекты по их люминесценции, но и изучать протекающие процессы, что позволяет изучать динамику заболевания.

Люминесцентные метки разрабатываются на основе нескольких видов материалов, например, органических соединений и квантовых точек. Каждый из перечисленных видов не лишен недостатков. Для органических соединений это довольно низкая стабильность (выведение красителя из клетки), возможность переноса красителя в окружающие клетки, низкая яркость, а также гидрофобность, а для квантовых точек – довольно сложный подход к синтезу и высокая токсичность. В качестве альтернативы этим материалам выступают оксидные полупроводниковые системы, в которых люминесцентные свойства возникают за счет допирования элементами-люминофорами. Но за последние пять лет, активно изучается новый подход, позволяющий вызывать люминесценцию в оксидных материалах за счет различных дефектов. Данный метод может позволить упростить и удешевить процесс получения люминесцирующих оксидных материалов.

По сравнению с другими полупроводниковыми оксидами особенно выделяется оксид цинка. Он является прямозонным полупроводником n-типа и обладает сильной собственной фотолюминесценцией, которую связывают с наличием кислородных вакансий. Кроме этого, он обладает хорошей термической и химической устойчивостью, биосовместимостью и малой токсичностью, поэтому может выступать как потенциальный материал для люминесцентных меток. Исходя из вышесказанного, следует ожидать возможности контролирования физико-химические свойства получаемых материалов путем регулирования числа дефектов в структуре оксида цинка, а именно кислородных вакансий. Но, несмотря на большое количество работ и высокую актуальность, данное явление до сих пор остается малоизученным и требует проведения дальнейших исследований.



Цель данной работы заключается в изучении влияния кислородных вакансий на люминесцентные свойства наночастиц оксида цинка. Для этого было выбрано два метода получения объектов исследования – химическое осаждение и гидротермальный синтез. Для всех полученных образцов проведена характеристика с помощью рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), инфракрасной спектроскопии (ИКС), измерена удельная поверхность методом БЭТ. Исследование кислородных вакансий выполнялось по стандартной методике методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) путем расщепления пика $O1s$. Кроме того, были получены спектры поглощения для расчета значений ширины запрещенной зоны полученных частиц.

Исследовано влияние различных факторов (концентрации и природы исходных реагентов, температуры и pH) на процесс образования частиц, установлены их оптимальные значения с точки зрения высокого выхода и фазового состава продуктов. Увеличение температуры синтеза ожидаемо приводит к получению более высококристаллического продукта, размер кристаллитов в полученных образцах увеличивается от 24 до 87 нм. В случае метода осаждения наблюдается рост значения удельной поверхности при увеличении концентрации исходных реагентов и pH реакционной среды, в случае ГТС остается практически постоянной. Установлено, что наибольшее количество кислородных вакансий отвечает образцам, полученным при комнатной температуре; увеличение концентрации исходных реагентов и температуры синтеза приводит к уменьшению данного параметра.

На спектрах фотолюминесценции для суспензий полученных наночастиц наблюдается 2 основные линии эмиссии с положениями 389 и 554 нм (возбуждение 340 и 360 нм, соответственно). Согласно литературным данным, линия эмиссии с положением 389 нм отвечает межзонному переходу в оксиде цинка, в то время как линия с положением 554 нм соответствует дополнительному уровню в зонной структуре. Возникновение этого уровня может объясняться наличием кислородных вакансий в получаемых образцах, с целью подтверждения данной гипотезы в настоящее время ведутся квантово-химические расчеты. Изучение спектров фотолюминесценции прессованных образцов показало наличие широкого пика с максимумом 577 нм (возбуждение при 365 нм). Интенсивность этого пика сначала возрастает с увеличением количества вакансий в образцах, а затем уменьшается, что может быть объяснено тушением люминесценции.

Таким образом, нами показано, что фотолюминесцентные характеристики оксида цинка действительно определяются количеством кислородных вакансий.

Научные исследования проводились на оборудовании Научного парка СПбГУ (РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Физические методы исследования поверхности», междисциплинарный РЦ по направлению «Нанотехнологии»).



ГАЗОВАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ TiO_2 , ЛЕГИРОВАННОГО Nb(V)

Куранов Д.Ю., Кривецкий В.В.

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail kuranov.mitya@mail.ru*

Сенсорные свойства TiO_2 недостаточно емко описаны в научной литературе в связи с его высоким сопротивлением и низкими откликами на газы, однако материалы на его основе перспективны с точки зрения стабильности. В данной работе проведен синтез нанокристаллического TiO_2 , легированного Nb(V) , с целью уменьшения электрического сопротивления методом распылительного пиролиза в пламени. Полученные образцы исследованы методами РФА, РФЛА, РФЭС, спектроскопии диффузного отражения, ТПВ- H_2 и БЭТ и использовались для создания газовых сенсоров (табл. 1).

Табл. 1. Характеристики материалов.

| $\chi_{\text{номин.}}$ (Nb), % | $\chi_{\text{реал.}}$ (Nb), % | Фазовый состав (анатаз/рутил), % | d_{XRD} , нм | a=b, Å | c, Å | $S_{\text{уд.}}$ $\text{м}^2/\text{г}$ |
|-----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|-----------------------|---------------|---------------|---|
| 0 | 0 | 87.4 / 12.6 | 21.3 / 25.0 | 3.7741/4.5810 | 9.4888/2.9495 | 34.2 |
| 1 | 1.37 | 89.7 / 10.3 | 21.2 / 26.3 | 3.7745/4.5829 | 9.4985/2.9510 | 40.8 |
| 2 | 2.38 | 92.3 / 7.7 | 20.9 / 27.7 | 3.7776/4.5884 | 9.5388/2.9540 | 49.2 |
| 4 | 4.72 | 92.7 / 7.3 | 21.3 / 27.0 | 3.7808/4.5929 | 9.5414/2.9545 | 65.8 |

Анализ дифракционных картин порошковых образцов показал наличие только фаз анатаза и рутила TiO_2 . Легирование ниобием стабилизирует фазу анатаза, способствует увеличению площади поверхности и сопровождается увеличением параметров элементарной ячейки фаз TiO_2 , поскольку $\text{Nb}_{\text{VI}}^{5+}$ имеет больший ионный радиус, чем $\text{Ti}_{\text{VI}}^{4+}$. Исследование поверхности и зарядового состояния элементов подтвердило наличие Ti^{4+} и Nb^{5+} .

В ходе сенсорных испытаний материалы демонстрировали n-тип проводимости. Максимальный сигнал регистрировался при детектировании ацетона, сероводорода и метанола (рис. 1), легирование способствовало его повышению за счет увеличения концентрации носителей заряда, а детектирование сигнала чистого TiO_2 оказалось затруднительным в связи с его высоким сопротивлением.

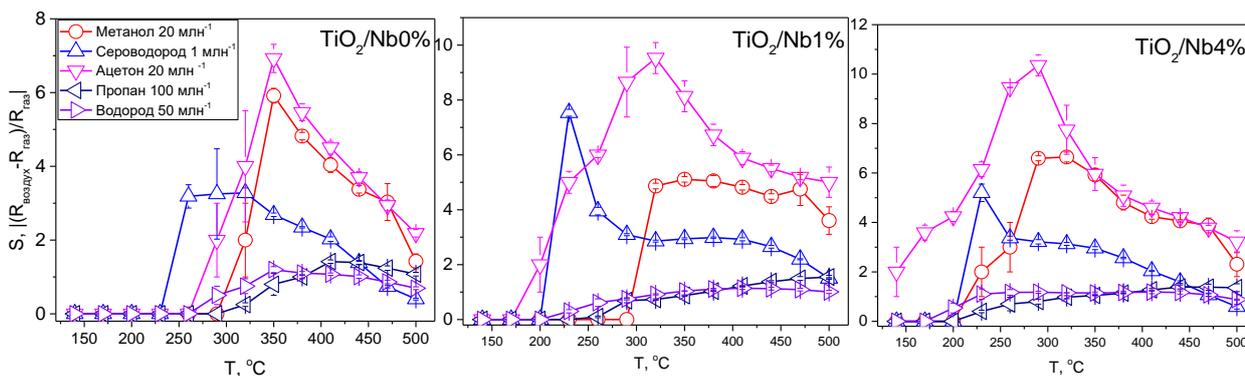


Рис. 1. Сенсорный отклик материалов на газы-загрязнители.

При длительной эксплуатации сенсоров наблюдается увеличение сопротивления материалов и уменьшение сенсорного сигнала, что является следствием укрупнения зерна и формирования агломератов. Прослеживается закономерность увеличения стабильности материалов, легированных ниобием; $\text{TiO}_2/\text{Nb}4\%$ демонстрирует идентичное электрическое сопротивление при продувке чистым воздухом в диапазоне рабочих температур в период эксплуатации.

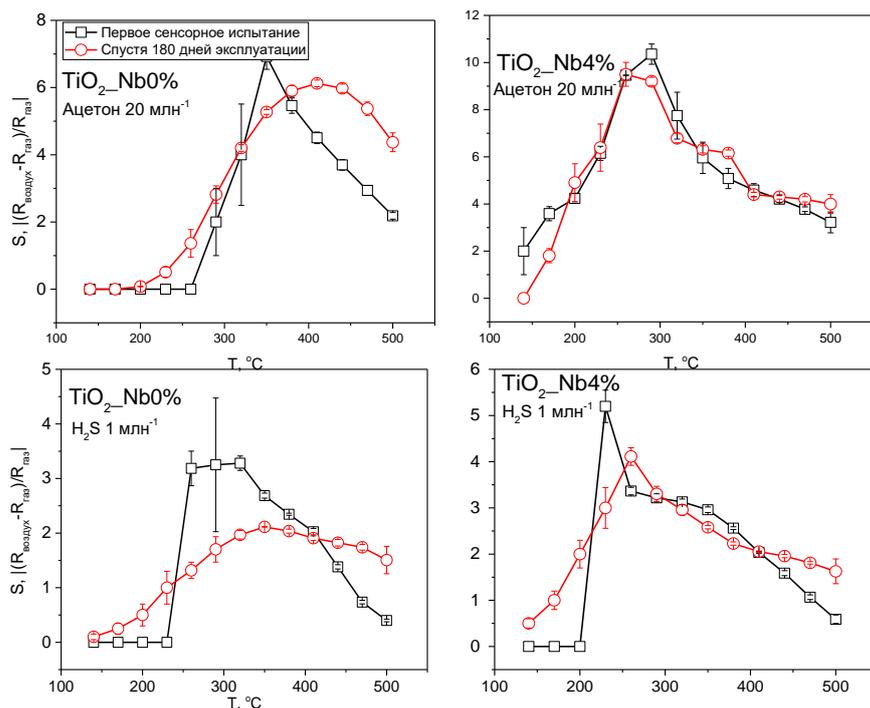


Рис. 2. Изменение сигнала на ацетон и сероводород в ходе длительной эксплуатации сенсоров.

В работе показано, что легирование ниобием перспективно с точки зрения улучшения и стабилизации характеристик TiO_2 .



ФОТОАКТИВИРУЕМЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ОКСИДОВ

Кутуков П.С.*, Румянцева М.Н.* , Чижов А.С.*

** Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail pavel.kutukov@chemistry.msu.ru*

Оксиды цинка, олова и индия являются широкозонными полупроводниками n-типа, которые нашли широкое применение в области газовых сенсоров. Серьёзным недостатком этих материалов является необходимость нагрева чувствительного слоя до 200-500°C (термическая активация). Одним из альтернативных способов активации сенсоров является фотонная активация. Данная работа посвящена исследованию процессов, происходящих на поверхности вышеуказанных оксидов при УФ облучении, методами *in-situ* масс-спектрометрии с изотопным обменом и *in-situ* ИК спектроскопии диффузионного отражения (DRIFTS). Рассмотрены процессы взаимодействия с кислородом (~10ppm в гелии) и диоксидом азота (~100ppm в гелии).

Для проведения *in situ* масс-спектрометрических измерений была изготовлена проточная ячейка, работающая в режиме реактора идеального смешения, позволяющая пропускать над нагретыми до заданной температуры твёрдыми образцами потоки различных газов (номинальная скорость потока 15 мл/мин) и производить одновременное УФ облучение образца. Конструкция ячейки выполнена из фторопласта-4 и кварцевого стекла, чтобы свести к минимуму взаимодействия газовой среды с ней. После прохождения ячейки, газовый поток отбирается в капилляр масс-спектрометра MS7-200, выполненный из РЕЕК, температура которого поддерживается в пределах 40-70°C для снижения адсорбции на его стенках. Мёртвое время системы составляет около 4 секунд, объём реактора – 15 мл.

Нанокристаллические образцы оксидов цинка, индия и олова были синтезированы осаждением из растворов соответствующих солей с последующим отжигом на воздухе. С целью получения образцов с сопоставимым размером кристаллитов (10-15 нм) для ZnO была выбрана температура отжига 300°C, а для In₂O₃ и SnO₂ – 500°C.

Установлено, что на поверхности оксидов цинка и индия при УФ облучении с длиной волны 360 нм в диапазоне температур 30-150°C происходит обмен кислорода между газовой фазой и поверхностью оксида, о чем свидетельствует рост сигнала $m/z = 34$ (рис. 1). Кроме того, в указанных условиях на поверхности оксида цинка наблюдается фотоадсорбция кислорода, которая выражается уменьшением сигнала $m/z = 32$ в атмосфере, не содержащей изотоп ¹⁸O. На поверхности оксида олова в выбранном диапазоне температур ни фотоадсорбция, ни изотопный обмен кислорода не наблюдаются.

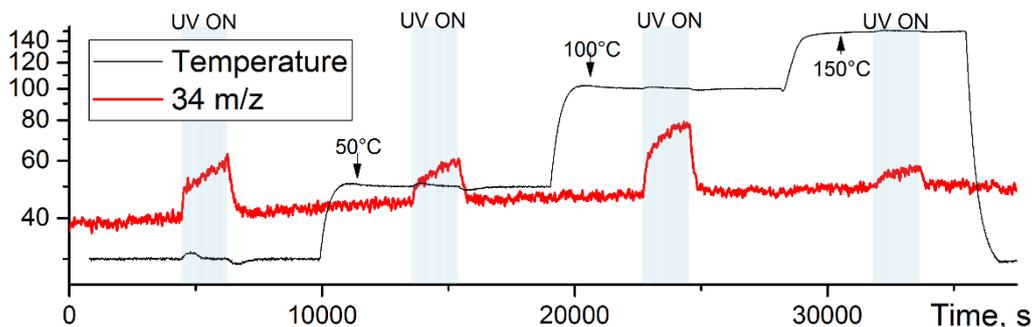


Рисунок 1. ZnO в атмосфере $^{18}\text{O}_2$ (~10ppm).

Уменьшение длины волны УФ излучения до 270 нм не приводит к появлению изотопного обмена или фотоадсорбции кислорода на SnO_2 , более того, на ZnO при длине волны 270 нм перестаёт наблюдаться как фотоадсорбция кислорода, так и его изотопный обмен.

Скорость изотопного обмена кислорода на поверхности ZnO и In_2O_3 многократно увеличивается (рис. 2) после закалки образца от 150°C в атмосфере $^{18}\text{O}_2$ (~10ppm).

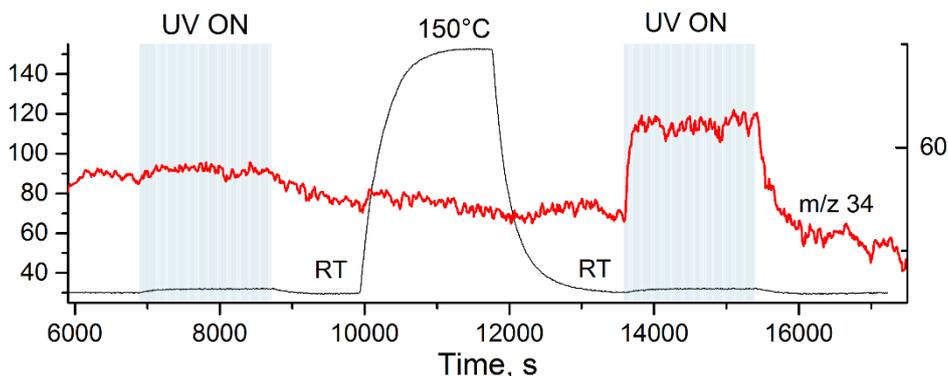


Рисунок 2. Возрастание скорости кислородного обмена на ZnO после закалки от 150°C в атмосфере эксперимента.

УФ облучение (360 нм) поверхности ZnO и In_2O_3 при $100\text{--}150^\circ\text{C}$ приводит к фотодесорбции предварительно адсорбированного (при 30°C) NO_2 , регистрируемой по $m/z = 30$ – наиболее интенсивному пику в масс-спектре NO_2 . Исследование методом DRIFTS поверхности ZnO и In_2O_3 с предварительно адсорбированным NO_2 до, во время и после УФ-облучения позволило установить десорбцию различных форм хемосорбированного диоксида азота (NO_2^- , NO_3^- bident., NO_3^- monodent.) [1] с одновременным увеличением концентрации поверхностных гидроксильных групп [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 21-73-00157.

[1] Mei Chen, Zhihua Wang, Dongmei Han, Fubo Gu, Guangsheng Guo. Sensors and Actuators B 157 (2011) 565-574.

[2] Sergio Roso, David Degler, Eduard Llobet, Nicolae Barsan, and Atsushi Urakawa. ACS Sensors 2017, 2, 9, 1272–1277.



ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА НАНОКОМПОЗИТАМИ $\text{TiO}_2@ \text{SnO}_2$ В УСЛОВИЯХ УФ-АКТИВАЦИИ

Насриддинов А.Ф.^{*,**}, Румянцева М. Н.^{**}

* *Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail: a.f.nasriddinov@gmail.com*

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

Формальдегид (НСНО) представляет собой токсичное соединение, вызывающее в следовых концентрациях 0,1-0,5 мг/м³ серьезные заболевания дыхательных путей, желудочно-кишечного тракта и глаз. Биохимическое окисление НСНО в организме человека происходит с образованием углекислого газа и муравьиной кислоты, которые при длительном воздействии могут привести к астме, отеку легких и даже к раку. Формальдегид также широко используется в производстве полимерных материалов для полов, мебели, тепло- и электроизоляции, искусственных тканей, пластиковых окон и т. д. В связи с этим актуальной задачей является детектирование формальдегида в диапазоне ниже *ppm*.

Газовые сенсоры на основе полупроводниковых оксидов металлов являются весьма перспективными для детектирования формальдегида, поскольку они обладают необходимой чувствительностью и могут быть интегрированы в портативные устройства. Работа направлена на реализацию нового принципа обнаружения НСНО в условиях минимального теплового нагрева в сочетании с освещением маломощным источником УФ излучения. В качестве чувствительных материалов были выбраны наноконпозиты $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$, которые под действием УФ излучения проявляет исключительно высокую активность в окислении различных (как органических, так и неорганических) соединений.

В работе нанокристаллический SnO_2 был синтезирован методом осаждения из раствора и затем покрыт слоем TiO_2 толщиной 15, 30 и 60 нм методом атомно-слоевого осаждения. Нанесение слоев TiO_2 проведено в группе проф. Sang Sub Kim, Inha University, Incheon, Korea. Микроструктура и состав образцов были охарактеризованы методами XRF, TEM, XRD и рамановской спектроскопии. Активные центры на поверхности исследовали методами FTIR и TPR- H_2 . Механизм окисления формальдегида на поверхности оксидов полупроводников изучен методом *in-situ* DRIFT спектроскопии. Сенсорные свойства полученных нанокристаллических композитов были изучены по отношению к формальдегиду (0,06–0,6 ppm) путем измерения электропроводности *in-situ* в темноте и при периодическом УФ-освещении в



температурном диапазоне 50 – 300 °С. Нанокomпозиты $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ демонстрируют более высокий сенсорный сигнал по сравнению с SnO_2 . При этом было установлено, что модификация SnO_2 диоксидом титана приводит к смещению диапазона газовой чувствительности в низкотемпературную область на 50 °С. Полученный результат может быть интерпретирован на основе модели, учитывающей образование *n-n* гетероконтакта на границе $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$. Ультрафиолетовое освещение приводит к снижению чувствительности сенсора по сравнению с таковой в темноте из-за фотодесорбции кислорода, участвующего в окислении формальдегида.

ЛЕГИРОВАНИЕ НАНОКРЕМНИЯ СЕРОЙ С ОБРАЗОВАНИЕМ ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ СТРУКТУР

Попеленский В.М.^{*}, Дорофеев С.Г.^{*}, Чернышёва Г.С.^{*}, Бубёнов С.С.^{*}, Кононов Н.Н.^{**}

^{*} Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail: popelensky.vt@gmail.com

^{**} Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия,
119991, Москва, Россия

Синтезированы и изучены образцы нанокремния, легированного серой методом диффузии из газовой фазы, который был использован в работе [1]. Синтезы проводили в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах. Успешное внедрение серы внутрь наночастиц было подтверждено с помощью послойного травления и анализа состава образцов методом TXRF на каждой стадии. Для информации о структуре были использованы методы SEM/TEM и электронной дифракции.

Определено, что максимальная концентрация серы достигается при температуре в 700°C, но при температуре 850—900°C образуются стержни с гексагональной огранкой микронного масштаба (рис. 1), некоторые из которых легко увидеть даже в оптический микроскоп. Такие структуры из кремния наблюдаются впервые.



Рис. 1. SEM-изображение одного из гексагональных стержней, образующихся при легировании нанокремния серой при 850°C.

По результатам электронной дифракции были получены рефлексы, отвечающие как кубической, так и гексагональной модификациям кремния. Возможно, что при данной температуре образуется и сразу же начинает

разлагаться вюрцитоподобная фаза кремния, которая объясняет отличие оптических, электрических и химических свойств полученного образца от свойств, характерных для чистого нанокремния.

Спектры поглощения у образцов с гексагональными стержнями спрямляются в координатах, отвечающих прямозонным полупроводникам, в противоположность непрямозонному кубическому кремнию (рис. 2), с шириной запрещённой зоны, в среднем равной 1 эВ. Более того, полученные образцы после отжига в сверхвысоком вакууме имеют хорошую проводимость и сохраняют её при нахождении на воздухе в течение как минимум пяти месяцев, чего ранее у нанокремния не наблюдалось независимо от степени и элемента легирования.

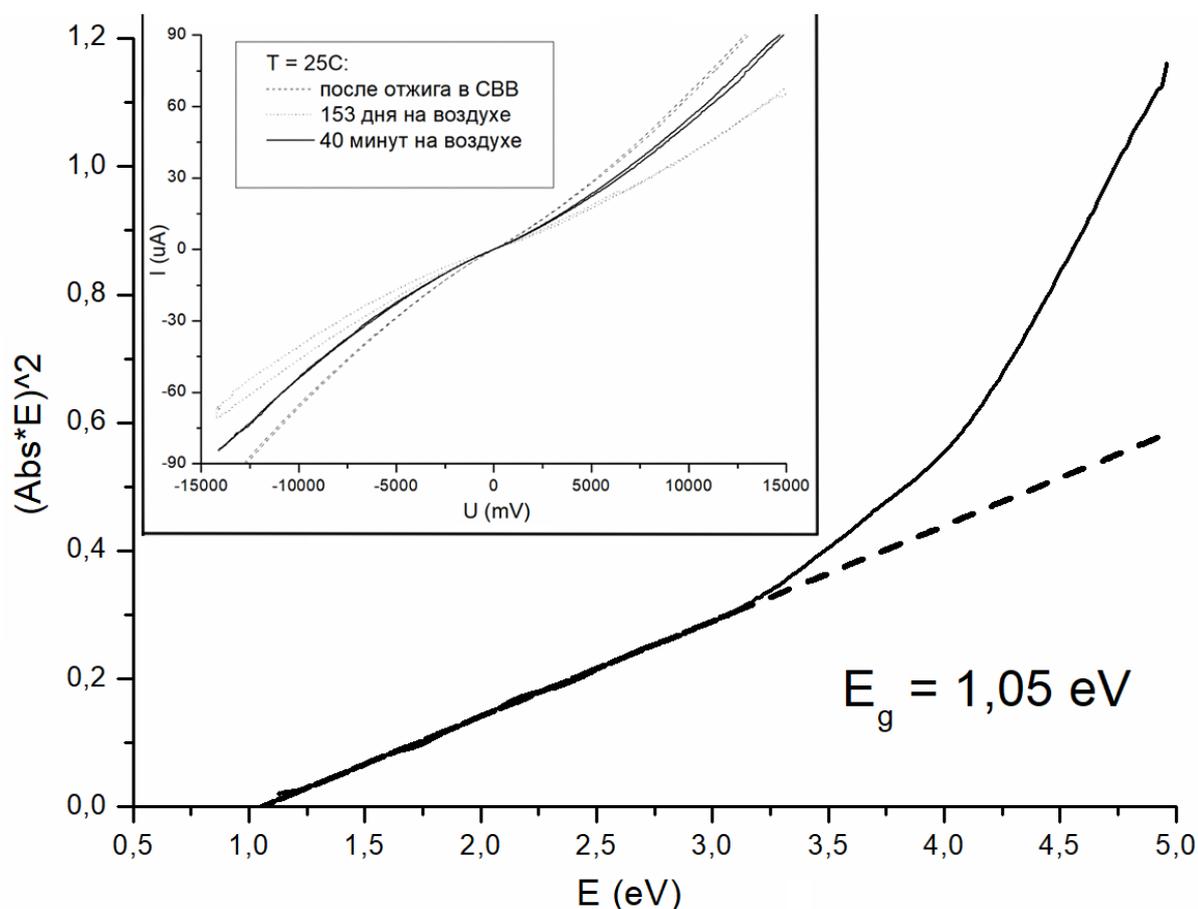


Рис. 2. Спектр поглощения нанокремния, легированного серой при 850°C, построенный в прямозонных координатах, а также аппроксимация линейного участка. На вставке изображена ВАХ и её изменение во времени.

[1] Bubenov S.S., Dorofeev S.G., Eliseev A.A., Kononov N.N., Garshev A.V., Mordvinova N.E., Lebedev O.I. Diffusion doping route to plasmonic Si/SiO_x nanoparticles. *RSC Advances* 8(34) (2018) 18896-18903.



АКТИВАЦИЯ ГАЗОВОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ V_2O_5 ПОД ДЕЙСТВИЕМ СВЕТА ВИДИМОГО ДИАПАЗОНА

Савельева И.А.* , Чижов А.С.* , Гулин А.А.** , Румянцева М.Н.*

*Химический факультет Московского Государственного Университета им. М.В. Ломоносова chizhov@inorg.chem.msu.ru

**Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской Академии Наук

Мониторинг состава атмосферы является актуальной задачей, для решения которой могут использоваться газовые сенсоры различного типа. Полупроводниковые газовые сенсоры резистивного типа отличает высокая чувствительность, простота конструкции, использование недорогих материалов. Основной их недостаток заключается в высокой рабочей температуре (150-500°C), в связи с этим понижение рабочей температуры является предметом современных исследований. Замена термической активации на световое облучение позволяет снизить рабочую температуру и является перспективной областью исследований. При данном подходе более выгодно использование излучения видимого диапазона, этим обуславливается выбор используемых материалов, которые также должны поглощать свет в видимом диапазоне.

В настоящей работе исследовано влияние облучения видимым светом на реакционную способность V_2O_5 при взаимодействии с газовой фазой. Оксид ванадия (V) был синтезирован золь-гель методом путём растворения порошка V_2O_5 (х.ч.) в 30%-ом H_2O_2 , результате получали гель, который высушивали при температуре 70°C. Полученный золь $V_2O_5 \cdot nH_2O$ отжигали при трёх температурах (300, 500 и 700°C). Фазовый состав синтезированных образцов исследовали методами рентгеновской дифракции, морфология образцов была охарактеризована методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и низкотемпературной адсорбции азота. Оптические свойства были охарактеризованы методом диффузного отражения в диапазоне 300-800 нм.

Согласно измерениям для всех температур отжига были получены однофазные образцы со структурой α - V_2O_5 . Образцы V_2O_5 -300 и V_2O_5 -500 характеризуются размерами ОКР в диапазоне 20-30 нм и удельной площадью поверхности 0,7 м²/г и 1,4 м²/г соответственно. Образец V_2O_5 -700 характеризуется размерами ОКР >150 нм и удельной площадью поверхности 1,3 м²/г. Ширина запрещенной зоны, вычисленная из предположения прямых разрешённых переходов, для образцов V_2O_5 -300, V_2O_5 -500 и V_2O_5 -700 составила 2,15, 2,21 и 2,28 эВ соответственно. Из полученных изображений СЭМ (рис. 1) видно, что образцы характеризуются различной морфологией. Так, в образцах, синтезированных при температурах 300 и 500°C, нанокристаллы V_2O_5 формируют агрегаты разнообразной формы, размеры которых лежат в диапазоне

1-10 мкм. На микрофотографиях образца, синтезированного при 700°C, напротив, обнаруживаются плоскогранные микрокристаллы V_2O_5 размерами 0,5-10 мкм. Различие в морфологии является следствием синтеза образца V_2O_5 -700 выше температуры плавления V_2O_5 (675°C), в результате чего рост кристаллов происходит из расплава и приводит к образованию микрокристаллического образца.

Измерения сенсорных свойств проводили при постоянной подсветке светодиодом с длиной волны $\lambda_{\max}=470$ нм и температуре до 80°C по отношению к NH_3 в диапазоне 26-259 ppm. Измерения показали, что при комнатной температуре действие подсветки не приводит к активации сенсорной чувствительности. При температуре 80°C влияние света на сенсорные свойства образцов оказалось более выраженным. При этом V_2O_5 -300 и V_2O_5 -500 ведут себя похожим образом, повышая сопротивление в присутствии аммиака, а для образца V_2O_5 -700 напротив, в данных условиях наблюдается уменьшение сопротивления (рис.1). Абсолютные значения сенсорного сигнала, рассчитанные по формуле $S=100\% \cdot \Delta R/R_{\text{air}}$, также больше для образца V_2O_5 -700, и при 259 ppm NH_3 составляет 1,79%, для образцов V_2O_5 -300 и V_2O_5 -500 - 1,57% и 1,39% соответственно.

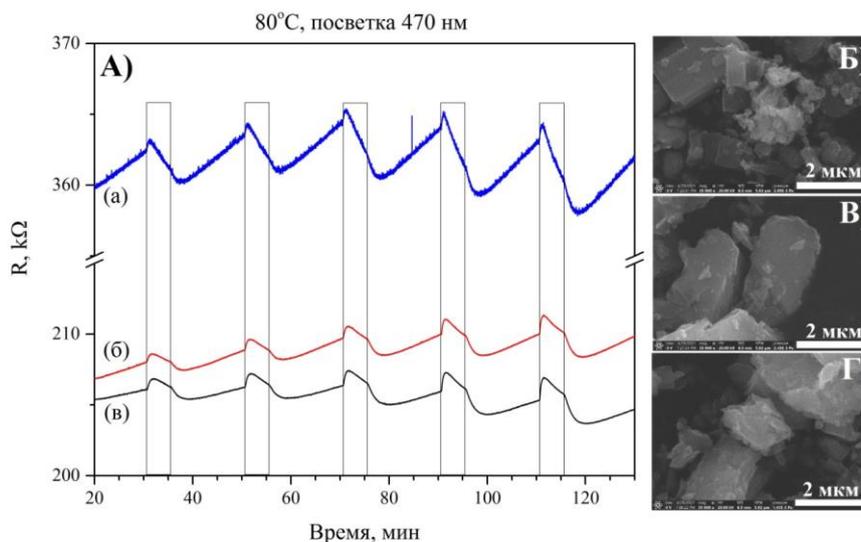


Рис 2. А) Сенсорные измерения V_2O_5 к NH_3 при 80°C и световой активации. (а) V_2O_5 -700, (б) V_2O_5 -500, (в) V_2O_5 -300; Б), В), Г) – изображения СЭМ образцов V_2O_5 -700, V_2O_5 -500, V_2O_5 -300 соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 21-73-00157.

2. ФИЗИКО-ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ



ФОРМИРОВАНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИНВЕРТИРОВАННЫХ ОПАЛОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Арабов Р.И.^{*}, Астафуров М.О.^{*}, Комарова М.Ю.^{**},
Григорьева А.В.^{*,**}

** Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail rust.arabov@gmail.com*

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

В настоящее время ведется разработка сенсоров для использования в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР). Данный метод анализа широко применяется в химии, биологии, фармации, экологии, криминалистике и других сферах. Эффект ГКР заключается в повышении интенсивности сигнала комбинационного рассеяния молекул при их контакте с металлическими наночастицами. Усиление интенсивности происходит вследствие возникновения поверхностного плазмонного резонанса при взаимодействии наночастиц металла и электромагнитного излучения. Благородные металлы, в том числе серебро и золото, - наиболее распространённые материалы, применяемые для создания ГКР-активных подложек. Биметаллические инвертированные опалы являются перспективными и малоизученными субстратами для использования в ГКР-спектроскопии. Для формирования таких структур был выбран электрохимический метод осаждения металлов, поскольку он позволяет получать инвертированные опалы с заданными параметрами.

Целью данной работы является формирование биметаллических инвертированных опалов (ИО) из золота и серебра, перспективных для использования в спектроскопии ГКР. В ходе работы были решены задачи по получению и исследованию электролитов серебрения и золочения, синтезу и исследованию прямых и инвертированных опалов методами растровой электронной микроскопии (РЭМ), спектроскопии зеркального и диффузного отражения (СЗО, СДО), рентгенофазового анализа (РФА), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), рентгеноспектрального микроанализа (РСМА).

Были синтезированы несколько электролитов серебрения и хлоридный электролит золочения. Также в работе использовался коммерчески доступный цитратный электролит золочения ЭКОМЕТ-04зг. Было исследовано влияние состава электролитов и режима осаждения на структуру поверхности осаждаемого металла. Производилась оптимизация процесса и условий получения прямых опалов на поверхности многослойных проводящих подложек



(слои подложки: стекло, ИТО, серебряное и/или золотое напыление). Также осуществлялся подбор условий для получения ИО на аналогичных проводящих подложках. Синтез ИО осуществлялся по следующей схеме: получение прямого опала из полистирольных микросфер на проводящей подложке, электроосаждение первого слоя металла (Ag или Au) на эту подложку, химическое удаление микросфер, электроосаждение (или магнетронное напыление) второго слоя металла (Au или Ag соответственно). При получении нескольких образцов микросферы удалялись только после осаждения второго слоя металла. Элементный состав и структура полученных образцов были исследованы методами РФА, РЭМ, РФЭС, РСМА. Оптические свойства ИО изучались на основе спектров зеркального и диффузного отражения. На основании полученных данных были сделаны выводы о перспективности применения образцов в ГКР-спектроскопии.

Работа поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований (грант № 19-03-00849).



ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ФОСФИНОВЫХ ЛИГАНДОВ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ КЛАСТЕРА $\text{Cu}_{12}\text{S}_6(\text{PH}_3)_8$ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Бандурист П.С.*, Пичугина Д.А.*,

* *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail banduristpavel@gmail.com*

Катализаторы, в частности, на основе благородных металлов, занимают одно из ключевых положений в химической промышленности. Тем не менее, их высокая стоимость стимулирует ведение поиска каталитических систем на основе менее дорогостоящих металлов. Одним из таких металлов является медь. Системы на ее основе проявляют каталитическую активность в различных реакциях, в частности в реакции окисления СО [1]. Актуальной экологической задачей является поиск и создание эффективного катализатора для проведения данной реакции в промышленных процессах, в процессах сгорания топлива в двигателях внутреннего сгорания, а также очистки водородной смеси от СО. На данном этапе исследований имеющиеся экспериментальные данные дают основание полагать, что для этой реакции характерен размерный эффект. Одним из способов получения гетерогенных катализаторов, содержащих кластеры меди малого размера и строгого состава, является применение гомоядерных и полиядерных комплексов меди, стабилизированных различными лигандами (-SR, -PR₃). Однако на данный момент не исследована роль лигандов и строение активных центров подобных катализаторов.

Цель работы заключалась в определении влияния фосфиновых лигандов на каталитические свойства кластера $\text{Cu}_{12}\text{S}_6(\text{PH}_3)_8$ (рис. 1) путем квантово-химического моделирования окисления СО на кластере $\text{Cu}_6\text{S}_{12}(\text{PH}_3)_8$ и кластере Cu_6S_{12} с последующим определением и сравнением энергетических барьеров. Изучаемый кластер был получен экспериментально с более сложными лигандами $\text{Cu}_6\text{S}_{12}(\text{PR}'_2\text{R}'')_8$ ($\text{R}' = \text{Et}$, $\text{R}'' = \text{Et}$, Ph) [2]. Оптимизация структур и расчет энергии участников реакции были проведены методом функционала плотности с использованием функционала PBE96 и полноэлектронного базиса в программе «Природа». Для всех стадий были рассчитаны изменения энергии Гиббса и энергии активации на основе найденных переходных состояний.

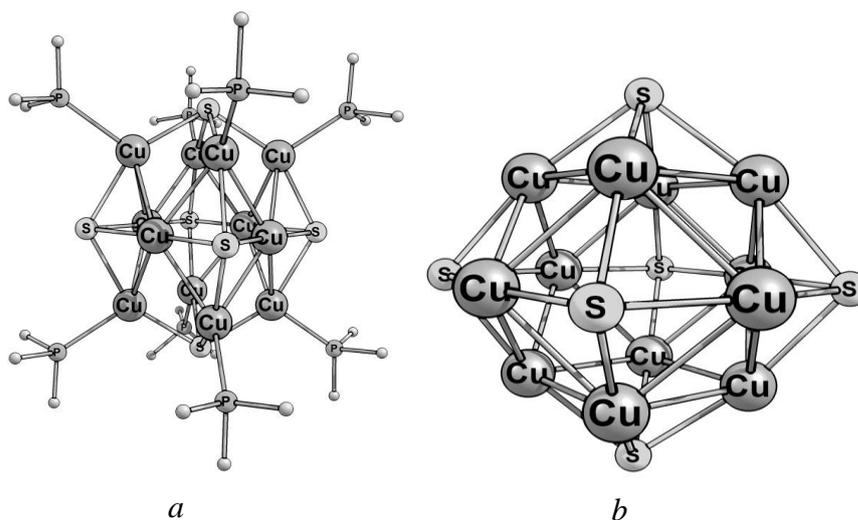


Рис. 1. Объекты исследования – кластеры $\text{Cu}_{12}\text{S}_6(\text{PH}_3)_8$ и Cu_{12}S_6

В рамках данного исследования определены механизмы окисления СО на кластере с фосфиновыми лигандами и без, построены энергетические профили реакций, определены энергетические барьеры. Установлено, что энергетический барьер окисления СО на кластере $\text{Cu}_{12}\text{S}_6(\text{PH}_3)_8$ составляет 26 кДж/моль для первой молекулы СО и 36 кДж/моль для второй. Аналогичные значения для кластера Cu_{12}S_6 составляют 74 кДж/моль и 121 кДж/моль. Определено, что механизм окисления первой молекулы СО на обоих кластерах включает в себя стадию изменения спина системы (spin crossover) [3].

Таким образом, наличие фосфиновых лигандов в составе кластера $\text{Cu}_{12}\text{S}_6(\text{PH}_3)_8$ позволяет значительно снизить энергетический барьер реакции окисления СО по сравнению с кластером Cu_{12}S_6 , не имеющим в своем составе фосфиновых лигандов. Согласно полученным данным кластер $\text{Cu}_{12}\text{S}_6(\text{PH}_3)_8$ является перспективным прекурсором для получения гетерогенных катализаторов, содержащих кластеры меди малого размера в реакции окисления СО.

Литература:

- [1] Ройтер В.А. // Каталитические свойства веществ. 1968. 1447 с.
- [2] Dehnen S. Schafer A., Fenske D., Ahlrichs R. // *Angew. Chem.* 1994. V. 106. P. 786-790.
- [3] Cambi L.; and Szego L. // *Chem. Ber. Dtsch. Ges.* 1931. V. 64. P. 2591-2598.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ОКСИДА ГРАФЕНА НА МИКРОСТРУКТУРУ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА МЕМБРАН НА ЕГО ОСНОВЕ

Гурьянов К.Е., Петухов Д.И., Елисеев А.А.

Факультет Наук о Материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail GurianovKE@yandex.ru

Мембранные материалы находят широкое применение в различных сферах человеческой деятельности: переработка, газоразделение и газоосушение, обессоливание и очистка воды [1,2]. Среди известных мембранных материалов для этих целей особенно выделяют оксид графена в виду его уникальных свойств.

Оксид графена был получен модифицированным методом Хаммерса. В качестве подложек использовались анодный оксид алюминия и ацетат целлюлозы. Мембраны наносились с использованием различных методик: спин-коутинг и аэрография.

Полученные мембраны обладают Кнудсеновским механизмом диффузии. Для получения мембран, обладающих механизмом разделения по типу молекулярного сита [3], проводилось термическое восстановление оксида графена. Состав поверхности листов исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

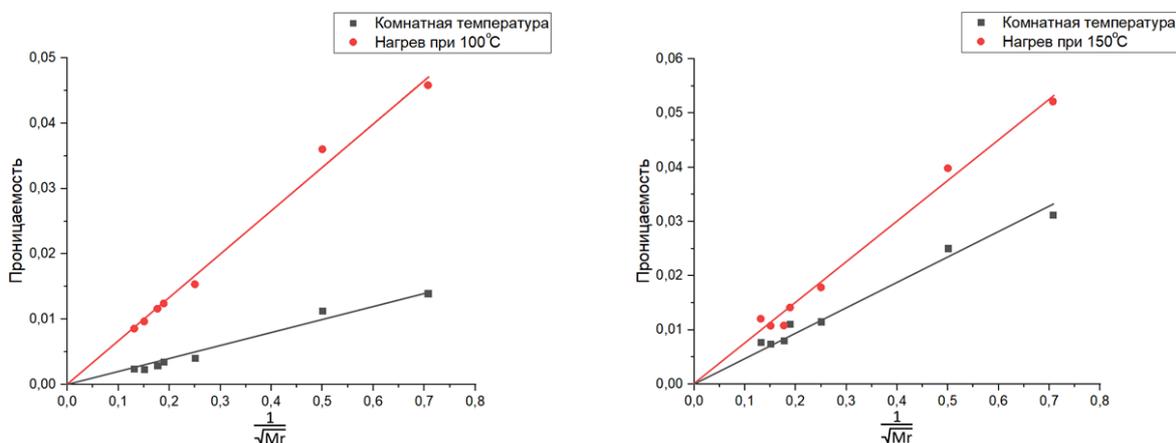


Рис. 1. Проницаемость оксида графена после термического восстановления.

В результате элиминирования поверхностных групп образовалось большое количество дефектов, и, как следствие, механизм диффузии не изменился (рис. 1).

В недавней работе было показано, что проницаемость мембран из оксида графена резко увеличивается при повышении влажности [4]. Таким образом, данные мембраны могут быть эффективно использованы для процессов

первапарации. Мы исследовали транспорт спиртов (C2-C4) через полученные мембраны. Данные малоугловой рентгеновской дифракции показали, что повышение влажности приводит к увеличению межплоскостного расстояния: чем выше давление паров спирта, тем выше проницаемость мембран (рис. 2).

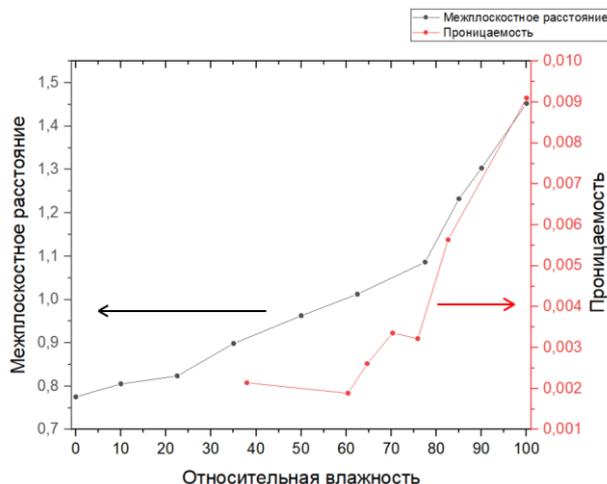


Рис. 2. Зависимость межплоскостного расстояния и проницаемости мембраны от относительной влажности потока.

- [1] Bo Guo, Quan-Ian Xiao, Shi-hao Wang, and Han Zhang. *Laser and Photonics Review* (2019), 13, 1800327.
- [2] Grzegorz Romaniak, Konrad Dybowski, Agata Jeziorna, Piotr Kula, and Tomasz Kazmierczak. *J. Mater. Sci.* (2020), 55, 9775- 9786.
- [3] Josm K.K., Carbone P., Wang F.C., Kravets V.G., Su. Y. Grigorieva, I.V. et al. *Science*. (2014), 343,752-754.
- [4] A. Eliseev, A.A. Poyarkov, E.A. Chernova, Ar.A. Eliseev, A.P. Chumakov, O.V. Konovalov, and D.I. Petukhov. *2D Materials*. (2019), 6, 035039.



АСИММЕТРИЧНЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ $Ti_3C_2T_x$ ДЛЯ ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ И НАНОФИЛЬТРАЦИИ

Кан А.С.*, Петухов Д.И.*

* *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail lintu-bird@mail.ru*

В настоящее время мембранные технологии являются многообещающими и прорывными, так как позволяют значительно снизить капитальные и эксплуатационные затраты на различные процессы промышленного масштаба. За последние годы множество новых двумерных материалов, такие как оксид графена, дихалькогениды переходных металлов, металл-органические каркасные соединения, продемонстрировали огромные степени разделения в газовой и жидкой фазах благодаря преодолению барьера отношения проницаемости к селективности, имеющего место в классических полимерных мембранах. Такие уникальные разделительные свойства проявляются за счёт соизмеримости кинетического диаметра газа и межплоскостного пространства между нанолитами, что позволяет проявляться таким механизмам диффузии, как молекулярно-ситовой, сорбция-диффузия и капиллярная конденсация.

Среди таких соединений стоит выделить максены, имеющую общую формулу $M_{n+1}X_nT_x$, где M – металл 4 – 6 групп, X – С и/или N, T – поверхностная группа (-O, -OH, -F), которые получают путём травления HF-содержащими или HF-генерирующими агентами из МАХ-фазы ($M_{n+1}AX_n$, A – элемент 13 – 14 групп). Они обладают уникальными физическими свойствами, в том числе металлической проводимостью, что позволяет их использовать в качестве материалов в области электрохимии, особенно в качестве материалов для устройств хранения энергии, отличными механическими свойствами вкуче с их гибкостью. С химической точки зрения они особенны большим разнообразием химического состава, в том числе возможностью варьировать их поверхностные группы, играющие огромную роль в транспортных характеристиках получаемых мембран за счёт изменения сорбционных характеристик поверхности нанолитов. Последнее свойство позволяет менять механизмы транспорта молекул через селективный слой и, соответственно, регулировать селективность получаемых мембран отдельно для каждой разделяемой смеси.

Основным соединением данного класса является $Ti_3C_2T_x$, мембраны на основе которого уже нашли применение в различных областях, в том числе в переработке, газоразделении, разделении ионов, осмотических генераторах и других. В данной работе коллоидные растворы частиц $Ti_3C_2T_x$ получали травлением Ti_3AlC_2 10%_{масс} раствором HF с последующим расщеплением в $(CH_3)_4NOH$ (ТМАОН), которые наносили на пористые подложки (с диаметром пор 40 – 50 нм) из анодного оксида алюминия (АОА) и полимерных трековых мембран (с диаметром пор 50 – 100 нм) методом спинкоатинга и вакуумной



фильтрации. Для получения мембран с окисленными нанолитами спекали полученные мембран при 300 °С в течение 2 часов. Для модификации поверхности нанолитов использовали метоксидиметил-3-аминопропилсилан, синтез проводили в растворе этанола с добавлением уксусной кислоты.

Исходные нанолиты $Ti_3C_2T_x$ имеют толщину 1,7 – 2 нм и латеральный размер ~ 4 мкм согласно данным АСМ и РЭС; присутствует примесь TiO_2 вплоть до 38 % по данным точечной дифракции и РФЭС. Мембраны обладают селективностью по аммиаку в паре NH_3/N_2 до 50 при проницаемости аммиака, равной $3,32 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{бар} \cdot \text{ч})$, и селективностью по парам воды в паре H_2O/N_2 до 770 при проницаемости паров воды, равной $31,7 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{бар} \cdot \text{ч})$, что может позволить использовать такие мембраны для выделения аммиака из реакционной смеси на производстве, а также использовать их для осушения газов. Исследовано изменение транспортных характеристик во времени, а именно старение мембраны. Можно увидеть падение производительности мембраны в течение нескольких дней, однако воздействие влажного потока позволяет восстановить параметры мембраны. Также подтверждается механизм сорбция-диффузия для проницаемости газов через селективный слой мембраны.

Изучен химический состав селективного слоя мембраны методом РФЭС в зависимости от степени окисленности нанолитов. Степень окисленности варьировали изменением температуры воздействия. При 250 – 300 °С углерода в той или иной форме остаётся незначительное количество, при этом заметен рост $Ti-O$ связей, что говорит о практически полном окислении нанолитов. Мембраны с нанолитами TiO_2 , допированными углеродом, проявляют фотокалитические свойства: показана эффективность микрофильтрации данных мембран на примере растворов метилового оранжевого при облучении мембраны ультрафиолетовым излучением (365 – 405 нм) по сравнению с отсутствием воздействия.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-79-10205.

СОРБЦИЯ ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ПОРОШКАМИ И МЕМБРАНАМИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФИТА

Каплин А.В.*, Еремина Е.А.*, Коробов М.В.*

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail alex1997kaplin@mail.ru

Оксид графита –трехмерный материал, получающийся окислением графита в кислой среде. Кислородосодержащие группы в структуре оксида графита (карбоксильные, эпоксидные, гидроксильные, карбонильные), придающие гидрофильность оксиду графита, позволяют ему сорбировать в межплоскостное пространство полярные молекулы, например,ацетонитрил, воду, метанол и др [1]. В настоящее время выделяют два основных способа синтеза оксида графита – по методу Броди (B-GO) и по методу Хаммерса (H-GO) (рис.1).

На основе оксида графита можно получать мембраны, способные удерживать газы, в том числе и гелий, селективно сорбировать, разделять и очищать многие полярные растворители [2].

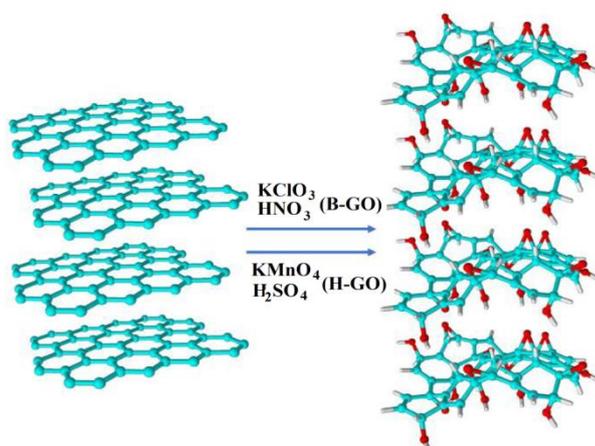


Рис. 1. Схема синтеза оксида графита

В данной работе получены порошки и мембраны на основе оксида графита с различными химическими предысториями - H-GO и B-GO, проведено их исследование методами РФА, РФЭС, КР и ИК-спектроскопии. Получены значения сорбции ацетонитрила, воды и октанола-1 порошками и мембранами (H-GO, B-GO) при температуре плавления растворителей методом ДСК и при комнатной температуре изопиестическим методом. Внедрение молекул полярных растворителей в межплоскостное пространство порошков и мембран оксида графита подтверждено методом РФА (рис.2). На основании проведенных исследований доказано, что сорбция ацетонитрила при комнатной для порошков больше, чем для мембран (рис.3).

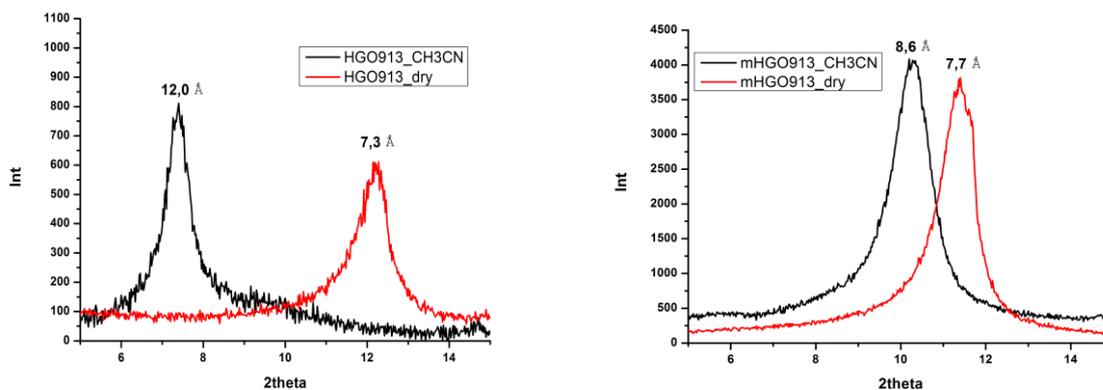


Рис.2. Дифрактограммы порошков и мембран Н-GO «до» и «после» изопиестического эксперимента с ацетонитрилом ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

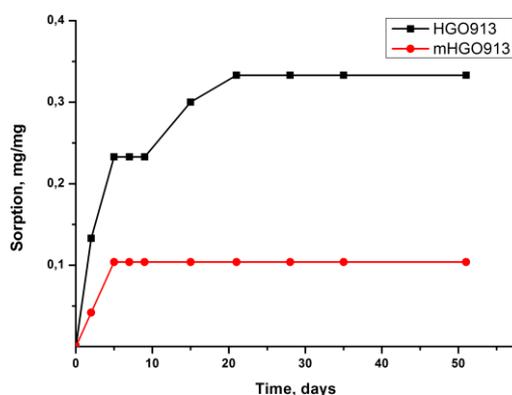


Рис.3. Изотермы сорбции паров ацетонитрила порошком и мембраной Н-GO ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Благодарности. Исследование выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 19-03-00556, 18-2919120).

[1] Korobov M.V., et al. Sorption of polar organic solvents and water by graphite oxide: Thermodynamic approach // Carbon. 2016. V. 102. P. 297 - 303.

[2] Talyzin A.V., et al. The structure of graphene oxide membranes in liquid water, ethanol and water-ethanol mixtures. // Nanoscale. 2014. V.6. P. 272 - 281.



ЛАКТАТЫ 3d-МЕТАЛЛОВ КАК ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЁНОК ZnO ПО МЕТОДУ МОСДС

Карпов И.А.^{*}, Гашигуллин Р.^{*}, Цымбаренко Д.М.^{**}

^{*} Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,
119234, Москва, Россия, ivan.kar2@yandex.ru

^{**} Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия

Известно, что плёнки на основе оксида цинка проявляют фотокаталитические свойства, которые могут быть улучшены путём допирования плёнок различными 3d-металлами. Одним из перспективных способов получения оксидных плёнок является метод химического осаждения из растворов металл-органических прекурсоров (МОСДС). В настоящей работе в качестве таких прекурсоров предложено использовать комплексы металлов с L-лактат-анионами (lact⁻, 2-гидроксопропионат-анион).

Лактаты Zn, Mn, Ni, Co общего состава $M(\text{lact})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ синтезировали в водной среде, выделяли и характеризовали совокупностью методов РФА, ИК, ТГА. В результате было установлено, что все полученные соединения являются изоструктурными, их кристаллическая структура состоит из изолированных моноядерных молекулярных комплексов, связанных системой водородных связей.

Для нанесения тонких плёнок ZnO, в том числе допированных, готовили растворы-прекурсоры из $M(\text{lact})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, изопропилового спирта и диэтилентриамин (deta). Полученные растворы были устойчивы при хранении, однако при медленной целенаправленной кристаллизации из них удалось выделить монокристаллы двух ранее неизвестных комплексов цинка состава $\text{Zn}_2(\text{deta})_4(\text{lact})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ и $\text{Zn}(\text{lact})_2(\text{Hlact})(\text{H}_2\text{O})$. Состав и структура соединений установлены средствами рентгеновской дифракции на монокристалле. $\text{Zn}_2(\text{deta})_4(\text{lact})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ содержит комплексный катион $[\text{Zn}(\text{deta})_2]^{2+}$ с октаэдрическим окружением иона цинка. $\text{Zn}(\text{lact})_2(\text{Hlact})(\text{H}_2\text{O})$ представляет из себя координационный полимер, содержащий ионы Zn в октаэдрическом окружении, сформированном двумя хелатными лактат-анионами, молекулой воды и одним мостиковым лактат-анионом из соседнего фрагмента полимерной цепи.

Нанесение плёнок проводили на монокристаллические c-Al₂O₃ подложки, морфология и состав плёнок изучались методами РФА и АСМ. Полученные



пленки представляли собой поликристаллический ZnO. Полученные методом МОСД пленки ZnO демонстрируют фотокаталитическую активность в реакции окисления модельного раствора метиленового голубого при облучении УФ-излучением.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №20-33-70096).



СИЛИКАТЫ ЛАНТАНА СО СТРУКТУРОЙ АПАТИТА $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$: ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОДВИЖНОСТИ КИСЛОРОДА

Ксёэнз А.С.*, Лопатин М.Ю.* , Воробьёва А.А.* , Садовская Е.М.** ,
Фёдорова А.А.* , Болталин А.И.*

* *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail orc.marauder@gmail.com*

** *Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН,
Пр-т Академика Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия, 630090*

Оксидные материалы, проявляющие высокую подвижность по кислороду, применяются в качестве катализаторов окисления, сенсоров кислорода, электролитов в твёрдооксидных топливных элементах и в других областях. Для определения подвижности кислорода нередко используют масс-спектральное исследование обмена кислорода, эксперименты для которого проводят как в статических, так и в проточных условиях с последующей аппроксимацией полученных данных расчётными.

В настоящей работе синтезированы силикаты лантана со структурой апатита $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ золь-гель методом путём контролируемого гидролиза тетраэтоксисилана в кислой среде с применением β -циклодекстрина и мочевины в качестве темплата. Продолжительность стадии формирования и старения гелей составляла 14 дней, после чего образцы высушены при температуре 120°C в течение 24 часов, разложены при 600°C в течение 1 часа и отожжены при 600°C в течение 4 часов. Получено несколько образцов с различной удельной площадью поверхности за счёт использования различного количества темплата в ходе синтеза, а также образец силиката лантана с частичным замещением кремния на железо $\text{La}_{9.33}\text{FeSi}_5\text{O}_{26}$. Полученные силикаты лантана исследованы методом температурно-программируемого изотопного обмена в установке проточного типа. Для полученных экспериментальных данных рассчитаны параметры изотопного обмена. На рисунке 1 приведена зависимость доли ^{18}O ($\alpha 18$) и доли $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ (f_{34}) от температуры для образца $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$. Началу активного обмена кислорода соответствует подъём на кривой Т-зависимости содержания молекул $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ (f_{34}) в смеси $\{^{16}\text{O}_2, ^{16}\text{O}^{18}\text{O}, ^{18}\text{O}_2\}$, а участие кислорода оксидного образца в обмене с молекулами O_2 из газовой фазы (гетерообменный механизм) подтверждается наличием минимума на кривой $\alpha 18(T)$ (рис. 1). Аппроксимация полученных экспериментальных зависимостей с помощью теоретических кривых проводилась с помощью пакета программ, разработанного в институте катализа имени Г. К. Борескова СО РАН. В результате были установлены значения коэффициентов поверхностной и объёмной диффузии кислорода и энергии активации этих процессов в изучаемых образцах.

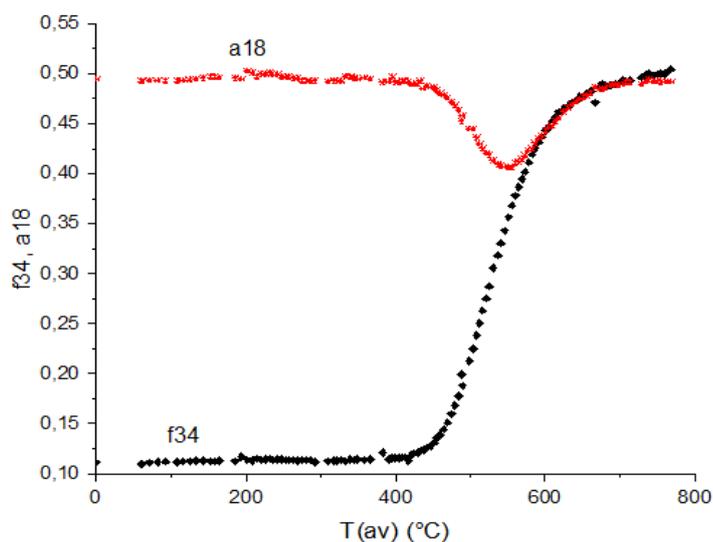


Рис. 1. Зависимость доли ^{18}O ($\alpha 18$) и доли $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ($f34$) от температуры для $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$.

В соответствии с рассчитанными параметрами для образцов $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ изотопный обмен кислорода реализуется по механизмам гомомолекулярного и гетеромолекулярного обмена I рода с незначительной долей участия гетеромолекулярного обмена II рода. Наиболее активным оказался образец $\text{La}_{9,33}\text{FeSi}_5\text{O}_{26}$, для которого изотопный обмен протекает по смешанному механизму, включающему в себя как гомомолекулярный, так и гетеромолекулярный типы I и II рода.

СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРОВ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ ЭТАНОЛА НА ОСНОВЕ $\text{LaFeO}_3/\text{SiO}_2$

Лопатин М.Ю.* , Фёдорова А.А.* , Смаль Е.А.** , Рогов В.А.** , Фёдорова Ю.Е.**
Еремеев Н.Ф.** , Садовская Е.М.** , Садыков В.А.**

* *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail maksim.lopatin@chemistry.msu.ru*

** *Институт катализа имени Г.К. Борескова Сибирского отделения
Российской Академии Наук, 630090, Новосибирск, Россия*

Паровая конверсия этанола является основой будущей водородной энергетики, поэтому синтез катализаторов данной реакции является особенно актуальным в нынешнее время. Целью нашей работы был синтез допированного железом силиката лантана со структурой апатита (как электролита с высокой кислород-ионной проводимостью) и нанесение на его поверхность никелата празеодима со структурой Раддлсдена-Поппера Pr_2NiO_4 . В работе изучалось влияние количества воды, использованной при синтезе предшественника – мезопористого SiO_2 , на свойства полученных катализаторов. Образец с меньшим количеством воды получил шифр 5-NP, а с большим – 20-NP (цифра показывает во сколько раз масса воды больше массы SiO_2). В результате были получены образцы состава 6,3 масс. % NiO, 11,8 масс. % Pr_4O_7 , 50,8 масс. % LaFeO_3 и 31,1 масс. % SiO_2 .

По результатам РФА было установлено, что в образцах присутствует рентгеноаморфная фаза на основе апатита с выраженным гало в районе $23-39^\circ$ по шкале 2θ , а также имеются характерные рефлексии фаз LaFeO_3 (PDF ICDD 37-1493, PCPDFWIN, Version 2.2, June 2001, JCPDS-ICDD), Pr_7O_{12} (PDF ICDD 71-0341) и NiO (PDF ICDD 47-1049). Также было обнаружено, что образец 20-NP более рентгеноаморфен (рис. 1).

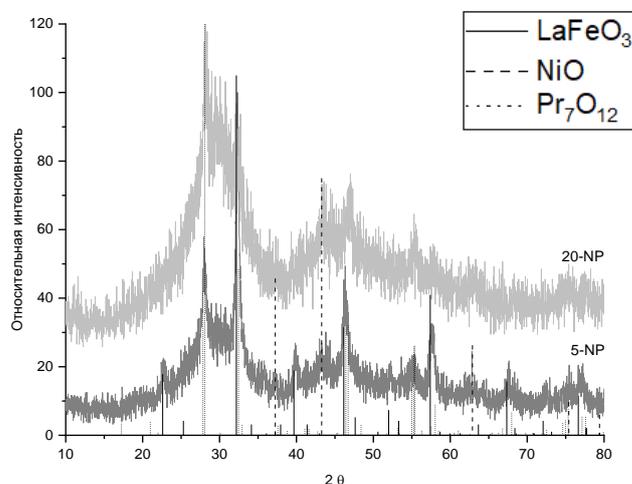


Рис. 1. Рентгенограммы образцов 5-NP и 20-NP с наложенными рефлексиями фаз LaFeO_3 , NiO и Pr_7O_{12} .

Анализ удельной площади поверхности и пористости методами ВЕТ и ВЖН показал основные различия в структуре образцов. Образец 5-NP обладает $S_{уд.}=37$ м²/г, а также имеет как мезопоры, так и микропоры, и макропоры. Образец 20-NP имеет $S_{уд.}=52$ м²/г, а также имеет только мезопоры в своей структуре (рис. 2).

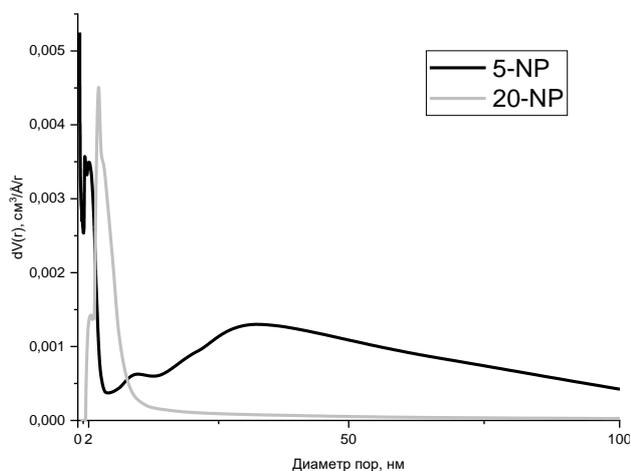


Рис. 2. Распределение пор по размерам для образцов 5-NP и 20-NP.

Метод термопрограммируемого изотопного обмена с использованием $C^{18}O_2$ показал, что 20-NP обладает более высокой объёмной подвижностью кислорода: для него доля замещенного до 600 °С кислорода составила 31 %, а для 5-NP – 20%. В области низких температур обмен быстро идёт на смешанных оксидных фрагментах с катионами празеодима и никеля, в области средних температур – со смешанным ферритом/никелатом лантана/празеодима, в области высоких температур – с кислородом в силикате лантана/железа со структурой апатита. Для образца 20-NP также был рассчитан коэффициент диффузии порядка 10^{-16} см²/с при 427°С.

Метод термопрограммируемого восстановления водородом (H_2 -ТПВ) показал, что в интервале температур 150-900°С перекрываются 3-4 пика ТПВ, и из 20-NP удаляется больше кислорода, чем из 5-NP.

Образцы были испытаны в реакции паровой конверсии этанола при составе смеси 2 об. % EtOH + 8 об. % H₂O в He и времени контакта 10 мс. При 550-650°С образцы работали стабильно с ростом конверсии EtOH от 35% до 60% с температурой и выходом водорода, определяемым сопряжением с реакцией паровой конверсии CO ($H_2/CO=5\div 4,5$). В качестве побочного продукта наблюдалось ~0.1% CH₄. При 500°С происходило падение активности, связанное с зауглероживанием. Оптимальными условиями для стабильной работы катализатора являются его восстановление и проведение реакции при 600°С. Образец 5-NP при этом может стабильно работать лишь в течение 1,5 часов, а дальше его активность снижается вследствие зауглероживания. Образец 20-NP способен стабильно работать в данных условиях не менее 9 часов, что связано с большей реакционной способностью и подвижностью его кислорода.



ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕКСАМОЛИБДАТА (VI) ТЕТРАБУТИЛАММОНИЯ МЕТОДОМ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

Львова Е.В.* , Пономаренко И.А.* , Амшеев Д.Ю.* , Kamakura S.**

* *Химический факультет Иркутский Государственный Университет, 664003, Иркутск, Россия, lvovayekaterina2000@yandex.ru*

** *Kanazawa University, 920-1192, Канадзава, Япония*

Анионные многоцентровые группировки переходных металлов, называемые полиоксометаллатами (POMs), это широкий класс неорганических соединений. Они могут подвергаться почти беспрецедентным модификациям для достижения требуемых свойств и характеристик. Их молекулярные свойства, полезные в катализе, медицине, материаловедении, могут быть изменены многими подходами. Эти свойства включают молекулярный состав, размер, форму, плотность заряда, окислительно-восстановительные потенциалы, кислотность, и растворимость. POMs могут быть приведены в растворимое состояние в растворителях от воды до углеводов путем подбора противокатионов.

POMs характерны для переходных металлов V или VI групп, обычно в самой высокой степени окисления (конфигурации d^0 и d^1). Полиоксометаллатные анионы образуют отдельный структурный класс комплексов, основанный преимущественно (но не обязательно) на квазиоктаэдрически координированных атомах металла. Примерами являются ванадий (V), ниобий (V), тантал (V), молибден (VI) и вольфрам (VI), причем наибольшее количество известных сегодня полиоксометаллатов состоит из двух последних упомянутых металлов.

Гексамолибдат (VI) тетрабутиламмония (ТВАНМ(VI)) синтезировали по известной методике [1] и идентифицировали его с помощью ИК- спектроскопии, основываясь на литературных данных; его электрохимические характеристики были исследованы методом циклической вольтамперометрии, в различных средах со специально подобранными условиями. Рабочие электроды были изготовлены из стеклоуглерода, золота, платины и графитовой пасты. Для экспериментов, проводившихся в водных растворах, электроды модифицировали, нанося на поверхность раствор ТВАНМ(VI) в смеси ацетонитрила и нафтона (Aldrich), и испаряя растворитель. Вольтамперограммы, полученные в фоновом и (POMs)-содержащем растворе в неводной среде, существенно отличаются. При добавлении исследуемого вещества в катодной области наблюдаются интенсивные волны восстановления, что свидетельствует об электрохимическом восстановлении исследуемого вещества на поверхности электрода.

Также в задачи исследования был включен синтез тетрабутиламмония гексавольфрамата (VI) и идентификация его путем ИК- спектроскопии с помощью сопоставления с известными экспериментальными данными.

Свойства электрода зависят не только от материала, из которого он изготовлен, но и от состояния его поверхности, так как электродные процессы локализованы на границе раздела фаз электрод/раствор.

Из данных вольтамперограмм, измеренных на модифицированных электродах в фосфатных растворах (рис.1.), следует, что большое влияние на форму и величину пиков оказывает растворенный кислород. После продувания раствора аргоном пик восстановления существенно уменьшился и сместился в сторону больших отрицательных потенциалов, что свидетельствует о большом влиянии адсорбции кислорода на поверхности электрода. Кроме того, после продувки аргоном наблюдается пик восстановления молибдена при $E = -0,26V$, причем после насыщения кислородом этот пик становится неразличимым, но рост катодного тока, отвечающего восстановлению кислорода, начинается именно от этого потенциала.

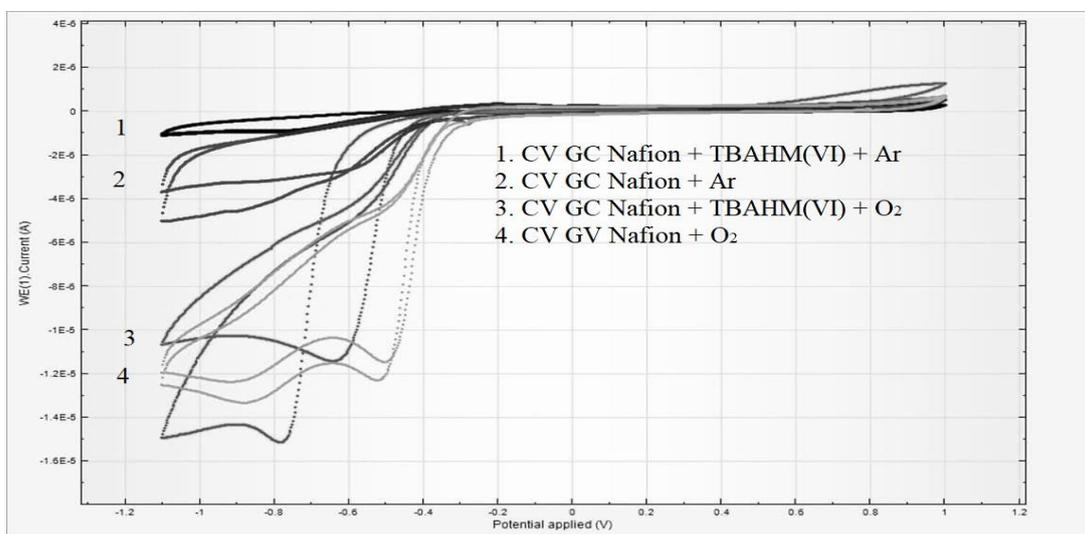


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы, измеренные на GC электроде в нафиевой пленке с добавлением ТВАHM(VI), в растворах, продутых аргоном и кислородом.

Результаты вольтамперометрического тестирования показали, что, как в растворе, так и в пленке, модифицирующей поверхность электрода, ТВАHM(VI) сохраняет электрохимическую активность. Он способен адсорбироваться на поверхности электрода, и, кроме того, может быть импрегнирован в материал пористых углеродных электродов.

Представляется перспективным сопоставление полученных данных с результатами планируемого исследования электрохимического поведения гексавольфрамата (VI) тетрабутиламмония в аналогичных условиях.

[1]. N. H. Hur, W.G Klemperer, R.-C. Wang, A. P. Ginsberg, P. Wiley. *Inorganic Syntheses V.27 (1990) 77-78, 80-81*



СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $C_{60}CF_3H$, ПЕРСПЕКТИВНОГО ФОТОКАТАЛИЗАТОРА ВОССТАНОВЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА

Малкин Н.А.*, Броцман В.А.*

* *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail maalkinn@mail.ru*

Одним из востребованных направлений современной науки являются исследования в области топливных элементов. Несмотря на очевидные успехи, существует ряд проблем, среди которых можно выделить относительно невысокую скорость реакции восстановления молекулярного кислорода. Приемлемых скоростей реакции можно достичь при использовании катализаторов на основе дорогостоящих металлов платиновой группы. В последние годы ведется активная научно-исследовательская работа, направленная на поиск альтернативных каталитических систем, в частности, на основе металл-несодержащих органических молекул, что позволило бы снизить стоимость изготовления топливных элементов.

Основной идеей нашей работы является применение водородсодержащих производных фуллеренов, которые могут выступать катализаторами восстановления кислорода. В ранней работе [1] экспериментально установлено, что в присутствии производного фуллерена $C_{60}CF_2H_2$ происходит электрокаталитическое восстановление молекулярного кислорода. Важно, что анионная форма данного соединения вступает в реакцию протонирования в присутствии слабых кислот, например, воды, регенерируя исходное соединение. Целью данной работы стало изучение родственного соединения, $C_{60}CF_3H$, как перспективного катализатора восстановления молекулярного кислорода.

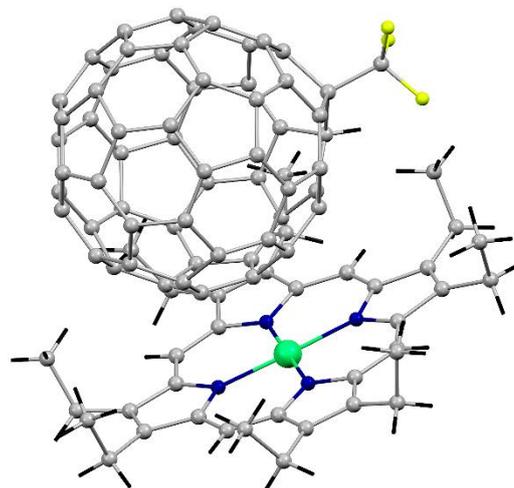


Рисунок 1. Структура $C_{60}CF_3H$

$C_{60}CF_3H$ был синтезирован по литературной методике [2] и охарактеризован рядом физико-химических методов анализа. Его строение впервые определено методом РСА благодаря сокристаллизации с октаэтилпорфирином никеля(II), который затормаживает вращение фуллереновой молекулы в кристалле (Рисунок 1).

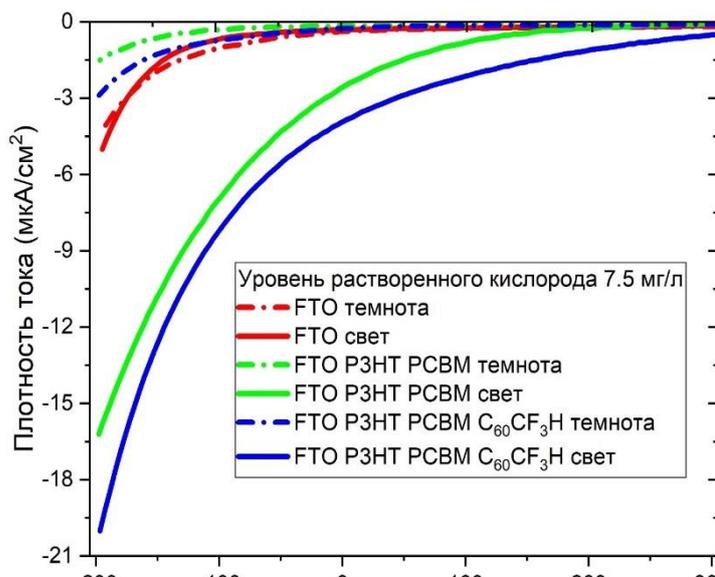


Рисунок 2. Фотокаталитические свойства

Электрохимические свойства $C_{60}CF_3H$ были исследованы методом циклической вольтамперометрии. С использованием квантово-химических расчетов методом функционала плотности проведена оценка СН-кислотности ряда водородсодержащих производных фуллеренов.

Кроме того, данное соединение было апробировано в качестве фотокатализатора восстановления молекулярного кислорода. Для этого впервые было собрано устройство с объемным гетеропереходом на основе коммерчески доступного донорного полимера – поли(3-гексилтиофена) (РЗНТ) и синтезированного $C_{60}CF_3H$, позволяющее оценить фотокаталитическую активность $C_{60}CF_3H$ в реакции восстановления молекулярного кислорода (Рисунок 2).

Экспериментально было установлено улучшение каталитической активности в среднем на 40% в сравнении с имеющимися на сегодняшний день литературными данными по металл-несодержащими органическими катализаторами [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ проект [20-33-70238](#).

[1] A.V. Rybalchenko, T.V. Magdesieva, V.A. Brotsman, N.M. Belov, V.Yu. Markov, I.N. Ioffe, Adrian Ruff, Paul Schuler, Bernd Speiser, Jürgen Heinze, L.N. Sidorov, A.A. Goryunkov. *Electrochimica Acta* 174 (2015) 143-154.

[2] V.P. Bogdanov, V.A. Dmitrieva, V.A. Ioutsi, N.M. Belov, A.A. Goryunkov. *Journal of Fluorine Chemistry* 226 (2019) 109344.

[3] Rosa Maria Giron, Juan Marco-Martinez, Sebastiano Bellani, Alberto Insuasty, Hansel Comas Rojas, Gabriele Tullii, Maria Rosa Antognazza, Salvatore



ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА И СОСТАВА КАТАЛИЗАТОРА НА АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА В ПРИСУТСТВИИ CO₂

Машкин М.Ю., Тедеева М.А., Фёдорова А.А., Кустов А.Л.

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail mashkin5482@mail.ru*

Последние годы пристальное внимание уделяется направленному получению легких олефинов. Получение пропилена является одной из важнейших задач химии ввиду растущего спроса на рынке. Пропилен используется в синтезе таких ценных продуктов как полипропилен, акрилонитрил, пропиленоксид и др. Возможным путем получения пропилена из пропана является реакция дегидрирования. Данная реакция может проводиться в присутствии окислителя для смещения равновесия в сторону образования продуктов. CO₂ как мягкий окислитель способен к такому смещению равновесия за счет удаления свободного водорода из реакционной смеси, однако при этом не происходит глубокого окисления других компонентов реакционной смеси, как при использовании более активных окислителей. Также CO₂ способен взаимодействовать с углеродом на поверхности катализатора по реакции Будуара, тем самым положительно влияя на стабильность катализатора в условиях реакции.

В реакции окислительного дегидрирования пропана в присутствии CO₂ активно работают катализаторы на основе оксида хрома на различных носителях. Установлено, что лучше всего проявляют себя образцы, где оксид хрома нанесен на SiO₂. В данной работе получена серия силикагелей темплатным золь-гель методом с использованием смеси бета-циклодекстрина и мочевины в качестве темплата. При синтезе варьировали количество воды на этапе гидролиза Si(OEt)₄ $m(\text{H}_2\text{O}) = 1.5, 5, 20 \times m(\text{SiO}_2)$, так, были получены мезопористые носители SiO₂-1.5, SiO₂-5, SiO₂-20 с развитой поверхностью (табл. 1, рис. 1).

Табл. 1. Текстульные характеристики силикагелей.

| Образец | S _{БЭТ} , м ² /г | V _{общ} , см ³ /г | V _{мезо} , см ³ /г |
|-----------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--|
| SiO ₂ -1.5 | 682 | 1.152 | 1.152 |
| SiO ₂ -5 | 463 | 1.020 | 1.020 |
| SiO ₂ -20 | 409 | 0.997 | 0.997 |

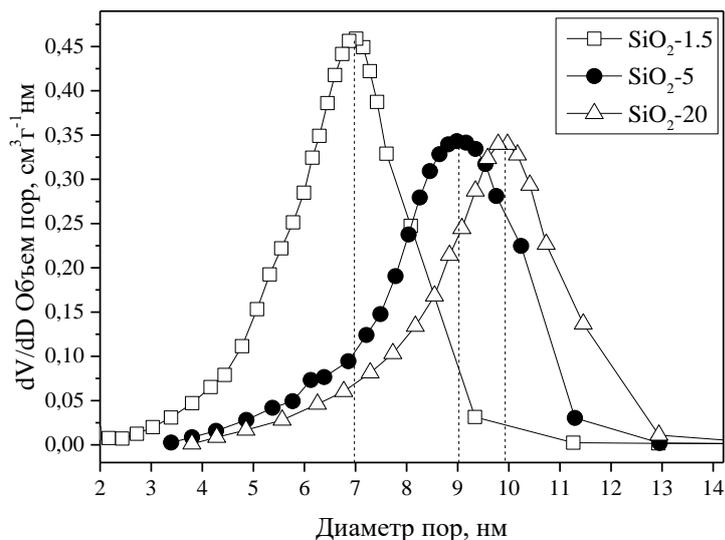


Рис. 1. Распределение пор по диаметрам в силикагелях.

Полученные пропиткой данных носителей по влагоемкости из раствора $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ с последующим разложением и отжигом в течение 4 часов при $650\text{ }^\circ\text{C}$ образцы $\text{CrO}_y/\text{SiO}_2$ охарактеризовали методами РФА, СЭМ, ПЭМ, РФЭС, УФ-видимой спектроскопии диффузного отражения и исследовали их магнитные свойства. Также провели каталитические испытания в реакции окислительного дегидрирования пропана в присутствии CO_2 в интервале температур $650\text{--}750\text{ }^\circ\text{C}$.

По данным физико-химических методов анализа отмечается присутствие в образцах хрома как в трех-, так и в шестивалентном состоянии. В то же время степень кристалличности катализаторов на различных носителях различна. Так, для образца на носителе $\text{SiO}_2\text{-20}$ на рентгенограмме наблюдаются наиболее узкие и интенсивные рефлексы оксида хрома (III). Также отмечается, что в процессе каталитических экспериментов не происходит изменение фазового состава образцов и их кристалличности. Методом СЭМ показано, что оксид хрома распределен в гранулах $\text{SiO}_2\text{-20}$ по-разному в зависимости от содержания хрома: в образцах с 3 и 7 масс. % нанесенного хрома наблюдаются отдельные частицы оксида хрома, а в образце с 5 масс. % таких крупных частиц нет.

Полученные образцы в каталитических испытаниях демонстрируют высокую селективность по пропилену до 80 % при конверсии пропана 20 % (на образце с носителем $\text{SiO}_2\text{-5}$ при содержании хрома 3 масс. %). Сравнение каталитической активности показывает, что наиболее предпочтительным вариантом синтеза является использование количества воды $m(\text{H}_2\text{O}) = 5 \times m(\text{SiO}_2)$.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ФЕРМЕНТАТИВНОГО СИНТЕЗА ГИДРОКСИАПАТИТА НА КИНЕТИКУ ФОРМИРОВАНИЯ, МОРФОЛОГИЮ И ПАРАМЕТРЫ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ

Меньшиков М.А., Гопин А.В., Николаев А.Л.

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail: acofru@gmail.com*

Гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГАП) — природный минерал, основной компонент неорганической составляющей костей и эмали зубов. Одним из важнейших свойств ГАП является его высокая адсорбционная способность, которая может быть использована для развития способов адресной доставки лекарственных средств. Гидроксиапатит находит широкое применение в медицине. В частности, он может использоваться в качестве соносенсибилизатора в сонодинамической и носителя радионуклидов в радионуклидной терапии онкологических заболеваний [1].

Известны различные варианты синтеза ГАП. Одним из перспективных представляется ферментативный синтез. В его основе лежит ферментативный гидролиз органического фосфата, например, глицерофосфата кальция, в водном растворе в присутствии ионов кальция. Ферментативный метод обеспечивает заданную локализацию фазообразования, определяемую локализацией фермента, позволяет управлять формой, размером, степенью кристалличности, составом и кинетикой образования фосфатов кальция.

В работе были проведены серии синтезов ГАП в воде и в буферной системе ТРИС-НСI с разными начальными концентрациями субстрата (глицерофосфата кальция) — 0,02 и 0,004 М. В данном случае субстрат выступал источником как фосфат-ионов, так и ионов кальция. Реакция проходила в присутствии щелочной фосфатазы.

По данным сканирующей электронной микроскопии во всех случаях были синтезированы сферические частицы диаметром 1-5 мкм, обладающие развитым рельефом поверхности (рис. 1).

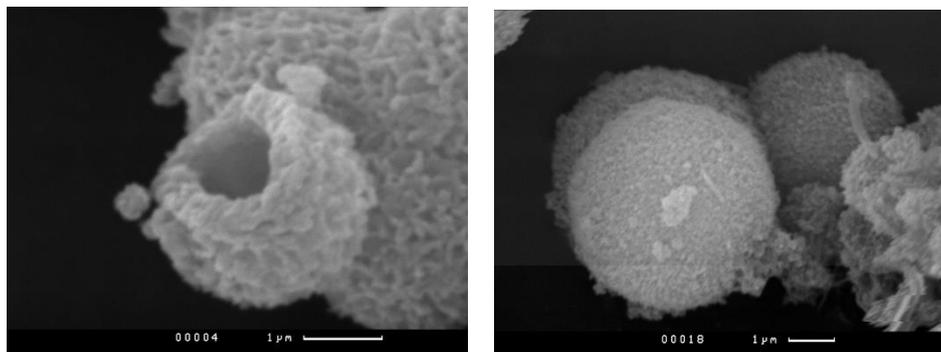


Рисунок 3. Электронные микрофотографии частиц гидроксиапатита, синтезированных ферментативным методом в водном растворе при начальной концентрации субстрата 0,02 М.



Синтезированные препараты обладают большой удельной площадью поверхности ($\sim 150 \text{ м}^2/\text{г}$) и являются мезопористыми. В некоторых частицах видны макроскопические полости. Концентрация субстрата существенно не влияет на величину удельной площади поверхности. Частицы, синтезированные в воде, обладают щелевидными порами с нежесткими стенками, а частицы, осажденные в буферной системе — хорошо сформированными цилиндрическими порами.

Для выявления деталей протекания процесса проводилась оценка падения активности фермента в ходе синтеза и параметров его сорбции на предварительно синтезированные образцы ГАП.

При синтезе гидроксиапатита в разных системах (вода и ТРИС-НСI) убывает 74 – 84 % щелочной фосфатазы, при этом величина обратимой сорбции фосфатазы в воде соответствует остаточной активности фермента в буферной системе после окончания синтеза. При сорбции щелочной фосфатазы на заранее сформированной структуре гидроксиапатита в воде 77 % фермента оказалась необратимо потеряно. Потери активности при сорбции близки к таковым при синтезе. Было предположено, что в водной системе фосфатаза сорбируется внутри пор частиц гидроксиапатита. В буферной системе сорбция проходила медленнее, потери фермента составили 33%. Потери активности при синтезе в буферной системе были связаны с запираемостью молекул фермента при росте структуры гидроксиапатита или агрегации первичных кристаллитов.

Для оценки глубины протекания реакции и конверсии глицерофосфата кальция была построена физико-химическая и математическая модель, описывающая распределение концентраций различных форм ортофосфорной и глицерофосфорной кислот в зависимости от pH реакционной смеси. Результаты показали, что в водных растворах невозможен ферментативный синтез с количественным выходом гидроксиапатита. По результатам расчетов он достигается при низких значениях pH ($\sim 2,3$) очень далеких как от оптимума активности фермента, так и от диапазона устойчивости ГАП.

По итогам эксперимента ферментативным методом были синтезированы достаточно крупные частицы ГАП с развитой поверхностью. Это важно при использовании их в качестве носителей лекарственных препаратов и радионуклидов. Было показано, что в процессе синтеза происходит уход фермента в твердую фазу осадка. При синтезе в воде этот уход связан с прочной сорбцией фермента в порах осадка, в случае щелочной буферной системы — с запираемостью фермента внутри растущих частиц.

[1] Северин А.В., Васильев А.Н., Гопин А.В., Власова И.Э., Черных Е.В. Динамика сорбции-десорбции терапевтического α -эмиттера ^{223}Ra на гранулированном гидроксиапатите. *Радиохимия*. 2019. Т.61. №3. С.244-250.



ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ГЛЮКОЗНЫЕ БИОСЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРОВ АЗИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Орлов А.К.^{*}, Карякин А.А.^{**}, Комкова М.А.^{**}

^{*} *Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail: pk@fnt.msu.ru*

^{**} *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail: press@chem.msu.ru*

Для прямого биоэлектрокатализа требуется ориентация фермента на поверхности электрода. В биосенсорах на основе прямого биоэлектрокатализа в качестве биораспознающего элемента возможно использовать глюкозодегидрогеназу, а в качестве искусственных акцепторов электронов – проводящие полимеры. Такой подход, с одной стороны, позволяет включать в основную цепь полимера различные заместители и, таким образом, управлять ориентацией фермента. С другой стороны, проводящее покрытие не блокирует транспорт электронов.

Для изучения ориентационного эффекта полимеров азиновых красителей в НИР были рассмотрены полимеры метиленового синего, метиленового зеленого, толуидинового синего, азура А и кумаси бриллиантового синего. Синтез полиазинов проводили в режиме циклической вольтамперометрии [1]. При этом варьировали количество осаждённого полимера путём изменения числа циклов электрополимеризации. Пироллохинолинхинон-зависимая глюкозодегидрогеназа (ПХХ-ГДГ) была иммобилизована на электродах путем адсорбции из растворов.

Использование полимеров в качестве акцепторов электронов позволяет улучшить операционную стабильность разработанных биосенсоров в режиме хроноамперометрии в проточно-инжекционной системе. Так, даже после 250-ой инъекции раствора глюкозы хроноамперометрические отклики достигали 75% первоначального отклика.

Зависимость максимального биоэлектрокаталитического тока от рабочего потенциала на электроде, модифицированного полиметиленовым голубым, с потенциалом полуволны, совпадающий с формальным редокс-потенциалом кофактора в составе фермента ($E_{1/2} = 120 \pm 10$ мВ). Для пМЗ наблюдается две полуволны, одна из которых соответствует редокс-потенциалу кофактора, а вторая соответствует образованию семихинонной формы ПХХ ($E_{1/2} = -80 \pm 7$ мВ) [2]. Ранее подобная стабилизация семихинона зафиксирована в системе RQQ- глюкозодегидрогеназа|углеродные нанотрубки, для которой наблюдался прямой биоэлектрокатализ.



Эффективность прямого биоэлектрокатализа и количество адсорбированного фермента изучали по соотношению биоэлектрокаталитических токов в присутствии и отсутствии подвижного диффундирующего медиатора феназина метасульфата. Так, при одинаковой нагрузке фермента полимеры азиновых красителей позволяют усилить биоэлектрокаталитический ток в сравнении с немодифицированным графитовым электродом в 70 раз в случае полиметиленового синего и в 700 раз в случае полиметиленового зеленого. Максимальный электрокаталитический ток для биосенсора на основе пМЗ в оптимальных условиях – $220 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ – всего в 5 раз меньше, чем в присутствии феназина метасульфата, что свидетельствует о высокой эффективности прямого биоэлектрокатализа [2].

Низкий предел обнаружения ($\sim 0.2 \text{ мкМ}$) позволяет детектировать субмикромольные количества глюкозы в сложных биологических матрицах. Так, было проведено исследование содержания глюкозы в неразбавленном поте в квазистационарном режиме. Коэффициент корреляции Пирсона с референсными значениями составил 0,89 [2]. Таким образом, данный сенсор может быть эффективным инструментом для диагностики сахарного диабета по содержанию глюкозы в неразбавленном поте.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ #21-73-10123.

Литература

- [1]. A.A. Karyakin, E.E. Karyakina, and H.L. Schmidt, *Electroanalysis*, 1999. 11(3): p. 149-155.
- [2] Komkova, M. A., Orlov, A. K., Galushin, A. A., Andreev, E. A., & Karyakin, A. A., Anchoring PQQ-Glucose Dehydrogenase with Electropolymerized Azines for the Most Efficient Bioelectrocatalysis. *Analytical Chemistry*, 2021, 93(35), 12116–12121.



МАССОВЫЙ РАСХОД И ПЕРЕДАЧА ИМПУЛЬСА В НАНОПОРИСТЫХ МЕМБРАНАХ В ПРОМЕЖУТОЧНОМ РЕЖИМЕ ТЕЧЕНИЯ

Подголин С.К.^{*}, Петухов Д.И.^{**}, Лоймер Т.^{***}, Елисеев А.А.^{*}

**Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail: s.podgolin@gmail.com*

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

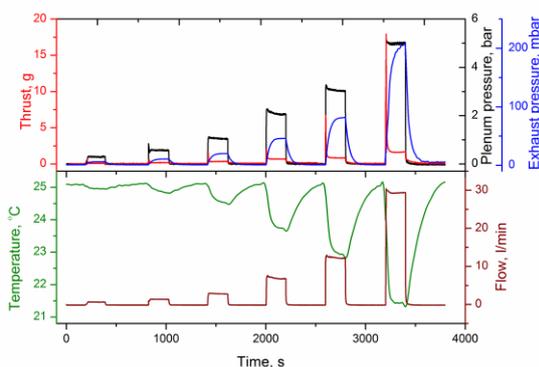
**** Институт механики жидкости и теплопередачи,
Венский технический университет,
1060 Вена, Австрия*

Взаимодействиям проникающих молекул с проницаемыми средами незаслуженно уделяется мало внимания в современных науках. В микрофлюидике и двигательных установках сопла и отверстия обычно рассматриваются без учета взаимодействия топлива со стенками отверстий, в то время как в мембранных науках предполагается, что пенетранты не должны передавать импульс мембранам. Между тем, в обеих этих областях тенденция непрерывного уменьшения размеров каналов до размеров, сопоставимых с длиной скачка молекулы или средней длиной свободного пробега, предполагает возрастающую роль взаимодействия частиц со стенками пор мембраны. С другой стороны, эти взаимодействия могут существенно повлиять на общий закон расширения газа. Действительно, любое столкновение молекулы со стенкой можно рассматривать как уравнивание температуры газа с локальной температурой стенки. Это становится особенно важным в области «промежуточного» течения, когда число столкновений газ–газ и газ–стена становится одного порядка. При этом, стенки могут обеспечить достаточно высокую теплопроводность с необходимой теплопередачей к потоку газа, чтобы достичь близкого к изотермическому расширению и повлиять как на импульс, так и на эффективность теплопередачи.

Таким образом, основной целью данной работы была экспериментальное исследование передачи импульса на нанопористых трековых мембранах с широким диапазоном размеров пор с использованием в качестве рабочего тела постоянных газов, при различных давлениях над и под мембраной.

Насколько нам известно, это первая работа, в которой представлены экспериментальные данные по передаче импульсов в наноканалах в переходных и свободномолекулярных режимах течения.

а)



б)

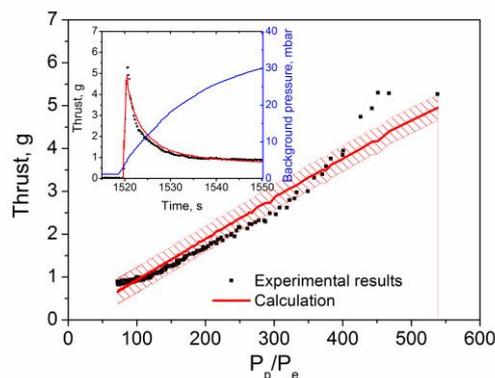


Рисунок 1- Общий вид экспериментальной кривой (а) и зависимость тягового усилия от трансмембранного давления (б)

В ходе работы было проведено экспериментальное исследование передачи импульса в нанопористых полимерных трековых мембранах с диаметром пор от 100 до 1300 нм и длиной наноканалов 12-20 мкм с использованием постоянных газов (He , N_2 , CO_2 и SF_6) в широком диапазоне давлений до и после мембраны. Массовый расход через мембраны был описан как комбинация диффузии Кнудсена и вязкого потока при числах Кнудсена выше 0,1 и становится критическим при более низких числах Кнудсена. Коэффициент разряда для полученных мембран составлял 0,6, что делало скорость течения газа аналогичной скорости течения в тонких отверстиях. Эффект объясняется зеркальным отражением молекул от стенок пор при малых углах падения. Установлено, что скорость истечения газа зависит от отношения входного давления к выходному давлению и отношения длины канала к диаметру, достигая 0,9 скорости расширения газа в вакуум (до 2 М). Близкое к изотермическому расширение происходит в наноканалах всех размеров. Приведено общее количественное описание расширения газа в наноканалах. Наибольшая тяга создается в режиме критического потока с газом SF_6 , и значение $4,5 \text{ Н см}^2$ достигается при расходе топлива $0,165 \text{ кг (см}^2 \text{ с)}^{-1}$ для мембран с диаметром пор 1300 нм. Для гелия достигается удельный импульс 138 с. Результаты показывают перспективы использования нанопористых мембран в двигательных установках на холодном газе.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-58-14003.

[1] S. K. Podgolin, D. I. Petukhov, T. Loimer, A. A. Eliseev // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2021. — no. 23. — P. 17134–17141.

НОВЫЕ МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ АЗИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Прихно И.А.^{*}, Комкова М.А.^{**}, Петухов Д.И.^{***}, Елисеев А.А.^{***}

^{*} Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail ivan_prikhno@mail.ru

^{**} Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

Методом электрополимеризации диазиновых красителей на поверхности мембран анодного оксида алюминия с диаметром пор 40 нм с напыленным проводящим слоем сформированы новые мембранные материалы на основе поли-(метиленового зеленого) и поли-(нейтрального красного). Электрополимеризацию проводили в режиме циклической вольтамперометрии в слабощелочной среде (боратный буфер, pH=9). Для контроля пористости и размера пор варьировали скорость развертки потенциала, для контроля толщины полимерной пленки - количество циклов электроосаждения.

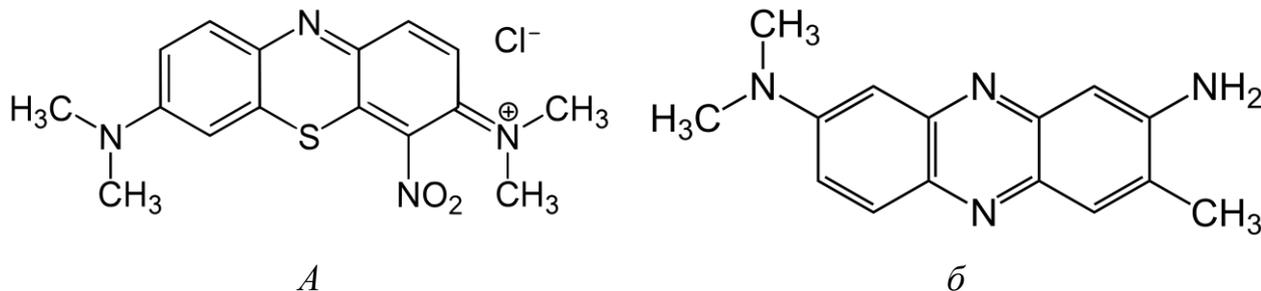


Рис. 1. Формулы использованных в работе азиновых красителей. *a* – метиленовый зеленый; *б* – нейтральный красный.

Исследование микроструктуры мембран проводили методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Толщина покрытий составила до 100 нм. При исследовании проницаемости различных газов через полученные мембраны было обнаружено, что мембранные материалы на основе полиметиленового зеленого проявляют селективность по воде и н-бутану: для мембраны, полученной при скорости развертки потенциала 50 мВ/с и 4 циклах электроосаждения, был достигнут идеальный фактор разделения н-бутан/метан 73. В свою очередь, для мембраны, полученной при скорости развертки потенциала 20 мВ/с и 4,5 циклах электроосаждения полиметиленового зеленого, был достигнут идеальный фактор разделения вода/азот 160. Изучено влияние изменений в пористости и толщины мембраны на селективность по отношению к различным газам.

Было показано, что селективность газоразделения на полимерах азиновых красителей определяется сорбционной селективностью. Исследование абсорбционных характеристик пленок полиметиленового зеленого, нанесенных на кварцевые микрорезонаторы, показало существенно более высокие значения растворимости “быстрых” компонентов (рис.2).

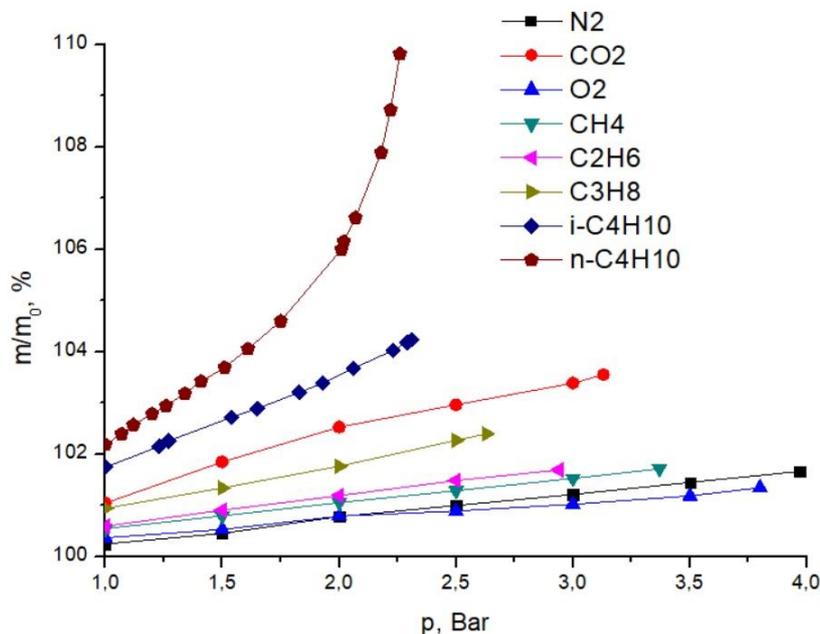


Рис. 2. Зависимость масс сорбированных на полиметиленовый зеленый (скорость развертки потенциала 20 мВ/с, 2 цикла) газов от давления.

Мембранные материалы на основе электрополимеризованных азиновых красителей ранее не были описаны в литературе. Данные материалы могут применяться для осушения различных газов. За счет электроактивности данных полимеров может быть возможно управление проницаемостью и селективностью данных материалов путем приложения к ним потенциала.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 20-7910205.



МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПРОЦЕССАХ ПЕРВАПОРАЦИИ

Рыжов И.А., Петухов Д.И.

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail ik345@yandex.ru*

Перспективным мембранным процессом для разделения жидких смесей, является первапорация, посредством которой происходит разделение веществ путем их испарения через мембрану. Первапорация является актуальным способом дегидратации водно-спиртовых смесей. В силу своей высокой эффективности, низкого энергопотребления и эксплуатационных преимуществ, первапорация может являться альтернативой традиционным методам, основанным на ректификации, перегонке или химическом связывании воды. В качестве селективного слоя в мембранах для процессов первапорации может использоваться оксид графена (GO). Гидрофильные группы GO позволяют диспергировать его в воде, создавая суспензию наночастиц, которые при нанесении на пористую подложку образуют взаимосвязанную слоистую структуру. Через такую мембрану возможна диффузия паров воды, при этом диффузия молекул спирта затруднена. Целью данной работы является изучение процессов первапорации с использованием мембран на основе оксида графена для разделения водно-спиртовых смесей.

Оксид графена синтезировали модифицированным методом Хаммерса. Для этого среднечашуйчатый графит окисляли с помощью перманганата калия в смеси концентрированных серной и фосфорной кислот. Полученную смесь обработали избытком щавелевой кислоты, разбавили, подвергли многократному центрифугированию и промыванию дистиллированной водой, а затем очистке методом диализа. В результате получилась концентрированная суспензия наночастиц оксида графена, которую разбавили в 400 раз, и после проведения ультразвуковой обработки использовали для нанесения GO на пористые подложки.

Изготовлена серия мембран с селективным слоем оксида графена различной толщины, полученных путем вакуумной фильтрации различного объема суспензии оксида графена (2.5, 5, 7.5 и 10 мл) через подложку трековой мембраны с диаметром пор 200 нм из полиэтилентерифталата. Микроструктура данных мембран охарактеризована методом РЭМ. Увеличение толщины мембраны приводит к формированию дефектов, что увеличивает газопроницаемость мембран и снижает их селективность в процессе первапорационного разделения вода/спирт (Рис. 1). Наилучшие результаты продемонстрировала мембрана, полученная путем фильтрации 5 мл суспензии GO, проницаемость которой составила 0,426 кг/(м²*ч), при селективности H₂O/C₂H₅OH – 5 (уменьшение содержания EtOH после первапорации в 5 раз).

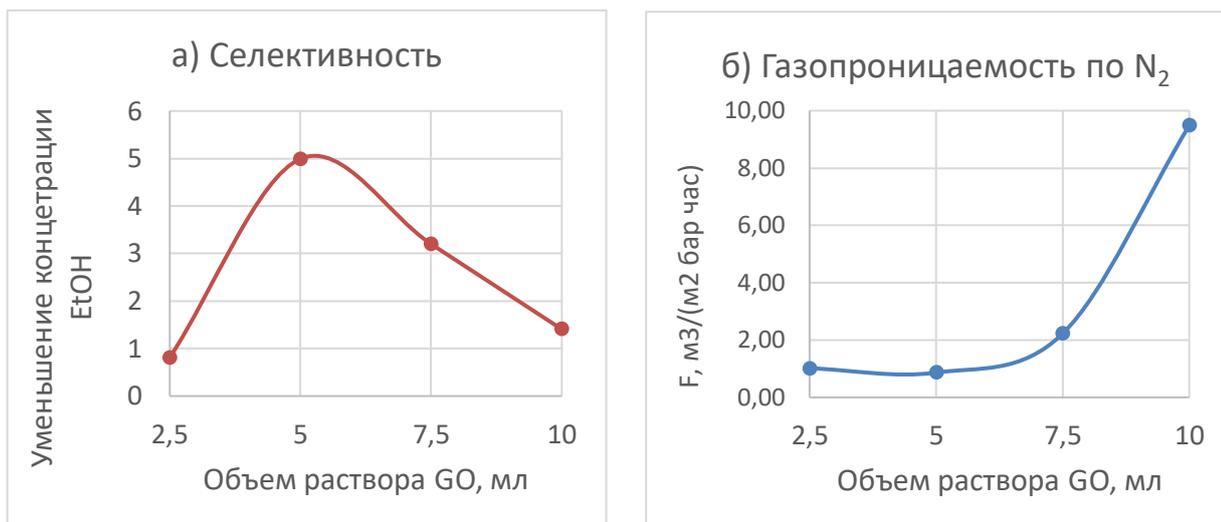


Рис. 1. Зависимости селективности(а) и газопроницаемости по азоту(б) от объема раствора GO, прошедшего через мембрану.

Для дальнейшего улучшения характеристик мембран были опробованы более гидрофильные подложки из ацетата целлюлозы и полиэфирсульфона, это позволило на порядок снизить газопроницаемость композитной мембраны.



НАНОКАПСУЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ МУЛЬТИСЛОЁВ, АДсорбированных на пористых сферических частицах диоксида кремния

Симонова А.А.*, Сыбачин А.В.**

*Факультет наук о материалах МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия, e-mail anasimkasim@mail.ru

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

Разработка систем для адресной доставки лекарств – одна из важных задач современной биомедицины. Одними из наиболее эффективных носителей для таких систем являются нанокapsулы, способные доставлять заданное количество биологически активного вещества в заданный участок организма и обладающие контролируемой скоростью высвобождения.

В этой работе в качестве основы таких капсул использовались полые пористые наночастицы диоксида кремния SiO_2 диаметром 65 нм, их пористая структура обеспечивает транспорт низкомолекулярных веществ как внутрь наночастицы, так и в обратном направлении. Поэтому для изолирования инкапсулированного содержимого были сформированы на поверхности нанокapsулы полимерные мультислои. Такие структуры были созданы путем последовательной адсорбции полимерных молекул из водных растворов на поверхность ядра. Их взаимодействие имеет электростатическую природу.

В качестве поликатионов были использованы биоразлагаемые полипептиды полилизин и короткоцепной полигистидин. Было обнаружено, что при добавлении короткоцепного полигистидина к наночастицам SiO_2 не удается получить индивидуальные нанокapsулы – образуется исключительно агрегаты. При использовании полилизина оказалось возможным получить индивидуальные нанокapsулы размером 80-90 нм. На следующем этапе была произведена модификация комплексов SiO_2 -поликатион полианионами – гиалуроновой кислотой. Было выявлено, что при добавлении гиалуроновой кислоты молекулярной массы 10-40 тыс. были получены индивидуальные частицы размером 100-150 нм.

Для изучения процессов загрузки и высвобождения лекарств из нанокapsул была исследована кинетика вытекания низкомолекулярных соединений на примере красителя родамина 6Б методом флуориметрии.

На основании полученных результатов были оценены перспективы использования синтезированных нанокapsул в фармакологии.

**3. ПОЛУЧЕНИЕ
И ПРИМЕНЕНИЕ
НОВЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ**



МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭНДОЭДРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ГАЛОГЕНИДАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Анучин Н.М.*, Еняшин А.Н.*

* *Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, 620990, Екатеринбург, Россия, e-mail niko-anuchin@yandex.ru*

Большой интерес исследователей вызывают свойства углеродных нанотрубок, как наноконтейнеров, например, включающих галогениды металлов. Образующиеся комплексы могут быть использованы, например, для внедрения радиофармацевтических и контрастных агентов в клетки и органы [1], в качестве нанотермометра клеточной среды [2]. Такое применение подразумевает наличие высоких прочностных и упругих характеристик. Однако, несмотря на наличие детального описания в литературе методов синтеза, электронных и структурных свойств таких комплексов, сведения об их механических свойствах практически отсутствуют.

В настоящей работе методом теории функционала электронной плотности в программном пакете SIESTA изучены эндоэдральные комплексы на основе одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) типа «зигзаг» (n,0) с хиральными индексами n от 7 до 12 и типа «кресло» (n,n) с n от 12 до 18, включающих кристаллические наностержни хлорида калия, иодидов калия и натрия двухатомной толщины. Обнаружено, что энергия интеркаляции указанными формами галогенидов не зависит от хиральности и определяется диаметром ОУНТ: наиболее оптимальными для внедрения KCl, KI и NaI являются ОУНТ с радиусами 7.0 Å, 7.3 Å и 7.5 Å, соответственно.

Для всего ряда комплексов и их родительских наноструктур - ОУНТ и наностержней - рассчитаны модули Юнга. Показано, что продольная упругость комплексов систематически падает в зависимости от диаметра ОУНТ (Рис. 2), а их модули Юнга составляют 50-90% от модуля Юнга соответствующей полой ОУНТ,

Электронные свойства эндоэдральных комплексов, сохраняющих стехиометрию исходных компонентов предопределяются электронными свойствами ОУНТ: как потолок валентной зоны, так и дно зоны проводимости ОУНТ располагаются в запрещенной щели галогенида. Появление вакансий галогена или металла в галогенидной части комплекса на основе полупроводниковых ОУНТ приводит к n- и p-типу проводимости, соответственно.

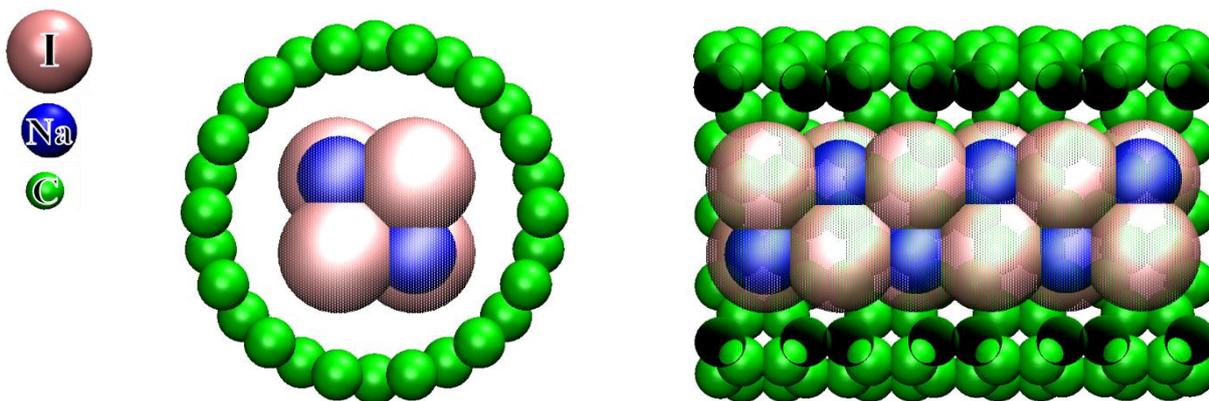


Рис. 1. Модель эндоэдрального комплекса углеродной нанотрубки (ОУНТ) с галогенидами щелочного металла на примере $\text{NaI}@(\text{14},0)\text{ОУНТ}$.

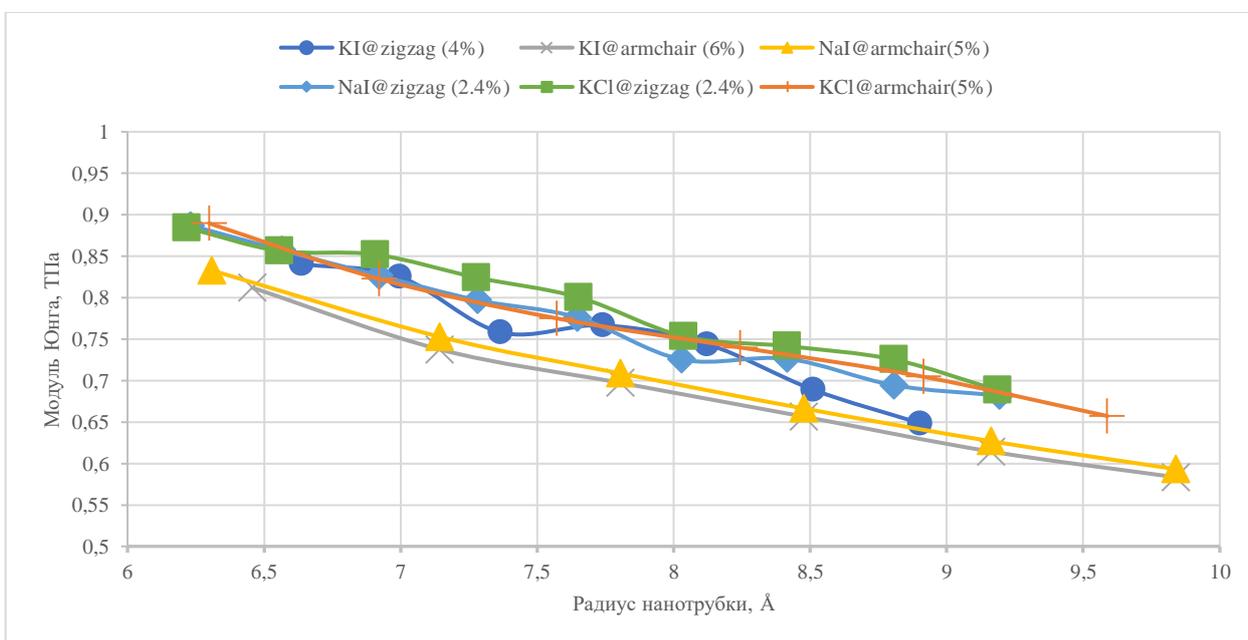


Рис. 2. Модуль Юнга для эндоэдральных комплексов одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) с наностержнями галогенидов щелочных металлов (MX) в зависимости от радиуса ОУНТ и типа галогенида. В скобках приведен фактор несоответствия между параметрами решёток одномерных MX и ОУНТ. Заметен общий тренд снижения продольной упругости при увеличении радиуса, тогда как у полых ОУНТ модуль Юнга в общем случае остается постоянным [3]

[1] Wang J.T.W. et al. Neutron Activated ^{153}Sm Sealed in Carbon Nanocapsules for in Vivo Imaging and Tumor Radiotherapy // ACS Nano. American Chemical Society, 2020. Vol. 14, № 1. P. 129–141.

[2] Vyalikh A. et al. A carbon-wrapped nanoscaled thermometer for temperature control in biological environments // Nanomedicine. 2008. Vol. 3, № 3. P. 321–327.

[3] Pal G., Kumar S. Mechanical properties of isolated carbon nanotube // Carbon Nanotube-Reinforced Polymers: From Nanoscale to Macroscale. Elsevier Inc., 2018. P. 173–199.



ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ АНОДНОГО ОКСИДА ТИТАНА

Белокозенко М.А.¹, Саполетова Н.А.², Кушнир С.Е.^{1,2}, Напольский К.С.^{1,2,3}

¹ Факультет наук о материалах МГУ имени М.В.Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail: margarita.belokozenko@yandex.ru

² Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, 119991, Москва, Россия

³ Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), 141701, Долгопрудный, Московская область, Россия

Одномерные фотонные кристаллы (ФК) на основе анодного оксида титана (АОТ) представляют собой массив ориентированных перпендикулярно титановой подложке нанотрубок, внутренний диаметр которых периодически изменяется вдоль их оси. ФК обладают фотонной запрещенной зоной (ФЗЗ) – оптическим диапазоном, в котором свет не может распространяться через ФК. Положение ФЗЗ является важной характеристикой ФК при их применении в фотонике, фотокатализе и фотовольтаике. В процессе анодного окисления титана одновременно с образованием оксида титана происходит его растворение, которое приводит к сдвигу положения ФЗЗ в коротковолновую область спектра в соответствии с законом Брэгга-Снелла [1]. Природа растворения стенок нанотрубок во время синтеза ФК на основе АОТ до конца не изучена, что осложняет точный контроль положения ФЗЗ. Поэтому целью данной работы является исследование влияния процесса растворения стенок нанотрубок АОТ в процессе анодирования на положение и интенсивность отражения ФЗЗ.

Для получения ФК на основе АОТ применяли метод модуляции напряжения от плотности заряда анодирования $U(q)$ [2]. В процессе анодирования использовали прямоугольный профиль $U(q)$ с переключением напряжения между 50 и 70 В. Изменение напряжения происходило каждые $0,15 \text{ Кл/см}^2$ и продолжалось до достижения суммарной плотности заряда 9 Кл/см^2 . Анодирование титана проводили при $30 \text{ }^\circ\text{C}$ в электролите на основе этиленгликоля, содержащем $0,09 \text{ М NH}_4\text{F}$, $0,09 \text{ М CH}_3\text{COONH}_4$ и $1,2 \text{ М H}_2\text{O}$. Была получена серия образцов ФК с одинаковым положением ФЗЗ $991 \pm 10 \text{ нм}$. Затем ФК выдерживали (травили) в электролите анодирования при приложении постоянного напряжения 40, 45, 50 или 55 В для определения влияния растворения стенок нанотрубок АОТ на положение и интенсивность отражения ФЗЗ.

На рисунке 1 показана зависимость положения ФЗЗ от времени травления при различных напряжениях. Увеличение напряжения от 40 до 55 В приводит к более быстрому сдвигу ФЗЗ в коротковолновую область спектра.

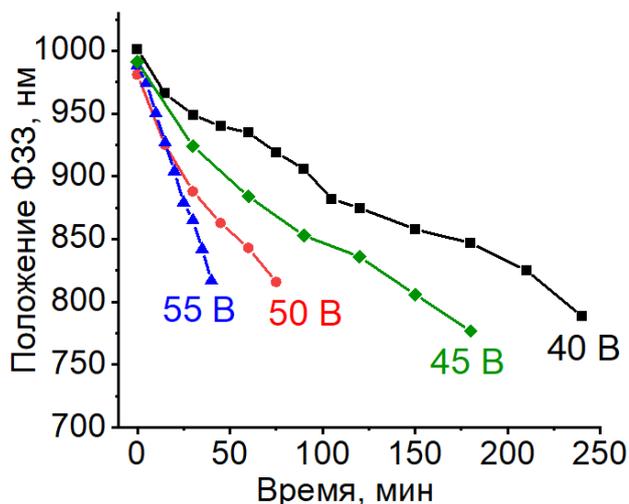


Рис. 1. Зависимость положения ФЗЗ ФК на основе АОТ от времени травления ФК при напряжениях 40, 45, 50 и 55 В.

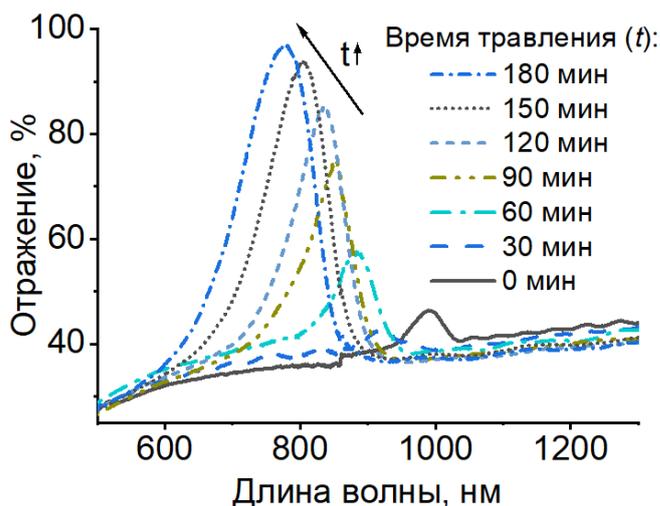


Рис. 2. Спектры диффузного отражения ФК на основе АОТ до и после травления при 45 В в течение различного времени.

Таким образом, варьируя время травления АОТ и значение постоянного напряжения, при котором происходит травление, можно точно контролировать положение ФЗЗ ФК на основе АОТ. Пористость ФК при травлении стенок нанотрубок увеличивается от 11–25 % (до травления) до 57–67 % после 40–240 минут травления в зависимости от приложенного напряжения. Повышение напряжения при травлении приводит к более быстрому увеличению пористости ФК на основе АОТ. Помимо изменения положения ФЗЗ по мере увеличения времени травления ФК происходит также рост интенсивности отражения ФЗЗ. На рисунке 2 показаны спектры диффузного отражения образца ФК до и после травления при 45 В в течение различного времени. Травление ФК при 45 В в течение 3 часов приводит к увеличению интенсивности отражения ФЗЗ с 46 до 97 %. Травление при других напряжениях даёт аналогичный эффект роста интенсивности отражения ФЗЗ по мере увеличения продолжительности травления.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-03-00946).

[1] Ozin G. A., Arsenault A. *Nanochemistry: a chemical approach to nanomaterials.* – Royal Society of Chemistry, 2015.

[2] Sapoletova, N.A., Kushnir, S.E., Napolskii, K.S. Anodic titanium oxide photonic crystals prepared by novel cyclic anodizing with voltage versus charge modulation // *Electrochemistry Communications*, 2018, № 91, P. 5–9.



СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЦЕРИЙ-ГАДОЛИНИЕВЫХ ЗОЛЕЙ И ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ МАКРОЦИКЛОВ В КАЧЕСТВЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ

Бешкарева Т.С.^{*,**}, Козлова Т.О.^{**}

* *Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова 119991, Москва, Россия, e-mail beshkareva.tanya@gmail.ru*

** *Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья ИОНХ РАН 119991, Москва, Россия*

В последнее время перспективным направлением в биомедицине является создание твердых растворов на основе нанокристаллического CeO_2 , содержащих гадолиний, в качестве контрастных агентов. Встроенный в структуру диоксида церия гадолиний проявляет минимальные токсичные свойства, по сравнению с широко используемыми сейчас хелатными комплексами гадолиния. Твердые растворы на основе церия и гадолиния привлекательны тем, что они пригодны не только для диагностики, но и для терапии, ввиду особых свойств нанокристаллического диоксида церия, в первую очередь, антиоксидантной активности. Для биомедицинских применений удобнее работать с агрегативно-устойчивыми золями, а не порошками. Наиболее часто в методах синтеза золь CeO_2 и твердых растворов на его основе используют органические стабилизаторы, например, лимонную кислоту. Перспективными стабилизаторами для биомедицинских применений могут служить тетрапиррольные соединения, в частности, фталоцианины, используемые в качестве платформ для доставки лекарственных средств, в том числе магниточувствительных соединений. Целью данной работы стала разработка способа получения агрегативно-устойчивых золь CeO_2 церия, допированного гадолинием, стабилизированного фталоцианинами.

В качестве основных методов синтеза использовали метод осаждения водным раствором аммиака и метод гидротермальной обработки (190°C , 6-24 ч) с использованием анионообменной смолы. В качестве исходных солей брали $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Мольное содержание гадолиния в исходных растворах составляло от 0 до 20%. Образцы анализировали методами рентгенофазового анализа, рентгеноспектрального микроанализа, просвечивающей электронной микроскопии, электронной спектроскопии поглощения, динамического рассеяния света, спектроскопии комбинационного рассеяния.

Комплексом методов физико-химического анализа показано, что использование анионообменной методики по сравнению с методикой осаждения



достоверно приводит к образованию золь диоксида церия, допированных гадолинием. Выявлено, что продолжительность гидротермальной обработки и процентное содержание допанта практически не влияют на размер частиц (~ 5 нм) и их форму в получаемых золях. Методом активированной хемилюминесценции выявлено, что золи, полученные методикой осаждения, обладают антиоксидантными свойствами. Проведена оценка степени сорбции фталоцианината цинка (~97%) на поверхности наночастиц диоксида церия, образующихся в результате осаждения раствором аммиака из раствора нитрата церия. Обнаружено, что агрегативная устойчивость золя диоксида церия, полученного анионообменным методом, напрямую определяется концентрацией фталоцианината цинка и их мольным соотношением. Так, если концентрация фталоцианината цинка составляет ≥ 0.0002 М (при концентрации золя 0.01 М и равных объемах золя и стабилизатора), золь остается стабильным.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 19-13-00416.



ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ И СМЕШАННЫХ НАТРИЙСОДЕРЖАЩИХ ФОСФАТОВ $\text{Ca}_{(3-x)}\text{Na}_{2x}(\text{PO}_4)_2$

Битанова В.А. *, Путляев В.И. *

* *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail viktorii.a.bitanova@chemistry.msu.ru*

Одними из перспективных материалов для регенерации костной ткани являются трикальцийфосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (ТКФ) и смешанные фосфаты кальция-натрия $\text{Ca}_{(3-x)}\text{Na}_{2x}(\text{PO}_4)_2$ (иногда обобщенно называемые натриевыми ренанитами: к ним относится собственно ренанит CaNaPO_4 , и упорядоченный твердый раствор – фаза «А» $\text{Ca}_{2.5}\text{Na}(\text{PO}_4)_2$). Для изготовления osteoconductive биокерамических имплантатов важен малый размер частиц используемых порошков (100–1000 нм) в связи с требованиями стереолитографической 3D-печати [1], поэтому целью работы стали разработка и апробация почти не освещенной в литературе методики растворного (золь-гель) синтеза данных соединений.

Были проанализированы требования к исходным веществам для синтеза ТКФ и фазы «А» и выбраны такие реагенты, как: этилендиаминтетраметилфосфоновая кислота ЭДТМФ (или её натриевая соль при получении фазы «А»), триэтилфосфат и трибутилфосфат в качестве различных источников фосфора [2], а также нитрат кальция. Лимонная кислота и этиленгликоль использовались для гелеобразования, которое происходило при нагревании или в ходе фотополимеризации. Гели были подвергнуты термической обработке при температурах в диапазоне 600°C–1000°C (температуры были выбраны на основе данных термических анализов).

Результаты показали, что использование алкилфосфатов влечет за собой нарушение соотношения Ca/P на стадии термической обработки геля из-за удаления фосфорсодержащего реагента из зоны реакции. Образуется смесь, содержащая ТКФ, гидроксиапатит и оксид кальция в различных соотношениях. В случае использования ЭДТМФ потери фосфора удастся избежать, по-видимому, вследствие связывания ЭДТМФ катионами кальция. Был сделан вывод, что лимонная кислота и ЭДТМФ в кислой среде способны выступать хелатирующими агентами и предотвращать выпадение в осадок кристаллических фосфатов кальция, кроме того, ЭДТМФ также выступает в качестве источника фосфора.

С использованием ЭДТМФ были синтезированы ТКФ и фаза «А» (так как модификация является высокотемпературной, при охлаждении была получена смесь ТКФ и ренанита) и проанализированы размеры частиц полученных порошков (табл. 1, рис. 1). После термической обработки гелей при 800°C–1000°C в результате начинающегося спекания образуются крупные частицы

диаметром более нескольких микрометров. Частицы значительно меньшего размера образуются при температурах 600°C –700°C.

Табл. 1. Микроморфология порошков

| | Температура термической обработки | Размер частиц по данным РЭМ. |
|----------|-----------------------------------|------------------------------|
| ТКФ | 750°C | 1 мкм |
| ТКФ | 1000°C | >1 мкм |
| Фаза «А» | 610°C | 100-200 нм |
| Фаза «А» | 680°C | 500-1000 нм |
| Фаза «А» | 800°C | >1 мкм |

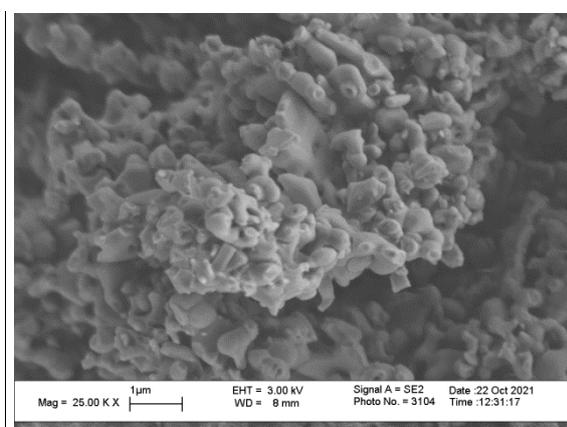
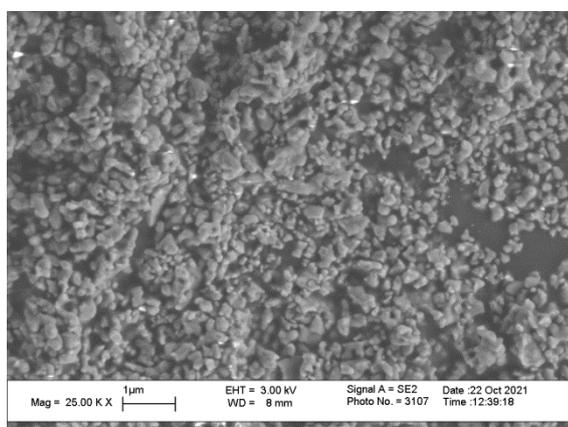


Рис. 1. Микроморфология порошков фазы «А», полученных термолизом гелей при 610°C (слева) и 680°C (справа)

Предложенная методика синтеза, по-видимому, имеет универсальный характер и позволяет синтезировать фазы заданного состава из системы CaO-Na₂O-K₂O-P₂O₅.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ 19-19-00587. Результаты, представленные в работе, получены на оборудовании, приобретённом за счет средств Программы развития Московского университета.

[1] Вересов А.Г., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д. Химия неорганических биоматериалов на основе фосфатов кальция. // *Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева*. 2004. Т. 48. №4. С. 52.

[2] Phosphorus Compounds, Organic. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. / Svara J., Weferling N., and Hofmann T. // *Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, 2012. 49 p.



СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГИБРИДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ZrC/МУНТ

Вилков И.В.*, Объедков А.М.*, Кетков С.Ю.*

** Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
603137, г. Нижний Новгород, Россия, mr.vilkof@yandex.ru*

Создание гибридных наноматериалов на основе углеродных нанотрубок (УНТ) и металлсодержащих нанопокровтий является актуальной задачей современной химии. Такие материалы благодаря уникальным свойствам как наноразмерных покрытий, так и носителя, роль которого играют многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), могут применяться в качестве эффективных возобновляемых катализаторов и сенсоров. Также одним из перспективных направлений исследований в современном материаловедении является создание новых конструкционных композитных материалов на основе полимерных или металлических матриц армированных углеродными нанотрубками для улучшения механо-прочностных и трибологических свойств. Для обеспечения смачиваемости и прочной адгезии между МУНТ и материалом матрицы необходимо создание интерфейса МУНТ, который обладал бы сродством с материалом матрицы. Таким, модифицирующим поверхность, интерфейсом могут служить металлсодержащие наночастицы или нанопокровтия.

В настоящей работе были синтезированы гибридные наноматериалы ZrC/МУНТ. Многостенные углеродные нанотрубки (Рис. 1 (а)) были получены в «Лаборатории гибридных наноматериалов», ИМХ РАН, методом разложения толуола на каталитических наночастицах железа, с использованием ферроцена в качестве прекурсора. Синтез гибридных материалов осуществлялся методом МОСVD в условиях среднего вакуума с использованием бис(циклопентадиенил) цирконий дихлорида ($ZrCp_2Cl_2$) в качестве прекурсора цирконийсодержащих нанопокровтий. Полученные гибридные наноматериалы были охарактеризованы различными физико-химическими методами. Морфология и строение образцов изучалась при помощи, сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронных микроскопий, фазовый состав при помощи рентгенодифракционного фазового анализа (РФА) и электронной микродифракции. Элементный состав при помощи энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии (ЭДС). Также, при помощи термогравиметрического анализа (ТГА) были определены термоокислительные характеристики образцов.

Гибридные наноматериалы ZrC/МУНТ представляют собой углеродные нанотрубки, декорированные либо дистанционно разделёнными наночастицами (Рис. 1 (б)), либо сплошным нанопокровтием ZrC (Рис. 1 (в)). Желательная морфология достигается подбором параметров синтеза, так при соотношении исходных прекурсоров $ZrCp_2Cl_2$:МУНТ меньших 3:1 предпочтительной

морфологией нанопокрyтия являются наночастицы, равномерно распределённые на поверхности МУНТ. Минимальный достигнутый средний размер наночастиц составил 7 нм. В случаях соотношения навесок прекурсоров > 3:1 была отмечена коагуляция наночастиц и их последующее срастание с образованием сплошных нанопокрyтий. При этом, варьируя начальное соотношение прекурсоров, можно достигать получения нанопокрyтия различной толщины от ~ 10 нм до ~ 100 нм.

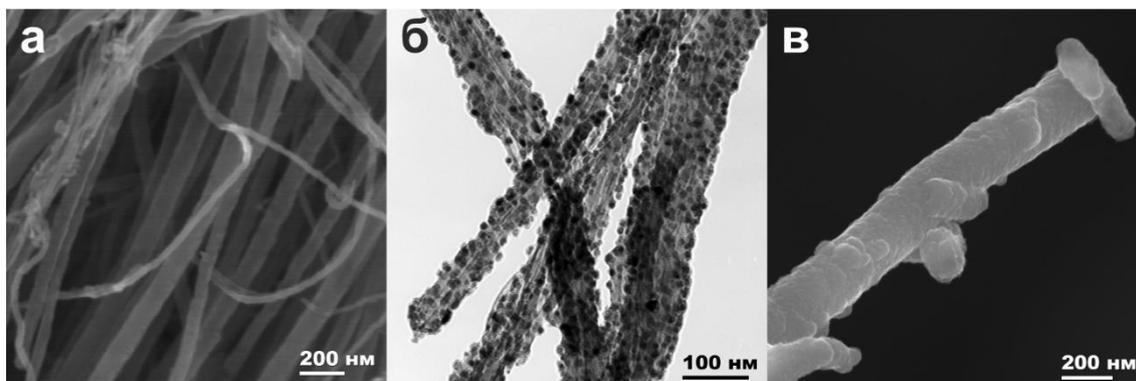


Рис. 1. Электронная микроскопия МУНТ и гибридного материала ZrC/МУНТ: а – СЭМ изображение исходных МУНТ; б – ПЭМ изображение гибридного наноматериала ZrC/МУНТ, полученного при соотношении прекурсоров 3:1; в – СЭМ изображение гибридного наноматериала ZrC/МУНТ, полученного при соотношении прекурсоров 10:1

Исследования химического состава методом ЭДС, при помощи сканирующей электронной микроскопии, показали наличие атомов С и Zr в составе нанопокрyтия и следовых количеств О. Присутствие кислорода объясняется его сорбцией как на поверхности МУНТ, так и на поверхности наночастиц или нанопокрyтий. Фазовый состав гибридных наноматериалов представлен двумя основными кристаллическими фазами: МУНТ и кубического ZrC, который был определён при помощи РФА и подтверждается методами электронной микродифракции.

Наличие нанопокрyтия ZrC на поверхности МУНТ, согласно ТГА, ускоряет окисление МУНТ при нагревании на воздухе, начало окисления МУНТ начинается при температуре около 450 °С, в то время как для исходных МУНТ эта температура составляет 600 °С.

Полученные гибридные наноматериалы ZrC/МУНТ будут исследованы на предмет упрочнения алюминиевых сплавов, полученных методами порошковой металлургии.

Работа выполнена при поддержке гранта Нижегородской области в сфере науки, технологий и техники № 316-06-16а-47/21.



ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ НАНОЧАСТИЦ ГИДРОКСИАПАТИТА НА ЕГО ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Главинская В.О., Сюккалова Е.А., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г.,
Осмоловская О.М.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии
198504, Санкт-Петербург, Россия, e-mail vladaglavinskaia@mail.ru*

Наночастицы гидроксиапатита на сегодняшний день находят широкое применение в различных областях (как «зеленый» катализатор органических реакций, сорбент для очистки сточных вод, в качестве пигмента) благодаря своим особым свойствам – биосовместимость, нетоксичность, доступность.

В инженерии костной ткани гидроксиапатит – её основной неорганический компонент – используется в виде керамики или в составе гибридных материалах. При получении керамики используют высокотемпературную обработку наночастиц, что делает актуальной проблему регулирования их термических свойств, что, по нашему мнению, может быть реализовано путем варьирования их размера и формы. В связи с этим, данная работа направлена на получение наночастиц гидроксиапатита с различными морфологическими параметрами и на комплексное изучение их термических свойств.

Для варьирования параметров наночастиц гидроксиапатита использовали метод осаждения и гидротермальной обработки при различных температурах, также изменяли состав реакционной смеси. Методами РФА, ПЭМ, ИК-спектроскопии были изучены морфологические параметры и состав поверхности полученных порошков, также была определена их удельная поверхность по методу БЭТ.

Установлено, что выдерживание предварительно подготовленной суспензии при повышенной температуре приводит к кратному увеличению размеров наночастиц, что указывает на протекание процесса ориентационного присоединения – срастания наночастиц за счет возникающих между ними взаимодействий, приводящего к формированию более крупных наночастиц. Параметры «исходных» наночастиц зависят от природы исходных реагентов в реакционной среде, а «конечных» наночастиц – от температуры выдерживания. Таким образом, нами было получено 14 образцов монокристаллических наночастиц, толщина которых изменяется от 11 до 40 нм, а соотношение осей – от 2 до 4.

Для изучения термических свойств наночастиц гидроксиапатита использовали метод термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале температур от 25 до 1200°C. Для уточнения процессов, которые происходят с образцом при нагревании, и отвечающих им температурных интервалов для ряда образцов был проведен термический



рентгенофазовый анализ, для всех образцов также снимали дифрактограммы после проведения исследований ТГА-ДСК.

Установлено, что для всех образцов характерно наличие трех температурных интервалов: потеря адсорбированной и связанной воды (от 100 до 300°C), перекристаллизацией и затем спеканием наночастиц (от 400 до 1100°C) и разложением в образовании трикальцийфосфата (от 700 до 1000°C). Конкретные температуры происходящих процессов и продукты разложения гидроксиапатита зависят от морфологических параметров исходных наночастиц. В целом, показано, что наночастицы, полученные в более жестких условиях и имеющие большие размеры, являются наиболее термически стойкими; установлены оптимальные диапазоны термоинициирования процессов спекания.

Таким образом, установлено, что морфологические параметры наночастиц гидроксиапатита оказывают значительное влияние на термические свойства материала; установлены условия получения образцов, разложение которых начинается только при 930°C.

Исследования были проведены на базе Ресурсных центров Научного парка СПбГУ: «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Инновационные технологии композитных наноматериалов», «Нанотехнологии».

Первый автор работы выражает благодарность Ассоциации выпускников СПбГУ за финансовую поддержку проводимых исследований.



ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНОГО 2D/3D-ПЕРЕХОДА В СУБНАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦАХ Au₁₀ МЕТОДАМИ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Елисеев Е.А.*, Пичугина Д.А.*

* *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail eliseewegor@yandex.ru*

Методами теории функционала плотности исследованы равновесия между различными структурными изомерами субнаноразмерных частиц золота Au₁₀, представляющих собой удобные модельные системы для активных центров нанесённых катализаторов; выбор такой стехиометрии характеризуется сопоставимостью энергий планарных и непланарных структур, что важно для выявления взаимосвязи состав-каталитические свойства. Также экспериментально установлено, что на подложке FeO_x каталитически активными являются бислойные кластеры субнанометрового размера (~5 Å), содержащие около 10 атомов, при этом монослойные структуры не вступают в каталитические процессы [1].

Исследование конфигурационного пространства непланарных структур проведено с помощью межатомного потенциала Gupta, параметризованного на основе энергий основных состояний ГЦК, ОЦК и простой кубической фаз металлического золота, а также димера Au₂, реализованного в программе ABCluster [2], с последующей оптимизацией полученных структур с помощью приближения GGA (функционал PBE) в четырёх электронном гамильтоновом формализме Дирака-Кулона-Брейта с полноэлектронным базисом Λ1, реализованным в квантовохимическом пакете «Природа» [3]. В ходе процедуры конформационного поиска средний размер кластера изменялся в пределах от 4 до 9 Å с шагом в 1 Å; для глобальной оптимизации функции потенциальной энергии ядер использовался алгоритм искусственной пчелиной колонии ABC. Полученные в ходе оптимизации геометрии структуры были проанализированы по RMSD, в результате был получен ряд структур (рис. 1), некоторые из которых были описаны в литературе [4].

В ходе систематического исследования конфигурационного пространства обнаружены переходы планарной структуры вытянутого шестиугольника, представляющего собой глобальный минимум кластера Au₁₀, в непланарные структуры, а также в планарные с другой конфигурацией (рис. 2). Рассчитаны термодинамические и кинетические характеристики процессов изомеризации. Установлено, что переходы планарного мотива как в непланарные, так и в планарные другой геометрии в газовой фазе характеризуются значительными кинетическими затруднениями и термодинамически невыгодны; напротив, активационные барьеры изомеризации между неплоскими структурами характеризуются достижимыми при нормальных условиях значениями энергий.

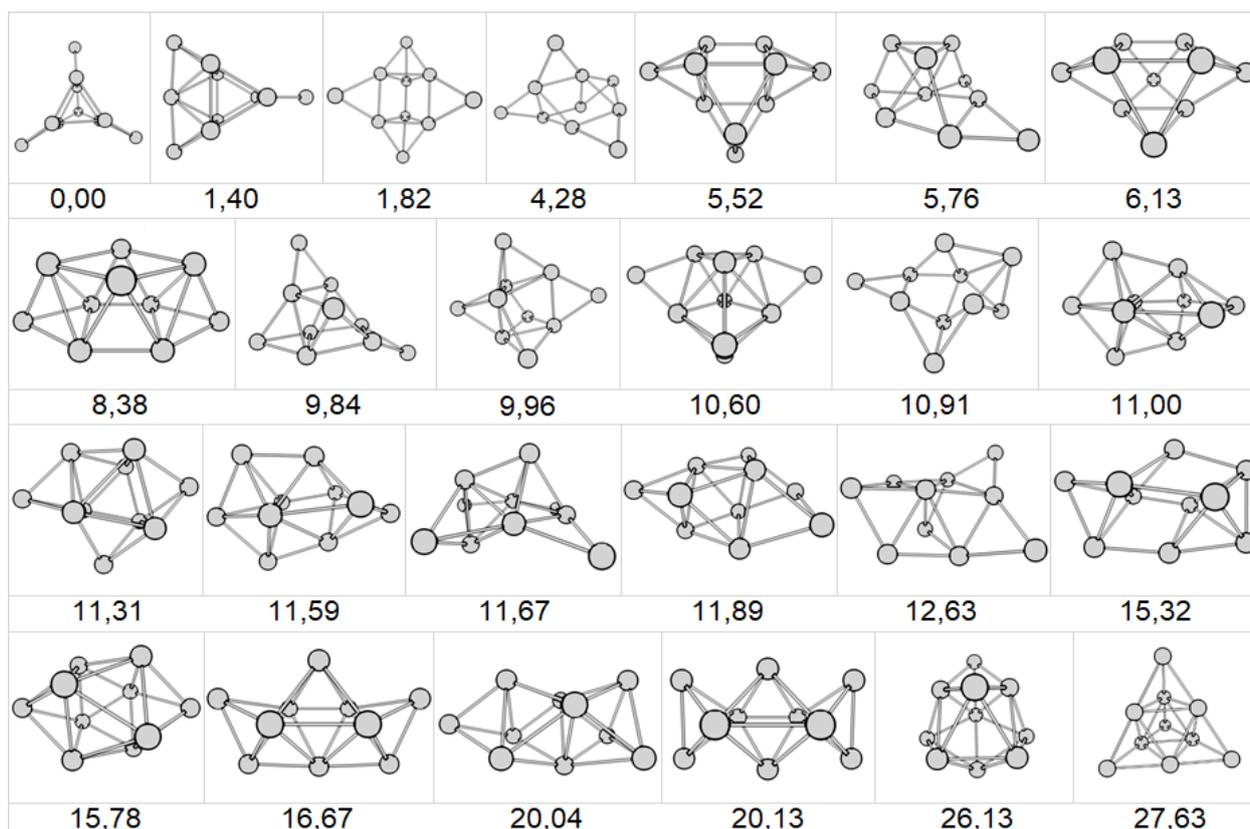


Рис. 1. Относительные энергии полученных в ходе оптимизации непланарных структур Au_{10} с учётом энергии нулевых колебаний, ккал/моль.

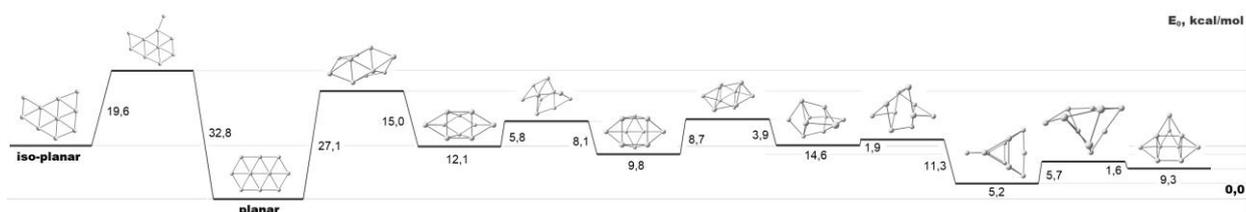


Рис. 2. Активационные барьеры изомеризации кластеров Au_{10} с учётом энергии нулевых колебаний, ккал/моль.

[1] Herzing, A. A., Kiely, C. J., Carley, A. F., Landon, P., & Hutchings, G. J. *Science* 321(5894) (2008) 1331–1335.

[2] Zhang, J., Dolg, M. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(37) (2015) 24173–24181.

[3] Laikov, D. N. *Chemical Physics Letters* 281(1-3) (1997) 151–156.

[4] Pyykkö, P. *Chemical Society Reviews* 37(9) (2008) 1967–1997.

МАГНИТНЫЕ КОМПОЗИТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ НАНОЧАСТИЦЫ МАГГЕМИТА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Зоирова З.О., * Спиридонов В.В.**

Студент, 1 г/о магистратуры

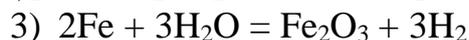
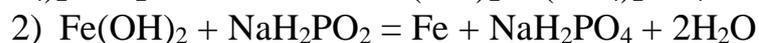
*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Факультет наук о материалах, Москва, Россия

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

E-mail: zoirovazuhra@mail.ru

В настоящее время терапия онкологических связана с поиском подходов для адресной доставки лекарственных препаратов к поражённым органам и тканям. Адресная доставка лекарственных препаратов позволяет уменьшить вредное воздействие препарата на здоровые органы, а также снизить дозу препарата и увеличить терапевтический эффект. Одним из этапов адресной доставки является иммобилизация лекарственного препарата на различных носителях. Одним из подходов для иммобилизации лекарственных препаратов является использование полимерных микрогелей [1].

Целью работы была получение магнитного композита, содержащего наночастицы маггемита. Используя оригинальную методику, был проведен синтез ряда композитов с различным содержанием магнитной фазы. Методом спектрофотометрии определено содержание железа в композитах: в наиболее наполненном оно составляет 20% по массе [2], [3].



Методом Мессбауэровской спектроскопии установлено, что неорганическая компонента, входящая в состав композитов на основе Na/Гиалуроната представляет собой маггемит.

Методом просвечивающей электронной микроскопии было получено изображение магнитных наночастиц, диаметр которых составил 8-20 нм. Изучены также магнитные свойства полученных нанокompозитов.

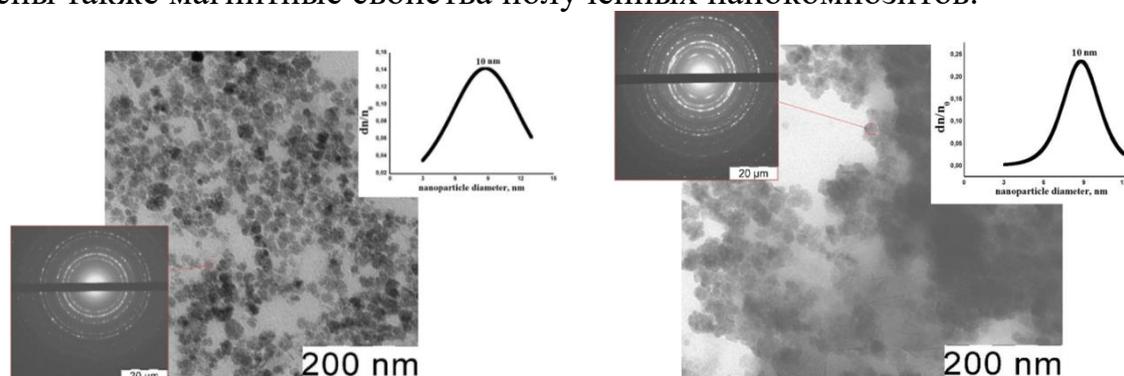


Рис. 1 ПЭМ-изображение, электронограмма нанокompозита и распределение наночастиц по размерам в композите с содержанием железа 9,8 % вес.

Методом сканирующей электронной микроскопии было проведено изучение морфологии нанокompозитов и исходной гиалуроновой кислоты.

Также получена информация о распределении магнитной компоненты по полисахаридной матрице.

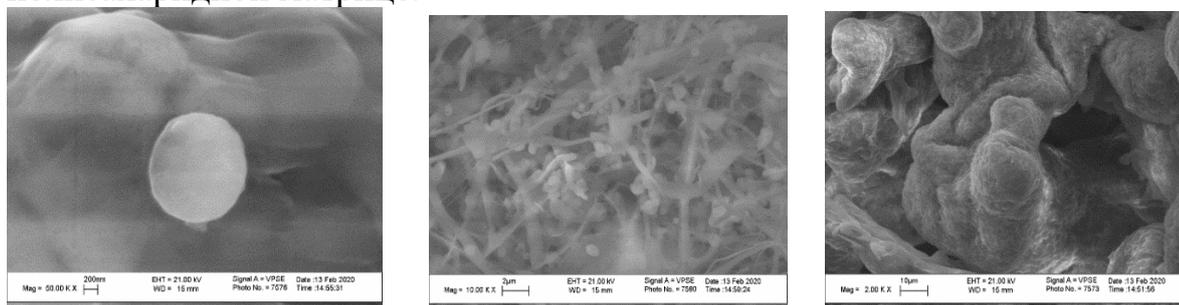


Рис. 2. СЭМ-изображения нанокompозита с содержанием железа 9,8 % вес.

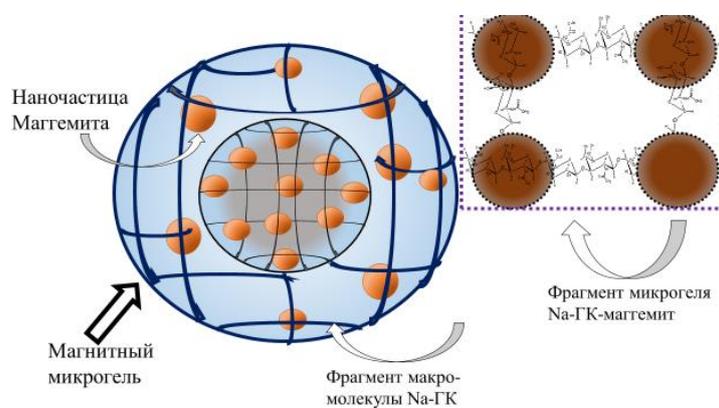


Рис. 3 Схематическое изображение частицы нанокompозита *Na-гиалуронат–маггемит*

Образование водорастворимого нанокompозитов *Na-гиалуронат–маггемит* происходит, вероятно, вследствие формирования пространственной трёхмерной структуры, в которой наночастицы, экранированы фрагментами макромолекул полисахарида. При этом функциональные группы полисахарида, не участвующие в стабилизации наночастиц, экспонированы наружу и обеспечивают растворимость полученных нанокompозитов.

1. В.Н. Никифоров, Медицинские применения магнитных наночастиц, Известия академии Инженерных Наук им. А.М. Прохорова (1), 23-34, 2013
2. Spiridonov V.V., Panova I.G., Makarova L.A., Zezin S.B., Novakova A.A., Baluyan T.G., Sybachin A.V., Kuznetsov V.V., Yaroslavov A.A.: Magneto-sensitive hybrid nanocomposites of water-soluble sodium alginate cross-linked with calcium ions and maghemite, Express polymer Letters, 12, 452-461, 2018
3. S. Inamdar, H.-S. Choi, M.-S. Kim, K. Chaudhari and J.-S. Yu, CrystEngComm, 257, 2012



БИОКЕРАМИКА НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ С КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

Каймонов М.Р.*, Сафронова Т.В.* , Тихомирова И.Н.** , Шаталова Т.Б.*

* Факультет Наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail: M.R.Kaimonov@yandex.ru

** Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Россия

В мире ежегодно проводится не менее 1 млн. операций с применением костной пластики, и эти операции занимают второе место по частоте пересадки тканей после операций по переливанию компонентов крови, что стимулирует развитие исследований в области биоматериалов для медицинского материаловедения. Биоматериалы должны соответствовать ряду требований: биосовместимость и биоактивность, биорезорбируемость, прочность выше 1 МПа, наличие как микропор (1 – 10 мкм), так и макропор (≤ 100 мкм). Данным требованиям удовлетворяет широкий спектр синтетических материалов как, например, материалы, основу которых составляют остеоиндуктивные фазы аморфных и/или кристаллических силикатов системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$. Получение кристаллических фаз в рассматриваемой системе основано на традиционном охлаждении расплава и золь-гель технологии с последующим расстекловыванием. Данные процессы экономически затратны, соответственно, требуется рассмотрение новых подходов к получению керамических материалов медицинского назначения.

Целью работы являлось получение керамического биоматериала в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ на основе синтетических фосфатов кальция и водного раствора силиката натрия.

Водный раствор силиката натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2.87\text{SiO}_2$ использовался в качестве связующего и прекурсора неорганической полимерной матрицы, а также одного из прекурсора целевой керамической фазы. В качестве наполнителя выступали синтетические порошки фосфатов кальция (ФК): гидроксипатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, трикальцийфосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, пирофосфат кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Дополнительно в состав порошковой смеси добавляли карбонат натрия Na_2CO_3 и оксид кальция CaO .

В работе были подготовлены высококонцентрированные суспензии, и получены прекерамические полуфабрикаты на их основе в форме балочек размером $30 \times 10 \times 10$ мм литьем в силиконовые формы. Отверждение высококонцентрированных суспензий происходило самопроизвольно в результате высыхания на воздухе и за счет поликонденсации водного раствора силиката натрия. По данным РФА было установлено отсутствие взаимодействия



между кальцийфосфатным наполнителем и водным раствором силиката натрия на стадии формования, затвердевания и сушки.

Керамические материалы после обжига при 1000°C включали преимущественно натрий кальциевый силикат $\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ и в небольшом количестве фазу β -ренанит $\beta\text{-NaCaPO}_4$. Геометрическая плотность материалов для всех образцов после обжига при 1000°C составила $0.76 - 0.78 \text{ г/см}^3$, а прочность на сжатие $2.5 - 3.5 \text{ МПа}$.

В работе установлена возможность формования простых 3-х мерных геометрических фигур на основе высококонцентрированные суспензии ФК в водном растворе силиката натрия с корректирующими добавками, соответственно, высококонцентрированные суспензии могут быть использованы для создания имплантата заданной архитектуры керамического скелета с использованием аддитивных технологий, в частности, экструзионной 3D-печати.

Таким образом, высококонцентрированные суспензии ФК в водном растворе силиката натрия с корректирующими добавками могут быть рекомендованы для получения пористой композиционной керамики в системе $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-29-11079.



СИНТЕЗ ФОТОННО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ГЕТЕРОСТРУКТУР СО СВОЙСТВАМИ ОПТИЧЕСКОГО МИКРОРЕЗОНАТОРА И ФОТОННОГО КРИСТАЛЛА НА ОСНОВЕ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Капелюшников А.С.*, Кушнир С.Е.** , Напольский К.С.**

* *Факультет наук о материалах МГУ М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия e-mail kapelushnikov@gmail.com*

** *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail panin@icr.chem.msu.ru*

Анодный оксид алюминия – материал в виде плёнки, получающийся при электрохимическом окислении алюминия. В кислых электролитах, частично растворяющих анодный оксид алюминия, образуются пористые плёнки. На основе пористых плёнок анодного оксида алюминия получают фотонные кристаллы. Фотонные кристаллы – материалы, структура которых характеризуется периодическим изменением показателя преломления в масштабе, сопоставимом с длиной волны света. Важнейшим свойством фотонных кристаллов является фотонная запрещённая зона – диапазон длин волн, запрещённый для распространения фотонов в результате брэгговской дифракции. На основе фотонно-кристаллических материалов создают цветные долговечные покрытия, сенсоры для определения концентрации заданных веществ в жидкости или газе. Чаще такие структуры используют для подавления распространения излучения в некотором диапазоне. Для решения этих задач удобно использовать анодирование, так как этот метод позволяет заранее установить положение фотонной запрещённой зоны.

При помощи анодирования можно создавать не только фотонные кристаллы, но и другие фотонно-кристаллические структуры. Например, в фотонном кристалле можно создать дефект, если во время анодирования сдвинуть фазу модуляции напряжения на полпериода. Получаемая таким образом структура имеет область резонансного пропускания и называется оптическим микрорезонатором.

Структуры с несколькими фотонными запрещёнными зонами создавались ранее, но до сих пор в литературе отсутствуют данные о получении фотонно-кристаллической гетероструктуры со свойствами фотонного кристалла и оптического микрорезонатора. Такая структура будет подавлять взаимодействие падающего излучения с веществом, заполняющем поры, в одном диапазоне спектра и усиливать в другом. Это свойство позволит создать источник света с узким спектральным диапазоном излучения.



Целью данной работы было получить фотонно-кристаллические гетероструктуры с несколькими ФЗЗ и оптическим микрорезонатором при помощи анодирования алюминия.

Анодирование отполированного высокочистого алюминия проводилось в 2 М H_2SO_4 , при температуре 2 ± 1 °С в режиме модуляции напряжения (U) от длины оптического пути (L) с использованием синусоидального профиля:

$$U(L) = \frac{U_{\max} - U_{\min}}{2} \sin\left(\frac{4\pi L}{\lambda} + \varphi_0\right) + \frac{U_{\max} + U_{\min}}{2}, \quad ((1))$$

где U_{\max} , U_{\min} – верхняя (15 В) и нижняя (10 В) границы диапазона напряжений, соответственно, λ – положение минимума пропускания ФЗЗ или пика пропускания оптического микрорезонатора, φ_0 – сдвиг фазы. Зависимость $U(L)$ задавалась как взвешенная сумма профилей анодирования, используемых для синтеза фотонного кристалла $\varphi_0 = \pi$ и оптического микрорезонатора $(\varphi_0 = \pi, L \leq \lambda/2 \times 100;$
 $\varphi_0 = 0, L > \lambda/2 \times 100)$.

В ходе работы была получена фотонно-кристаллическая гетероструктура с двумя ФЗЗ на 598,7 и 708,6 нм (пропускание 27,0% и 35,7% соответственно) и оптическим микрорезонатором на 613,4 нм (добротность 47,8; пропускание 52,0%). Среднее пропускание вне зон 85,0%.



ЭМУЛЬСИИ ПИКЕРИНГА НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ Cr- НАР: СИНТЕЗ СТАБИЛИЗАТОРА И ВАРЬИРОВАНИЕ РАЗМЕРОВ КАПЕЛЬ

Колоколова Н.Д., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А.,
Осмоловская О.М.

*Институт Химии СПбГУ,
198504, Санкт-Петербург, Россия, e-mail dmdv.natalie@gmail.com*

Косметическая промышленность является одним из самых быстро развивающихся промышленных секторов, который постоянно совершенствуется, осваивая всё новые технологии и внедряя инновационные, но экологически безопасные продукты.

Одним из популярных продуктов по уходу за кожей является эмульсия, поскольку это самая оптимальная система доставки биологически-активных веществ в кожу. Преимуществом эмульсий является то, что она состоит из несмешиваемых между собой в естественном состоянии двух или более жидкостей. Традиционно эмульсии стабилизируют с помощью поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Увеличение потребительского спроса на более безопасные и биоразлагаемые средства и стремление снизить неблагоприятное воздействие на окружающую среду привело к тому, что на сегодняшний день для замены ПАВ постепенно начинают использовать твердые частицы. К настоящему моменту показано, что эмульсии, стабилизированные микро- или наночастицами – эмульсии Пикеринга – также демонстрируют и выраженную стабильность в течение длительного времени.

Одними из популярных продуктов косметического производства являются средства с anti-age эффектом, имеющие свойство маскировки красных пятен. Мы считаем, что биосовместимый и биodeградируемый гидроксиапатит (НАр), способный продуцировать выработку коллагена в коже, может являться прекрасным компонентом для создания эмульсий Пикеринга. Для придания средству зеленого оттенка мы предлагаем использовать допированный хромом НАр, а также использовать такой важный ингредиент как витамин А. Он ускоряет процесс обновления клеток кожи, а также участвует в образовании эпителия, в результате чего эпидермис производит больше белка, и как следствие увеличивается синтез коллагена в коже.

Наночастицы гидроксиапатита получали методом осаждения с последующей гидротермальной обработкой при различных температурах, была разработана методика синтеза анизотропных частиц, поскольку согласно литературным данным именно такая форма демонстрирует лучшие свойства как стабилизаторы.

Полученные образцы были охарактеризованы методами РФА, ПЭМ, ИК спектроскопии, определена площадь удельной поверхности по методу БЭТ, дзета-потенциал и гидродинамический размер полученных наночастиц, а также



количество допанта в полученных образцах и ширина запрещенной зоны. Также изучена стабильность во времени эмульсий Пикеринга, полученных с использованием синтезированных наночастиц на основе системы оливковое масло – вода, и с помощью оптического микроскопа определен размер капель свежеприготовленных эмульсий.

Полученные образцы, выбранные для получения эмульсий, состоят из вытянутых монокристаллических наночастиц стержнеобразной формы, толщина которых варьируется от 11 до 18 нм, длина – от 85 до 100 нм и зависит от температуры синтеза. Соотношение длины к толщине составляет от 5.6 до 7.4.

Определены параметры наночастиц стабилизатора и соотношение компонентов (наночастицы, вода, масло), приводящие к получению стабильных эмульсий Пикеринга. Показано, что размер капель эмульсии экспоненциально уменьшается с увеличением массы наночастиц, и составляет от 2.61 до 3.27 мкм.

Установлено, что введение в состав фазы масла витамина А в виде ретинола пальмитата, который используется для устранения возрастных изменений, возможной пигментации кожи, в принятом в косметологии количестве привело к уменьшению размера капель эмульсии до 2.18 и 2.39 мкм в зависимости от параметров стабилизатора.

Таким образом, нами разработана методика синтеза наночастиц гидроксиапатита зеленого цвета, получены стабильные эмульсии Пикеринга на его основе, а также показана возможность введения в состав фазы масла жирорастворимых косметических ингредиентов.

Исследования проводились на оборудовании Научного парка СПбГУ: «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», РЦ «Нанотехнологии».



ИЗГОТОВЛЕНИЕ ФОТОННО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕМПЛАТОВ СО СТРУКТУРОЙ «ДРОВЯНОЙ ПОЛЕННИЦЫ» ИЗ ГИБРИДНОГО ФОТОКОМПОЗИТА ORMOSOMP® МЕТОДОМ ДВУХФОТОННОЙ «3D-ПЕЧАТИ»

Кузнецов А.С.*, Колымагин Д.А.**

* Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail alex.s.kuznetsov@icloud.com

** Лаборатория 3D-печати функциональных микроструктур МФТИ, 141701,
Долгопрудный, Московская область, Россия

Фотонно-кристаллические структуры с полной (т.е. наблюдающейся для всех направлений) фотонной запрещённой зоной в видимой области электромагнитного спектра представляют огромный интерес для квантовой оптики и фотоники. Для их аналогов, функционирующих в ближнем ИК-диапазоне, были, например, экспериментально продемонстрированы возможности создания волноводов, имеющих изгибы под углом 90 градусов [1], значительного влияния на кинетику высвечивания [2], и т.д.

К сожалению, задача получения таких материалов на данный момент не решена в достаточной степени. В случае т.н. структуры «дровяной поленницы», по-видимому, оптимальной для достижения полной запрещённой зоны, последняя наблюдается для показателя преломления материала фотонного кристалла, превышающего 1.9. Несмотря на то, что данное значение значительно меньше, к примеру, такового в случае структуры «инвертированного опала», составляющего 2.8, его достижение, вероятно, возможно только при использовании полностью неорганических либо композитных материалов, прямое изготовление «поленниц» из которых является очень сложным и неудобным. Возможным выходом является получение подходящего фотонно-кристаллического темплата с помощью, к примеру, интерференционной голографии либо двухфотонной литографии с последующим инвертированием высокопреломляющим материалом.

Данная работа посвящена определению параметров двухфотонной «3D-печати», при которых возможно получение темплатов со структурой «поленницы» на основе гибридного (содержащего модифицированные органическими заместителями с метакрилатными группами наночастицы SiO₂) фотокомпозиата OrmoComp®; выбор последнего связан с его способностью [5] к изотропному сжатию при отжиге в инертной атмосфере с превращением в оксид кремния, что заметно упрощает получение достаточно малого периода структуры и удаление темплата при инвертировании.

В наших экспериментах была использована установка Nanoscribe Photonics Professional GT с фемтосекундным Ti:Sa лазером и позиционированием образца



с помощью пьезодвижков. Для изучения структур использовалась световая микроскопия и SEM (Leo Supra 50 VP).

Режим отжига (нагрев со скоростью $0.5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до 550°C , выдержка в течение 0.5 ч, поток Ar ~ 30 мл/мин) предварительно установлен на тестовых структурах упрощённой формы – наблюдалось изотропное сжатие последних без побочных разрушений.

Для определения подходящих параметров нами было изготовлено несколько серий образцов с использованием различной средней мощности лазера и некоторым варьированием (см. далее) протокола проявки.

Последний включал 20-минутную выдержку в проявителе OrmoDev[®] – смеси i-PrOH и метилэтилкетона – и допобработку в жидкости Novac 7100 – смеси метоксиперфторобутана и метоксиперфторизобутана – в течение 0.5 мин; вторая стадия добавлена для уменьшения деформации образцов при сушке. Для одной из серий после 10 минут проявки в OrmoDev[®] образец перемещался в сосуд с чистым проявителем, и следующие 10 минут выдержки проходили под УФ-лампой – целью этой модификации было увеличение прочности структур и препятствование их деформации.

В то время, как для образцов, не подвергнутых дополнительной УФ-обработке, получение качественных структур было достаточно затруднительным – при мощности выше 32.2 мВт наблюдалось «слипание» поленьев с образованием сплошного блока, а при мощности 28.2 мВт и ниже – сильные деформации (с полным искажением или разрушением структуры при мощности ниже 26.2 мВт), для серии с УФ-засветкой подходящий диапазон мощностей был заметно шире, а при мощности от 28 до 30 мВт заметных искажений не наблюдалось вовсе. Размер вокселя в данном диапазоне составлял 400 – 600 на 750 – 850 нанометров – данные значения пока слишком велики даже с учётом сжатия темплата при отжиге, но, вероятно, их можно уменьшить уменьшением скорости подачи с кратным уменьшением мощности лазера, что будет являться темой дальнейшей работы.

[1] Stephanie A. Rinne, Florencio Garcia-Santamaria, Paul V. Braun. *Nature Photonics* 2(1) (2008) 52-56. 10.1038/nphoton.2007.252

[2] M. D. Leistikow, A. P. Mosk, E. Yeganegi, S. R. Huisman, A. Lagendijk, W. L. Vos. *Physical Review Letters* 107(19) 2011. 10.1103/PhysRevLett.107.193903

[3] K. M. Ho, C. T. Chan, C. M. Soukoulis, R. Biswas, M. Sigalas. *Solid State Communications* 89(5) (1994) 413-416. 10.1016/0038-1098(94)90202-x

[4] Kurt Busch, Sajeev John. *Physical Review E* 58(3) (1998) 3896-3908. 10.1103/physreve.58.3896

[5] M. I. Sharipova, T. G. Baluyan, K. A. Abrashitova, G. E. Kulagin, A. K. Petrov, A. S. Chizhov, T. B. Shatalova, D. Chubich, D. A. Kolymagin, A. G. Vitukhnovsky, V. O. Bessonov, A. A. Fedyanin. *Optical Materials Express* 11 (2021) 371-384. 10.1364/OME.416457



ДВОЙНИКОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛА ТЕТРАФТОРСТАННАТА СВИНЦА В КАНАЛЕ ОДНОСЛОЙНОЙ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКИ

Левкевич Е.А.^{*,**}, Закалюкин Р.М.^{*,**}, Кумсков А.С.^{*}

^{*} *Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,
119333, Москва, Россия, e-mail levkevich.k@crys.ras.ru*
^{**} *МИРЭА – Российский технологический университет,
119454, Москва, Россия*

Впервые наблюдается явление двойникования нанокристалла внутри канала однослойной углеродной нанотрубки (ОСУНТ). ОСУНТ были заполнены расплавленным методом тетрафторстаннатом свинца PbSnF_4 . Ранее нами уже был впервые синтезирован и исследован нанокompозит $\text{PbSnF}_4@$ ОСУНТ [1]. Анионная проводимость соединения при комнатной температуре варьируется от 10^{-5} до 10^{-2} См/см. Электрофизические характеристики тетрафторстанната свинца делают его перспективным материалом для использования в качестве электролита или составной части электрода фтор-ионного аккумулятора. Перспективным является применение нанокompозита внедрения за счет уникальных свойств ОСУНТ и высокой механической и химической стойкости ее оболочки.

Синтезированный нанокompозит $\text{PbSnF}_4@$ ОСУНТ исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ВРЭМ) и спектроскопии комбинационного рассеяния. Результаты РФА подтвердили однофазность и кристалличность образца (PbSnF_4 $a = 4.1(8) \text{ \AA}$, $b = 4.2(1) \text{ \AA}$, $c = 11.4(9) \text{ \AA}$, $\gamma = 91.3^\circ$). В рамановском спектре нанокompозита наблюдается уширение и сдвиг G-полос в высокочастотную область, что означает акцепторный характер PbSnF_4 , соединение перетягивает на себя электронную плотность со стенок оболочки ОСУНТ.

На ВРЭМ-микрофотографии (рис. 1e) представлен фрагмент однослойной углеродной нанотрубки диаметром $d_t \sim 20.0(3) \text{ \AA}$, которая заполнена веществом с упорядоченной структурой (упаковкой атомов). Области I и II принадлежат нанокристаллу PbSnF_4 длиной $h \sim 35.40 \text{ \AA}$ с характерным межплоскостным расстоянием $d \sim 3.38 \text{ \AA}$. У кристалла тетрафторстанната свинца наблюдается явление образования двойника срастания по плоскости, нормальной к оси нанотрубки (граница областей I и II). Угол между катионными плоскостями кристаллов составляет $\sim 30.5^\circ$, левый фрагмент образует с осью нанотрубки угол $\sim 69^\circ$ (против часовой стрелки), а правый $\sim 80.5^\circ$ (по часовой стрелке).

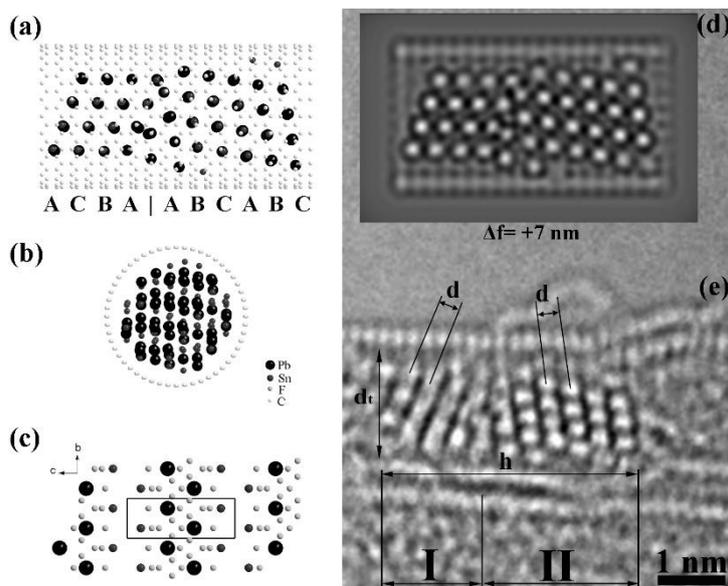


Рис. 1. Двойникование нанокристалла PbSnF_4 в канале ОСУНТ. **а)** атомная модель $\text{PbSnF}_4@$ ОСУНТ (большие черные шарики – атомы Pb, маленькие темные шарики – атомы Sn, маленькие серые шарики – атомы F, маленькие белые шарики – атомы C); **б)** вид с торца нанотрубки; **в)** фрагмент моноклинной структуры $\alpha\text{-PbSnF}_4$ в проекции на плоскость (100); **д)** моделирование электронно-микроскопического изображения; **е)** ВРЭМ-микрофотография.

Фрагмент углеродной нанотрубки подходящего диаметра и хиральности (26,0), исходя из анализа ВРЭМ-микрофотографии, построили с использованием программы Nanotube Modeller. Для моделирования нанокристалла подобрали фрагмент структуры моноклинного $\alpha\text{-PbSnF}_4$ (пр.гр. $P2/n$, $a = 4.2187 \text{ \AA}$, $b = 4.2203 \text{ \AA}$, $c = 11.416 \text{ \AA}$, $\gamma = 90.26^\circ$) (рис. 1с).

Наблюдается двойникование кристалла PbSnF_4 внутри канала ОСУНТ по плоскости, которая располагается почти перпендикулярно оси нанотрубки и соответствует направлению [621] моноклинной структуры (рис. 1а). Двойниковый кристалл, расположенный слева, представляет собой отраженный от плоскости, нормальной к оси ОСУНТ, и повернутый под другим углом правый кристалл. Тетратфторстаннат свинца внутри канала образует плотнейшую трехслойную упаковку, причем один из фрагментов – последовательность слоев СВАСВА, а второй – АВСАВС. Структурная модель представлена 141 катионом (70 атомов Pb и 71 атом Sn) и состоит из двух фрагментов PbSnF_4 : левый содержит 53 катиона, правый – 81 катион, между ними плоскость симметрии из 7 катионов. Общая длина смоделированного нанокристалла 34.97 \AA , диаметр 18 \AA . Смоделированное с помощью программы SimulaTEM ЭМ-изображение (рис. 1д) находится в согласии с реально наблюдаемой ВРЭМ-картиной, что является критерием правильности моделирования структуры.

[1] Zakalyukin R.M., Levkevich E.A., Kumskov A.S. et al. Superionic conductor PbSnF_4 in the inner channel of SWNT. *AIP Conference Proceedings* 1957(1) (2018) 030001.



ПОЛУЧЕНИЕ ЛЕГИРОВАННЫХ МАРГАНЦЕМ НАНОЧАСТИЦ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ С ВЫСОКОЙ КОЭРЦИТИВНОЙ СИЛОЙ

Муравьев Д.В. , Слепцова А.Е.* , Трусов Л.А.***

**Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

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

E-mail: denis2mur@gmail.com

Магнитотвёрдые материалы играют важную роль в современной науке и технике: они используются для производства постоянных магнитов, магнитных лент для записи информации, разнообразных высокочастотных устройств. Магнитные материалы также используются в медицине. Поэтому их создание, исследование и улучшение свойств являются актуальной задачей современной науки.

Последнее время наиболее популярными магнитными материалами становятся оксидные материалы благодаря своей относительно низкой себестоимости и химической и термической стабильности. Существует не так много оксидных материалов, проявляющих магнитотвёрдые свойства при комнатной температуре. К таковым относятся ферриты некоторых переходных металлов, например кобальта, однако их коэрцитивная сила обычно не превышает 5 кЭ. Также магнитотвёрдые свойства проявляет ϵ - Fe_2O_3 , его H_c может достигать 20 кЭ, но синтез данного соединения представляет собой довольно сложный процесс, что делает его невыгодным для применения в промышленности.

Ещё одним видом магнитных материалов являются гексаферриты М-типа состава $\text{MeFe}_{12}\text{O}_{19}$ (Me – Sr, Ba, Pb). Их коэрцитивная сила может достигать 6 кЭ. Известно, что частичное замещение железа в структуре гексаферрита на ионы других металлов позволяет варьировать магнитные свойства материала [1]. Интересным является замещение атомов железа на марганец, так как марганец может существовать в структуре гексаферрита в различных степенях окисления [2], и, контролируя соотношение $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$, можно варьировать магнитные свойства материала.

В данной работе были получены наночастицы гексаферрита стронция, легированного марганцем. Для достижения nano размеров частиц было решено использовать стеклокерамический метод синтеза. Была получена стеклокерамика номинального состава $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19} \cdot 12\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ($x = 2, 4$). Отжиг производился в интервале 700 – 900 °С. Выяснено, что в образцах стеклокерамики кристаллизуется несколько магнитных фаз: магнитотвёрдая, представляющая собой гексаферрит стронция, и магнитомягкая, являющаяся ферритом марганца. Наличие магнитомягкой фазы связано с переходом



марганца в степень окисления +2 при высоких температурах, из-за чего Mn^{2+} стабилизируется в фазе феррита $MnFe_2O_4$. Был предложен способ уменьшить содержание дестабилизирующего гексаферрита марганца (II) путём перетиравания стекла перед отжигом, чтобы увеличить диффузию кислорода. Также производился отжиг перемолотого в шаровой мельнице стекла. Обработка стеклокерамики соляной кислотой приводит к выделению частиц гексаферрита из боратной матрицы. Наибольшая коэрцитивная сила частиц составила 6.1 кЭ при степени замещения $x = 2$ и 7.6 кЭ при $x = 4$. Намагниченность насыщения лежит в пределах от 37.6 до 55.6 эме/г для $x = 2$ и от 26.6 до 40.5 эме/г для $x = 4$. Размеры частиц лежат в диапазоне от 14.7 до 300 нм. Также было показано, что данный метод перспективен для получения коллоидных растворов на основе полученных частиц.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-73-10129.

Список литературы

- [1] Н. КОЈИМА, “Chapter 5 Fundamental properties of hexagonal ferrites with magnetoplumbite structure,” vol. 3, pp. 305–391, 1982, doi: 10.1016/s1567-2719(82)03008-x.
- [2] M. Okube, J. Yoshizaki, T. Toyoda, and S. Sasaki, “Cation distribution and magnetic structure of M-type $BaTiMnFe_{10}O_{19}$ examined by synchrotron X-ray and neutron studies,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 49, no. 5, pp. 1433–1442, 2016, doi: 10.1107/S1600576716010591.



СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛЮОРЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГАЛЛУАЗИТА

Панченко А.А., Копицын Д.С., Новиков А.А

*РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина,
119991, Москва, Россия, e-mail aa-panchenko@yandex.ru*

Классические квантовые точки на основе кадмия или селена обладают цитотоксичностью, неблагоприятно влияют на жизнеспособность или функционирование клеток [1]. Углеродные точки же более перспективны благодаря их низкой токсичности, отличной биосовместимости и устойчивости к фототушению (выгоранию) [2, 3]. Это даёт большой потенциал для применения в биоимиджинге, фотокатализе, в качестве биосенсоров и в оптических устройствах.

В настоящее время существует тренд и особый интерес к созданию гибридных материалов. Одним из перспективных материалов является галлуазит – природный алюмосиликатный минерал $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, имеющий структуру многослойных нанотрубок [4]. Имобилизация квантовых точек на нанотрубках галлуазита предотвращает агрегацию квантовых точек и обеспечивает их хорошую диспергируемость в воде [5, 6]. Таким образом, имеется возможность визуализации и исследования биологических объектов и процессов, происходящих в них.

В настоящее время активно и успешно ведутся работы по инкапсуляции наночастиц в галлуазит методом замораживания [7]. Данный метод является более эффективным для загрузки неорганических наночастиц по сравнению с соосаждением или адсорбцией из растворов, также отсутствует необходимость применения различных реагентов.

В работе были синтезированы гибридные флуоресцентные наноматериалы на основе природных алюмосиликатных нанотрубок и углеродных точек. Полученные материалы охарактеризованы методами физико-химического анализа.

Среди испытанных подходов к синтезу углеродных точек наилучшим является сольвотермический синтез, позволяющий получать флуоресцентные материалы из различных исходных органических соединений.

Имобилизация углеродных точек на поверхности нанотрубок галлуазита позволяет повысить коллоидную стабильность флуоресцентного композита, а также стабильность оптических свойств во времени. При этом для инкапсуляции углеродных точек был впервые применён метод замораживания, позволяющий быстро, дёшево и эффективно получить гибридные материалы, проявляющие свойства флуоресценции при возбуждении в видимом и ближнем УФ диапазоне,



например, при возбуждении лазером на длине волны около 400 нм при проведении конфокальной микроскопии.

В связи с тем, что полученные материалы обладают стабильной флуоресценцией и не содержат растворимых в воде компонентов, такие материалы могут обладать низкой токсичностью, что обуславливает перспективность их применения для биомедицинских исследований и визуализации биологических объектов.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации (МК-5506.2021.4).

[1] Michalet, X., Pinaud, F. F., Bentolila, L. A., Tsay, J. M., Doose, S. J. J. L., Li, J. J., ... & Weiss, S. (2005). Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics. *science*, 307(5709), 538-544.

[2] Wang, Y., Zhu, Y., Yu, S., & Jiang, C. (2017). Fluorescent carbon dots: rational synthesis, tunable optical properties and analytical applications. *RSC advances*, 7(65), 40973-40989.

[3] Щипунов, Ю. А., Хлебников, О. Н., & Силантьев, В. Е. (2015). Углеродные квантовые точки, синтезируемые гидротермально из хитина. Высокомолекулярные соединения. Серия Б, 57(1), 18-18.

[4] Massaro, M., Colletti, C. G., Guernelli, S., Lazzara, G., Liu, M., Nicotra, G., ... & Riela, S. (2018). Photoluminescent hybrid nanomaterials from modified halloysite nanotubes. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(27), 7377-7384.

[5] Stavitskaya, A. V., Novikov, A. A., Kotelev, M. S., Kopitsyn, D. S., Rozhina, E. V., Ishmukhametov, I. R., ... & Vinokurov, V. A. (2018). Fluorescence and cytotoxicity of cadmium sulfide quantum dots stabilized on clay nanotubes. *Nanomaterials*, 8(6), 391.

[6] Gorbachevskii, M. V., Stavitskaya, A. V., Novikov, A. A., Fakhrullin, R. F., Rozhina, E. V., Naumenko, E. A., & Vinokurov, V. A. (2021). Fluorescent gold nanoclusters stabilized on halloysite nanotubes: in vitro study on cytotoxicity. *Applied Clay Science*, 207, 106106.

[7] Voronin, D. V., Demina, P. A., Abramova, A. M., Cherednichenko, K. A., & Vinokurov, V. (2021). Freezing-induced loading of Au nanoparticles into halloysite nanotubes. *Materials Letters*, 291, 129506.



ВОЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ ПВС/ХИТОЗАН И ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ БЕСКАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ

Перанидзе К.Х.^{*}, Сафронова Т.В.^{*}, Кильдеева Н.Р.^{**}

^{*} Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail perika5@mail.ru

^{**} Институт химических технологий и промышленной экологии РГУ имени А.Н. Косыгина, 119071, Москва, Россия

За последнее десятилетие регенеративный подход в инженерии костной ткани получил значительное развитие за счет разработки объемных полимерных каркасов в сочетании с биоактивными компонентами, которые способны стимулировать дифференцировку донорских стволовых клеток в остеобласты. Поскольку современные материалы для культивирования клеточных структур *in vitro* и доставки лекарственных препаратов к зоне повреждения костной ткани не могут быть полностью рекомендованы к применению, поиск новых материалов для данных медицинских целей, а также методов их изготовления является актуальной проблемой для исследований в области междисциплинарного материаловедения.

Композитные материалы, включающие полимерную матрицу на основе поливинилового спирта (ПВС) и хитозана (Х), а также частицы синтетических фосфатов кальция (ФК), позволяют найти подход к решению вышеупомянутой проблемы. Таким образом, целью настоящего исследования являлась разработка нетканых волокнистых материалов на основе гидрогелей ПВС/Х, наполненных биосовместимыми ФК. Для достижения цели были поставлены следующие задачи: изучить физико-химические свойства растворов ПВС (M=120 кДа) и Х (M=190 кДа), разработать стратегию синтеза биорезорбируемых ФК (Са/Р=1; 1,67) в вязких растворах полимеров; изучить свойства волокнистых гидрогелей «ПВС/Х/ФК/Н₂О-СН₃СООН», полученных методом бескапиллярного электроформования по типу «снизу-вверх», на предмет фазового состава, морфологии наполнителя и цитосовместимости.

Свойства трех видов частично гидролизованного ПВС (M=42, 120 и 245 кДа) и Х (M=190 кДа) были изучены методами вискозиметрии, кондуктометрии и электроформования с использованием технологии Nanospider с целью определения оптимального состава раствора полимеров и условий формирования нановолокна. Композитные суспензии «ПВС/ФК/Н₂О» и «ПВС/Х/ФК/Н₂О-СН₃СООН» были синтезированы из солей Са(СН₃СОО)₂·Н₂О и (NH₄)₂НРО₄ в водных растворах ПВС с различным массовым содержанием



полимера (5, 10 и 14 %) и в уксуснокислых растворах ПВС/Х с массовым содержанием частиц ФК 5, 10, 15 и 20 % соответственно.

Возможность формирования нановолокна из композитных растворов «ПВС/Х/ФК/Н₂О-СН₃СООН» с общим содержанием ФК 5 масс.% при напряжении электроформования $U_{\text{форм.}}=43,6$ кВ была установлена методами сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии. При этом, полученные полимерные волокна имели толщину в диапазоне 300-780 нм, а диаметр сферических включений не превышал 4 мкм. Особая морфология агрегатов в составе волокнистых материалов, а также фазовый состав наполнителей, представленный биосовместимыми солями СаНРО₄·Н₂О и Са₁₀(РО₄)₆(ОН)₂, обеспечивают высокие показатели метаболической активности первичных культур стромальных клеток, что было подтверждено результатами колориметрического МТТ-теста.

В рамках настоящего исследования были получены волокнистые композитные материалы на основе гидрогелей «ПВС/Х/ФК/Н₂О-СН₃СООН» и «ПВС/ФК/Н₂О», которые можно рассматривать в качестве перспективных модельных объектов для дальнейших исследований в области клеточного подхода инженерии костной ткани.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-29-11079).

4. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ АЦЕТИЛКАРБАМИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ БРОМИДОВ РЗЭ

Акулинин П.В.^{*}, Савинкина Е.В.^{*},
Григорьев М.С.^{**}

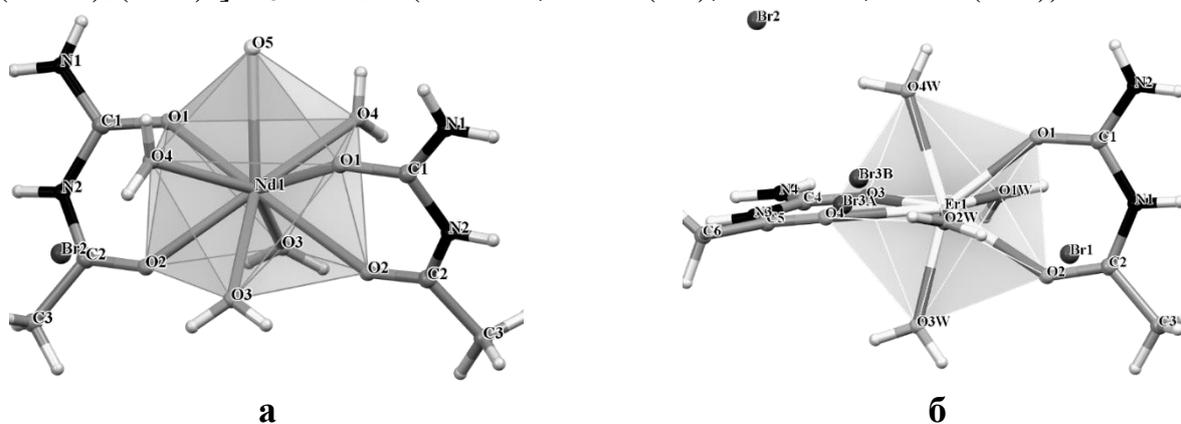
^{*}МИРЭА - Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова)
119454, Москва, Россия, e-mail: p.akulinin@inbox.ru.

^{***} Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Россия

Синтезировано и охарактеризовано 8 комплексных соединений бромидов редкоземельных элементов с ацетилкарбамидом (AcUr). Состав и строение выделенных комплексов были определены на основе элементного анализа, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Установлено, что соотношение между металлом и ацетилкарбамидом во всех комплексных соединениях составляет 1 : 2.

Ранее показано, что аналогичные хлоридные соединения образуют два изоморфных ряда: $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$) и $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$ ($\text{Ln} = \text{Ho} - \text{Lu}, \text{Y}$), причём комплексы ряда $\text{La} - \text{Sm}$ имеют полиморфные модификации при 100 К [1]. В то же время, структуры бромидных комплексов до сих пор не известны. Необходимость их выяснения обусловлена поиском неизоструктурных соединений в лантанидном ряду, что может иметь практическую важность для их разделения методом кристаллизации.

Методом РСА доказано существование нескольких изоморфных рядов ацетилкарбамидных комплексов бромидов РЗЭ: $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$ (I), Sm (II)), $[\text{Gd}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (III), $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_{4.5}][\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Dy (IV), Ho (V)), $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Er}$, $n = 0$ (VI), $\text{Ln} = \text{Tm}$, $n = 1$ (VII)).



а б
Рис. 1. Структуры соединений I (а) и VI (б)

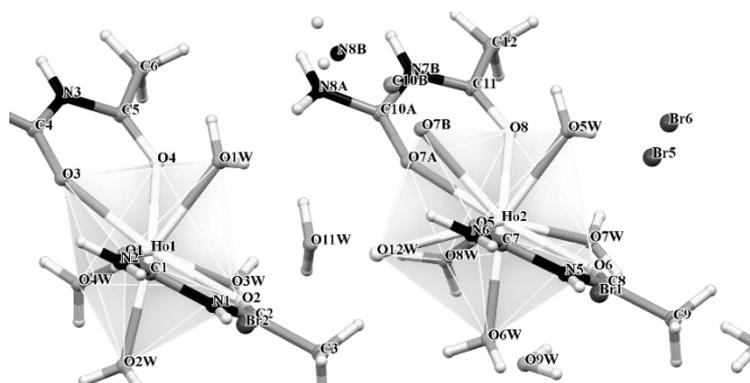


Рис. 1. Структура соединения VI.

Табл. 1. Результаты рентгеноструктурного анализа соединений I – VII.

| Соединение | I | | II | | III | IV | V | VI | VII |
|------------------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| <i>T</i> , К | 100(2) | 296(2) | 100(2) | 296(2) | 296(2) | 296(2) | 296(2) | 296(2) | 100(2) |
| Пр.гр | <i>P2</i> ₁ | <i>C2</i> | <i>P2</i> ₁ | <i>C2</i> | <i>C2/c</i> | <i>C2/c</i> | <i>C2/c</i> | <i>Pbca</i> | <i>Pbca</i> |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å | 18.18, 23.39, 7.50 | 18.35, 7.83, 7.63 | 18.09, 23.35, 7.47 | 18.29, 7.81, 7.60 | 37.50, 7.01, 19.00 | 33.89, 13.97, 19.02 | 33.86, 13.96, 18.96 | 12.18, 13.23, 25.79 | 12.05, 13.44, 25.77 |
| β, град. | 112.7 | 113.5 | 112.8 | 113.7 | 120.3 | 111.84 | 111.81 | 90 | 90 |
| <i>V</i> , Å ³ | 2942.9 | 1005.14 | 2906.7 | 990.77 | 4307.6 | 8355.7 | 8319.5 | 4155.4 | 4174.2 |
| <i>Z</i> | 6 | 2 | 6 | 2 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |

Соединения I и II обладают полиморфными модификациями при низкой температуре, а IV и V включают катионы $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ и $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ (в соотношении 1 : 3) что ранее не наблюдалось. AcUr во всех комплексах координирован бидентантно, через кислород. Результаты в целом коррелируют с данными, полученными в [1] для хлоридных соединений. Самым ценным результатом является многократное изменение кристаллической структуры в рассматриваемом ряду.

[1] Isbjakowa A. S., Grigoriev M. S., Golubev, D. V., Savinkina, E. V. *Journ. of Mol. Str.* **2020**, 1201, 2



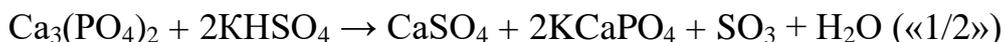
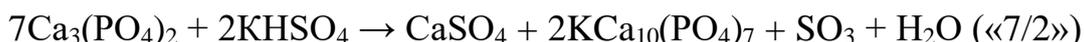
КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ β-ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА И ГИДРОСУЛЬФАТА КАЛИЯ, ГОМОГЕНИЗИРОВАННЫХ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

Ахмедов М.М.*, Сафронова Т.В.** , Шаталова Т.Б.** , Тихонова С.А.** , Казакова Г.К.** , Каймонов М.Р.** , Кнотько А.В.**

* *Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технология. Дизайн. Искусство), 117997, Россия, Москва, Садовническая ул., 33, стр. 1, e-mail akhmedov.mm@yandex.ru*

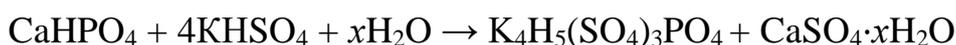
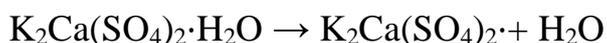
** *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, Россия, Москва, Ленинские Горы, 1*

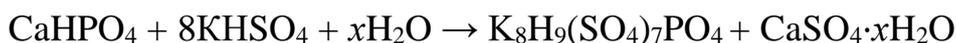
Порошковые смеси β-трикальцийфосфата β-Ca₃(PO₄)₂ и гидросульфата калия KHSO₄, гомогенизированные в условиях механической активации при помощи планетарной мельницы в среде ацетона, использовали для получения керамики в системе K₂O-CaO-SO₃-P₂O₅. Порошковые смеси готовили при молярных соотношениях Ca₃(PO₄)₂/KHSO₄, установленных как 7/2, 4/2 и 1/2. Количество исходных компонентов было рассчитано для создания возможности получения керамических композиционных материалов, содержащих сульфат кальция ангидрит CaSO₄ и фазы двойных фосфатов калия кальция, таких как калий-замещенный трикальцийфосфат KCa₁₀(PO₄)₇ и калиевый ренанит KCaPO₄ использовали следующие реакции (соотношение исходных компонентов приведено в скобках):



По данным рентгенфазового анализа β-трикальцийфосфат β-Ca₃(PO₄)₂ был основной фазой во всех порошковых смесях после обработки в планетарной мельнице в среде ацетона. Только порошковая смесь «1/2» имела в своем составе небольшое количество дополнительных фаз. Дополнительно к β-трикальцийфосфату β-Ca₃(PO₄)₂ в порошковой смеси «1/2» были обнаружены K₈H₉(SO₄)₇PO₄ и K₄H₅(SO₄)₃PO₄.

Предположительно при взаимодействии в условиях механической активации в ацетоне протекают следующие реакции, описывающие образование K₈H₉(SO₄)₇PO₄ и K₄H₅(SO₄)₃PO₄.

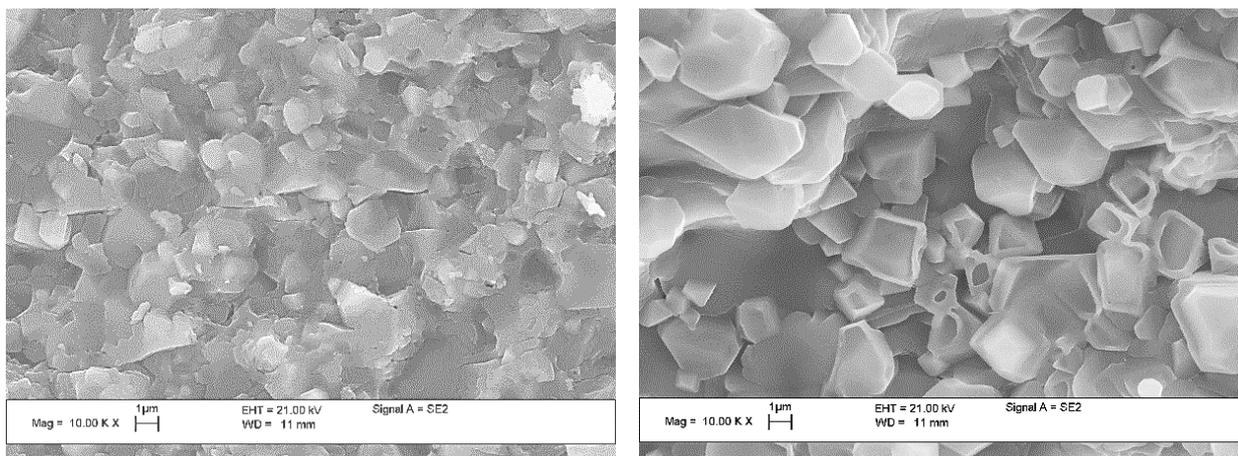




Фазы сингенита $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, монетита CaHPO_4 или гидратированного сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ не обнаружены методом РФА в порошковых смесях после обработки в планетарной мельнице, поскольку возможно присутствовали в квазиаморфной форме.

Керамические образцы из подготовленных порошковых смесей после прессования (100 МПа) получали обжигом в интервале температур 700-900 °С. По данным РФА после обжига при 800 °С фазовый состав керамических образцов «7/2» и «4/2» содержали калий-замещенный трикальцийфосфат $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7$, β -пирофосфат кальция $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и кальциолангбейнит $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$. Фазовый состав керамических образцов «1/2» содержал кальциевый лангбейнит $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$, β -пирофосфат кальция $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и сульфат калия K_2SO_4 .

На рис. 1. Представлены микрофотографии скола (1, а) и поверхности (1, б) керамики «1/2» после обжига при 900 °С. Размер зерен, слагающих керамику, составляет 0,5-2 мкм. На поверхности образца можно видеть достаточно крупные (до 6 мкм) кристаллы, которые возможно сформировались благодаря присутствию расплава ($T_{\text{эвт.}} = 867$ °С) в системе $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4$.



(а) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2/\text{KHSO}_4 = 1/2$ _скол (б) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2/\text{KHSO}_4 = 1/2$ _поверхность

Рис. 1. Микрофотографии скола (а) и поверхности керамики, полученной из порошковой смеси с мольным соотношением $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2/\text{KHSO}_4 = 1/2$, после обжига при 900 °С.

Известно, все фазы полученных керамических образцов являются биосовместимыми и биорезорбируемыми. Следует отметить, что сульфат калия K_2SO_4 , представленный в керамике «1/2», является водорастворимой солью. Таким образом, керамика в системе $\text{K}_2\text{O-CaO-SO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ является перспективной для различных целей, включая биомедицинские, однако для более подробного установления ее свойств, оптимального состава и технологии получения требуются дополнительные исследования.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-03-00550.



НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ ДЕТЕКТОРОВ НА ОСНОВЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГАЛОГЕНОКУПРАТОВ

Беликова Д.Е.*, Фатеев С.А.* , Петров А.А.*

* *Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail belikova.daria123@gmail.com*

Сцинтилляционные детекторы являются незаменимым элементом современных приборов, применяемых для визуализации рентгеновского излучения в томографии, радиографии, дефектоскопии, в системах контроля безопасности, а также для детектирования ионизирующих излучений. Для повышения чувствительности детекторов и минимизации применяемых доз излучения необходимо применение сцинтилляционных материалов с максимальным световыходом (число фотонов на 1 МэВ поглощённого излучения). Из коммерчески доступных материалов лучшими световыходами (до 10^5 фотонов/МэВ) обладают сцинтилляционные монокристаллы на основе легированных йодидов и бромидов щелочных, щелочноземельных металлов и лантаноидов (CsI:Tl , $\text{SrI}_2:\text{Eu}$, $\text{LaI}_3:\text{Ce}$), однако все они чрезвычайно гигроскопичны, дороги в производстве (рост методом Бриджмена) или содержат токсичные элементы.

В качестве альтернативы, недавно были предложены неорганические сцинтилляторы на основе неорганических галогенокупратов (I) $\text{A}_m\text{Cu}_n\text{X}_{n+m}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$; $\text{A} = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$), стабильные к внешним факторам воздействия (влажность и кислород), а также обладающие близким к 100% квантовым выходом фотолюминесценции и большим стоксовым сдвигом, исключаяющим самопоглощение [1]. В работах 2019-2021 гг. для кристаллов Rb_2CuBr_3 и $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ были продемонстрированы световыходы свыше 90000 фотонов/МэВ [2]. Более того, было показано, что световыход до 80000 фотонов/МэВ достижим даже для нанокристаллических плёнок таких сцинтилляторов [3].

В данной работе в качестве сцинтилляционных материалов впервые исследовались «гибридные» галогенокупраты, содержащие органические катионы метиламмония ($\text{CH}_3\text{NH}_3^+ - \text{MA}^+$) и формаидиния ($\text{HC}(=\text{NH}_2)\text{NH}_2^+ - \text{FA}^+$). В частности, были исследованы фазы состава MA_2CuBr_3 , MACu_2I_3 [4], MACu_2Br_3 , FACu_2Br_3 , FACu_2I_3 причём последние три были синтезированы впервые.

Оптические свойства данных соединений исследовались методами время-разрешенной и стационарной фотолюминесцентной спектроскопии при комнатной и пониженных температурах, спектроскопии поглощения, спектроскопии возбуждения фотолюминесценции, а также рентгенолюминесцентной спектроскопии. Было определено, что край поглощения исследуемых фаз находится в диапазоне 300-350 нм. Показано, что



соединения состава ACu_2X_3 демонстрируют способность к фотолюминесценции только при низких температурах (70-120К, $\lambda_{\max}=600-610$ нм), тогда как фаза MA_2CuBr_3 демонстрирует яркую зеленую фотолюминесценцию и при комнатной температуре ($\lambda_{\max}=520$ нм). Данное явление можно объяснить различными реализующимися механизмами излучательной рекомбинации с участием автолокализованных экситонов. Под излучением рентгеновских трубок с серебряным и медным анодом для фазы MA_2CuBr_3 была продемонстрирована рентгенолюминесценция ($\lambda_{\max}=520$ нм) при облучении, интенсивность которой сопоставима с ранее исследованными фазами K_2CuBr_3 и $Cs_3Cu_2I_5$.

Продемонстрированные результаты демонстрируют перспективность применения гибридных галогеносуператов, в особенности, фазы MA_2CuBr_3 , в качестве материалов детекторов рентгеновского излучения.

Исследование выполнено при поддержке гранта РФФИ (Проект №20-33-70265)

- [1] Li, Y.; Zhou, Z.; Tewari, N.; Ng, M.; Geng, P.; Chen, D.; Ko, P.K.; Qammar, M.; Guo, L.; Halpert, J.E. Progress in copper metal halides for optoelectronic applications. *Mater. Chem. Front.* **2021**, *5*, 4796–4820, doi:10.1039/d1qm00288k.
- [2] Yang, B.; Yin, L.; Niu, G.; Yuan, J.H.; Xue, K.H.; Tan, Z.; Miao, X.S.; Niu, M.; Du, X.; Song, H.; et al. Lead-Free Halide Rb_2CuBr_3 as Sensitive X-Ray Scintillator. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1–8, doi:10.1002/adma.201904711.
- [3] Lian, L.; Zheng, M.; Zhang, W.; Yin, L.; Du, X.; Zhang, P.; Zhang, X.; Gao, J.; Zhang, D.; Gao, L.; et al. Efficient and Reabsorption-Free Radioluminescence in $Cs_3Cu_2I_5$ Nanocrystals with Self-Trapped Excitons. *Adv. Sci.* **2020**, *7*, 2000195, doi:10.1002/advs.202000195.
- [4] Petrov, A.V.A.; Fateev, S.A.; Grishko, A.Y.; Ordinartsev, A.A.; Petrov, A.V.A.; Seregin, A.Y.; Dorovatovskii, P. V.; Goodilin, E.A.; Tarasov, A.B. Optical properties and electronic structure of methylammonium iodocuprate as an X-ray scintillator. *Mendeleev Commun.* **2021**, *31*, 14–16, doi:10.1016/j.mencom.2021.01.003.



СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФТОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ЭМИССИОННЫХ СВОЙСТВ.

Блинникова Д. А. Цымбаренко Д. М., Шевченко А. А.

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail d.blinnikova@gmail.com*

Ап-конверсионные материалы находятся в центре внимания современной науки и технологии, они находят широкое применение: от биовизуализации до создания тонких плёнок с особыми оптическими свойствами. Целью исследования является оптимизация метода синтеза для получения материала с наиболее эффективной ап-конверсионной люминесценцией (АКЛ).

Материалом с наиболее интенсивной АКЛ является NaYF_4 , допированный катионами Yb^{3+} и Er^{3+} . Перенос энергии между ионом сенсibilизатором Yb^{3+} и ионом-активатором Er^{3+} с образованием возбуждённого состояния последнего и называется ап-конверсией[1]. Наиболее эффективно перенос энергии осуществляется в гексагональной β -фазе NaYF_4 , являющейся стабильной модификацией при н. у. (в отличие от кубической α -фазы)[2]. Одной из задач оптимизации синтеза материала является индуцирование образования β - NaYF_4 . Это может быть осуществлено различными способами, среди них – варьирование условий синтеза, изменение соотношения Na:RE в системе и допирование матрицы катионами Gd^{3+} .

В результате изучения литературы по теме были поставлены следующие задачи: синтезировать порошки NaREF_4 ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Yb}, \text{Er}, \text{Gd}$) и тонкие плёнки того же состава как с подслоем NaGdF_4 , так и без него; выяснить эффективность гелеобразователя МЕА в синтезе β - NaREF_4 ; исследовать влияние соотношения Na:RE в катионном составе и 30% допирования гадолинием на фазовый состав порошков NaREF_4 ; исследовать и сравнить фазовый состав тонких плёнок, особенности их поверхности и спектры ап-конверсионной люминесценции.

В качестве прекурсоров для получения порошков и тонких плёнок NaREF_4 использовались пентафторпропионаты редкоземельных элементов ($\text{Y}, \text{Yb}, \text{Er}, \text{Gd}$) и натрия. Исследования термического поведения показали, что они разлагаются в одну стадию при температуре 300 °С. Получение порошков смешанных фторидов происходило путём отжига геля, содержащего прекурсоры, в муфельной печи; получение тонких плёнок осуществлялось методом химического осаждения из раствора (МОСД) на подложке из Al_2O_3 . В дальнейшем был проведён рентгенофазовый анализ всех образцов; у тонких плёнок дополнительно была исследована поверхность и получены спектры ап-конверсионной люминесценции.



Было проведено две серии экспериментов по получению порошков NaREF_4 , где в первой в раствор прекурсоров был добавлен гелеобразователь моноэтаноламин, вторая не содержала МЕА в растворе. Разложение при одинаковых условиях привело к гидролизу, а следовательно, преимущественному образованию REOF и небольшого количества $\beta\text{-NaREF}_4$ в первом случае, и образованию α - и $\beta\text{-NaREF}_4$ во втором. Дальнейшее изучение фазового состава и сравнение проводилось с образцами серии, синтезированной без МЕА.

Рентгенофазовый анализ показал образование α - или $\beta\text{-NaREF}_4$ с примесью NaF во всех случаях. Образцы с соотношением $\text{Na:RE} = 2:1$ полностью состояли из β -фазы и NaF, образцы с соотношением $\text{Na:RE} = 1:1$ имели примеси α -фазы. С добавлением гадолиния фазовый состав не изменился.

Тонкие плёнки были изучены с помощью РФА. Анализ показал, что образование $\beta\text{-NaREF}_4$ также более характерно для образцов с соотношением $\text{Na:RE} = 2:1$, образцы с другим соотношением содержали как α - и β -фазу. Добавление Gd^{3+} в состав матрицы и осаждение на подслое NaGdF_4 привели к образованию $\beta\text{-NaREF}_4$, притом допирование Gd^{3+} произвело больший эффект. Изучение поверхности плёнок с помощью атомно-силовой микроскопии указало на существование множества очагов кристаллизации, предположительно, NaF. Допирование матрицы и осаждение на подслое привело к «рассеиванию» этих очагов на поверхности и увеличению её однородности. Наиболее однородна плёнка с подслоем из NaGdF_4 и матрицей, допированной Gd^{3+} . Интенсивность АКЛ тонких плёнок с соотношением $\text{Na:RE} = 2:1$ гораздо выше, чем АКЛ плёнок с $\text{Na:RE} = 1:1$. Она увеличивается с добавлением Gd^{3+} и осаждением плёнки на подслое, притом допирование более эффективно, чем использование подслоя. Наибольшей интенсивностью АКЛ обладает плёнка, как осаждённая на подслое, с добавлением Gd^{3+} и так и соотношением $\text{Na:RE} = 2:1$.

- [1] F. Auzel, “Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids,” *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 1, pp. 139–173, 2004, doi: 10.1021/cr020357g.
- [2] J. H. Zeng, J. Su, Z. H. Li, R. X. Yan, and Y. D. Li, “Synthesis and upconversion luminescence of hexagonal-phase $\text{NaYF}_4\text{:Yb, Er}^{3+}$ phosphors of controlled size and morphology,” *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 17, pp. 2119–2123, 2005, doi: 10.1002/adma.200402046.

ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТА ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА НА ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ТЕРБИЯ

Гладких А.Ю.*, Козлов М.И.*, Ващенко А.А.**, Уточникова В.В.***

* Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail yugladkikh1246@gmail.com

** Физический институт имени П. Н. Лебедева РАН,
119333, Москва, Россия

*** Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail valentina.utochnikova@gmail.com

Органические светоизлучающие диоды на основе координационных соединений лантанидов до сих пор превосходят остальные классы эмиссионных материалов в чистоте цвета OLED из-за наличия узких эмиссионных полос, характерных для ионов лантанидов. Однако эффективность и максимальная яркость OLED на основе комплексов лантанидов существенно уступает аналогам на основе координационных соединений иридия и материалам TADF. Недавно в нашей лаборатории было продемонстрировано, что определяющим фактором, ограничивающим максимальные характеристики OLED на основе комплексов лантанидов, является большое время жизни возбуждённого состояния [1]. Поэтому в данный момент в нашей лаборатории исследуются различные подходы к снижению времени жизни.

В нескольких работах было продемонстрировано, что введение наночастиц золота в непосредственной близости от эмиссионного слоя позволяет снизить время жизни и улучшить характеристики светодиода. В данной работе предлагается изучить влияние эффекта плазмонного резонанса (эффекта Парселла) на электролюминесцентные свойства координационных соединений тербия. В качестве объектов исследования были выбраны комплексы тербия: Tb(czb)₃ и Tb(czb)₃TDZP (Рис.1). В качестве анионного лиганда был выбран ароматический карбоксилат, обладающий высокой дырочной подвижностью [2], а в качестве нейтрального лиганда – TDZP, комплексы тербия с которым показали рекордную яркость в OLED [3].

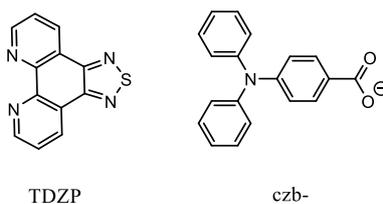


Рис.1. Лиганды используемые в работе.

Комплексы $Tb(czb)_3$ и $Tb(czb)_3TDZP$ были синтезированы по обменной методике. Состав полученных соединений исследовали с использованием следующих методов: РФА, ТГА, ИК-спектроскопия, МАЛДИ, ЯМР-спектроскопия. По результатам анализов данных методов полученный комплекс $Tb(czb)_3$ соответствует типичному трикарбоксилатному комплексу, а в составе $Tb(czb)_3TDZP$ доказано наличие нейтрального лиганда.

Изучение фотолюминесцентных свойств показало, что оба полученных комплекса обладают эффективной фотолюминесценцией, характерной для иона тербия. Квантовый выход фотолюминесценции комплекса $Tb(czb)_3$ составил 37%, а время жизни – 0,73 мс, в то время как $Tb(czb)_3TDZP$ – 16% и 0,49 мс соответственно. Видно, что введение нейтрального лиганда снижает время жизни возбуждённого состояния и квантовый выход.

Все полученные соединения были протестированы в качестве эмиссионного слоя (EML) в OLED с гетероструктурой ITO/PEDOT:PSS/poly-TPD/EML/TPBi/LiF/Al. Максимальная яркость OLED на основе комплекса $Tb(czb)_3$ достигла 140 кд/м² при 16 В, а для $Tb(czb)_3TDZP$ – 420 кд/м² при 18 В (Рис. 2). Для изучения влияния эффекта плазмонного резонанса синтезированные наночастицы золота были протестированы в OLED в смеси с PEDOT:PSS в качестве дырочно-инжектирующего слоя. Введение наночастиц золота позволяет увеличить максимальную яркость светодиода на основе $Tb(czb)_3$ до 220 кд/м², а на основе $Tb(czb)_3TDZP$ – до 480 кд/м². Комплекс $Tb(czb)_3TDZP$ продемонстрировал рекордную яркость для OLED на основе комплексов тербия, эмиссионный слой которого нанесён из раствора.

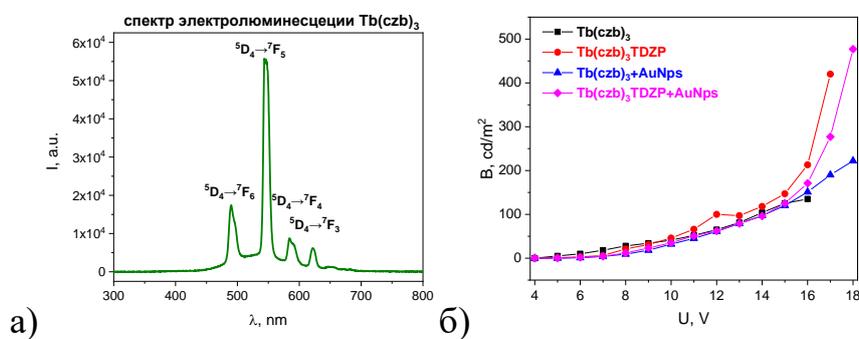


Рис.2. а) Спектр электролюминесценции, б) вольт-яркостная характеристика.

- [1] V. V Utochnikova *et al.*, “Identifying lifetime as one of the key parameters responsible for the low brightness of lanthanide-based OLEDs,” *Dalt. Trans.*, vol. 50, no. 37, pp. 12806–12813, 2021, doi: 10.1039/D1DT02269E.
- [2] M. I. Kozlov *et al.*, “Towards efficient terbium-based solution-processed OLEDs: Hole mobility increase by the ligand design,” *J. Alloys Compd.*, vol. 887, p. 161319, 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.161319.
- [3] E. Giroto *et al.*, “Efficient terbium complex based on a novel pyrazolone derivative ligand used in solution-processed OLEDs,” *J. Lumin.*, vol. 208, no. September 2018, pp. 57–62, 2019, doi: 10.1016/j.jlumin.2018.12.027.



МОДИФИКАЦИЯ КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА ТОТЭ НА ОСНОВЕ Pr_2CuO_4

Добровольский Ю.О.*, Мазо Г.Н.* , Лысков Н.В.**

* *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail burstvine@gmail.com*

** *Институт проблем химической физики, 142432, г. Черноголовка, Россия*

Значительный интерес к твердооксидным топливным элементам (ТОТЭ) связан с возможностью прямого преобразования химической энергии в электрическую с высоким коэффициентом полезного действия. Однако при работе таких альтернативных источников энергии при высоких температурах (800-1000°C) происходит их деградация за счет химического взаимодействия между смежными компонентами (преимущественно катодного материала и электролита). Поэтому актуальной задачей является снижение рабочей температуры ТОТЭ до среднетемпературного интервала 500-800°C, что позволит использовать более рентабельные конструкционные материалы и увеличит ресурс работы. Переход к новым условиям эксплуатации требует использования новых катодных материалов с улучшенными электрохимическими свойствами [1].

В традиционных ТОТЭ в качестве катода используется $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) со структурой перовскита, однако его основным недостатком является низкая электрохимическая активность в реакции восстановления кислорода в интервале средних температур, что снижает выходную мощность ТОТЭ. В качестве альтернативы LSM существенный интерес могут представлять сложные оксиды редкоземельных элементов со слоистой структурой, обладающие смешанной электронной и кислород-ионной проводимостью. В данной работе в качестве перспективного катодного материала ТОТЭ был рассмотрен сложный оксид Pr_2CuO_4 (PCO). Купрат празеодима имеет высокую электропроводность (~100 См/см при 900°C), термехимическую стабильность и термомеханическую совместимость (коэффициент термического расширения (КТР) = $11.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) со стандартными твердыми электролитами GDC (КТР = $12.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и YSZ (КТР = $10.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). В качестве основных методов повышения электрохимической активности катодных материалов может быть использована оптимизация микроструктуры электрода при варьировании содержания порообразователя и переход к композитному составу [2,3].

Для исследования зависимости электрохимических характеристик ТОТЭ от способа организации микроструктуры катода были приготовлены тестовые ячейки ТОТЭ электролит-несущей конструкции состава NiO-YSZ/YSZ/GDC/катод. Толщина мембраны твердого электролита YSZ составляла ~ 500 мкм. Нанесение электродных слоев на мембрану твердого электролита осуществляли методом трафаретной печати. Для повышения электрохимической



производительности топливной ячейки катодный слой формировали несколькими способами: а) с добавлением в РСО рисового крахмала для создания пористой микроструктуры; б) при замене однофазного РСО на композитный состав РСО-GDC в соотношении 60/40 масс. %. Исследование вольтамперных и мощностных характеристик единичных ячеек ТОТЭ проводили с помощью электрохимического устройства ProboStat NORECS (Норвегия) в интервале температур 500-900°C. В качестве окислителя использовался кислород, топливом являлся увлажненный водород.

Результаты анализа микроструктуры методом электронной микроскопии показали, что введение порообразователя способствуют образованию развитой системы пор, а использование композитного состава обеспечивает хороший контакт между частицами и равномерное распределение пор в электродном слое, что позволило увеличить количество реакционных центров на трехфазной границе. Изучение характеристик полученных топливных ячеек показало, что добавление порообразователя в электродный слой улучшает их мощностные характеристики, а использование композитного состава значительно увеличивает удельную мощность (до ~200 мВт/см² при 900°C). Исследование образцов ТОТЭ методом импедансной спектроскопии при 850°C показало, что для образца с композитным составом РСО-GDC наблюдаются наименьшие величины поляризационных потерь. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использованных методов модификации катода для улучшения эффективности работы ТОТЭ в интервале средних температур.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 20-08-00454).

[1] Moisés R. Cesário, Daniel A. de Macedo. “Functional Materials for Solid Oxide Fuel Cells: Processing, Microstructure and Performance”. Sharjah: Bentham Science Publishers, 1 (2017) 2-4.

[2] L.M. Kolchina, N.V. Lyskov, D.I. Petukhov, G.N. Mazo. *J. of Alloys and Compounds*, 605 (2014) 89-95.

[3] И.Н. Бурмистров, Д.А. Агарков, Ф.М. Цыбров, С.И. Бредихин. *Электрохимия*, 52 (7) (2016) 749–758.



ФЕРМЕНТАТИВНО СИНТЕЗИРОВАННЫЙ ГИДРОКСИАПАТИТ В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЯ РАДИОНУКЛИДОВ РУТЕНИЯ И ИТТРИЯ

Долгова В.К., Гопин А.В., Орлова М.А., Николаев А.Л.

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail varya.dolgova@mail.ru*

Одной из важнейших проблем современной медицины являются онкологические заболевания. В настоящее время набирает популярность одна из разновидностей интратуморальной терапии – радиоэмболизация. Метод заключается во введении специальным катетером твердых крупных частиц носителя, которые содержат терапевтический радионуклид, в сосуд, питающий опухоль. В результате опухоль погибает от воздействия ионизирующего излучения, а также от недостатка питания. Данная работа посвящена разработке новых носителей медицинских радионуклидов и радиофармпрепаратов. Целью являлось создание и характеристика свойств носителя на основе ферментативного гидроксиапатита для радионуклидов иттрия и рутения.

Для применения метода радиоэмболизации важно выбрать подходящий носитель и радионуклид. Важнейшими параметрами носителя являются размер, форма и сорбционные свойства. Сейчас в качестве носителя используются керамические и стеклянные микросферы. Одним из их недостатков является биологическая инертность, в результате чего их приходится удалять из организма. Альтернативой может служить биodeградируемый нерастворимый фосфат кальция, в частности, гидроксиапатит. В настоящее время существует множество методов его синтеза. Одним из наиболее перспективных для применения в качестве носителя выглядит получивший развитие в последнее время ферментативный способ. В его основе лежит следующий процесс – в результате гидролиза глицерофосфата кальция в присутствии щелочной фосфатазы в раствор начинают поступать фосфат-ионы и происходит образование нерастворимого осадка гидроксиапатита. Таким образом, глицерофосфат является источником и фосфата, и кальция. Метод обеспечивает заданную локализацию фазообразования, определяемую локализацией фермента, позволяет управлять формой, размером, степенью кристалличности, составом и кинетикой образования гидроксиапатита. Так, с помощью этого метода можно синтезировать частицы, подходящие для метода радиоэмболизации (рис. 1).

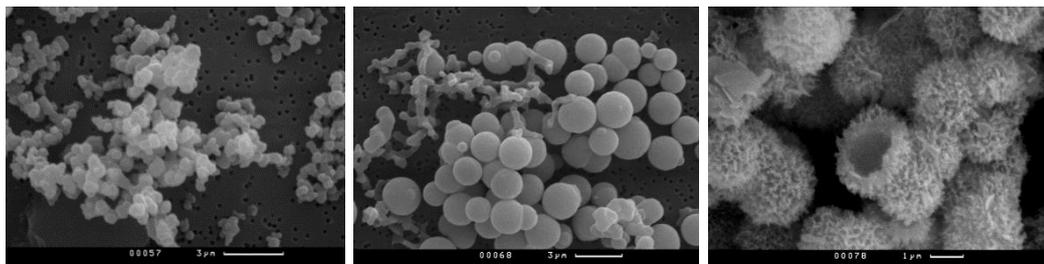


Рис. 1. Микрофотографии ферментативного гидроксиапатита через 1 час, 1 сутки и 7 суток после начала реакции соответственно

Для потенциального применения препарата на основе ферментативного гидроксиапатита необходимо знать его сорбционное поведение по отношению к медицинским радионуклидам. В качестве таковых, благодаря своим ядерно-физическим свойствам были выбраны рутений-97 и иттрий-90. Исследовали параметры сорбции иттрия и рутения на ферментативном гидроксиапатите. Для иттрия характерна быстрая кинетика, выход на плато достигается за 15 минут. Максимальная сорбция составляет 500 мг/г. При этом десорбция практически не наблюдается. Для рутения выход на плато достигается за 60 минут, максимальная сорбция значительно меньше, чем для иттрия, и составляет 18 мг/г, также в процессе сорбции возможно образование собственной твердой фазы, содержащей рутений [1]. При этом в некоторых случаях наблюдается значимая десорбция. Из-за этого возможны потери нуклида в организме, что может повышать дозовую нагрузку на пациента. В связи этим была проведена серия экспериментов на модельных животных – мышах CD1.

Таким образом, комбинация иттрия-90 с ферментативным гидроксиапатитом может рассматриваться как возможный препарат для радиоэмболизации. В то же время рутений, в силу особенностей химических свойств, требует перевода в другую форму. Например, в комплекс с лигандами, которые обладают потенциальным химиотерапевтическим эффектом.

[1] Tõnsuaadu K., Gruselle M., Villain F., Thouvenot R., Pelda M., Mikli V., Traksmaa R., Gredin P., Carrier X., Salles L. *Journal of Colloid and Interface Science* 304 (2006) 283–291.



СИНТЕЗ КЕРАМИКИ ЗАДАННОЙ ФОРМЫ НА ОСНОВЕ КАРБИДОВ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ ТИТАНА

Кости́ков И.А.^{*}, Кочанов Г.П.^{**}, Чернявский А.С.^{**}, Солнцев К.А.^{**}

^{*} *Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail IAKostikov@yandex.ru*

^{**} *Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН,
119334, Москва, Россия*

Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, таким как высокая температура плавления, твердость и теплопроводность, устойчивость к абразивному износу и к воздействию различных агрессивных сред, низкое электрическое сопротивление, функциональные материалы из керамики на основе карбидов металлов подгруппы титана используются во многих промышленности, где требуются высокотемпературные материалы, имеющие устойчивость к абразивному износу.

На данный момент существует множество методов синтеза таких материалов, но все они включают в себя стадии компактирования, формования и спекания, в то время как подход, предложенный в моей работе позволяет получить карбидную керамику в одну стадию, при этом становится возможным получить некоторые виды изделий, которые невозможно получить классическими, популярными сейчас методами, например, изделия сложной формы, изделия с резьбой, тонкие изделия. Также использование подхода окислительного конструирования позволяет снизить себестоимость изделия примерно на 40% и не увеличивать при этом производственное время.

Суть метода окислительного конструирования состоит в прямом нагреве образца металла заданной формы с помощью пропускания через него контролируемого тока в аргон-этиленовой атмосфере заданного состава. Синтезы проводились при различных составах аргон-этиленовой атмосферы, разных температурах и временах выдержки, что позволило получить образцы полностью карбидной керамики, а также композитные образцы на основе карбидов титана, циркония и гафния. Образцы при карбидизации таким методом сохраняют свою изначальную форму. Таким образом была определена совокупность оптимальных условий для успешного синтеза. У полученных образцов был исследован фазовый состав методом РФА и морфология поверхности поперечных сколов методом РЭМ и РСМА. Таким образом были синтезированы и охарактеризованы образцы компактной керамики на основе карбидов титана, циркония и гафния.

Эта технология значительно упростит, удешевит и откроет новые возможности в производстве высокотемпературных функциональных материалов. Потенциально, этот метод можно будет усовершенствовать и



применить для получения керамики на основе карбонитрида гафния (самое тугоплавкое вещество).

Работа выполнена в рамках гранта Фонда содействия инновациям при поддержке ИМЕТ РАН

АРОМАТИЧЕСКИЕ β -ДИКЕТОНАТЫ ЕВРОПИЯ С ДИПИРИДО[3,2-А:2',3'-С]ФЕНАЗИНОМ ДЛЯ OLED

Кузнецов К.М.^{*}, Козлов М.И.^{*}, Лыпенко Д.А.^{**}, Уточникова В.В.^{***}

^{*} Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail kirillkuz210801@gmail.com

^{**} Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Россия, e-mail dalypenko@gmail.com

^{***} Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail valentina.utochnikova@gmail.com

Одной из задач развития технологии органических светоизлучающих диодов (OLED) является повышение чистоты цвета. Этого можно добиться за счет использования в качестве материалов эмиссионных слоев координационных соединений (КС) лантанидов, так как они обладают узкими полосами люминесценции (до 10 нм). При этом нанесение эмиссионных слоев возможно из раствора, что позволяет значительно улучшить разрешение, а также снизить стоимость производства и увеличить число соединений, которые можно будет использовать в OLED. По этим причинам переход от технологически сложных и дорогих вакуумных процессов нанесения слоев к более дешевым растворным методам очень актуален. Тем не менее, на сегодняшний день наилучшими показателями обладают OLED, в которых слои нанесены из газовой фазы, что делает оптимизацию растворных методов нанесения слоев, включающую в себя подбор растворителей, материалов матрицы и условий отжига, в OLED актуальной задачей.

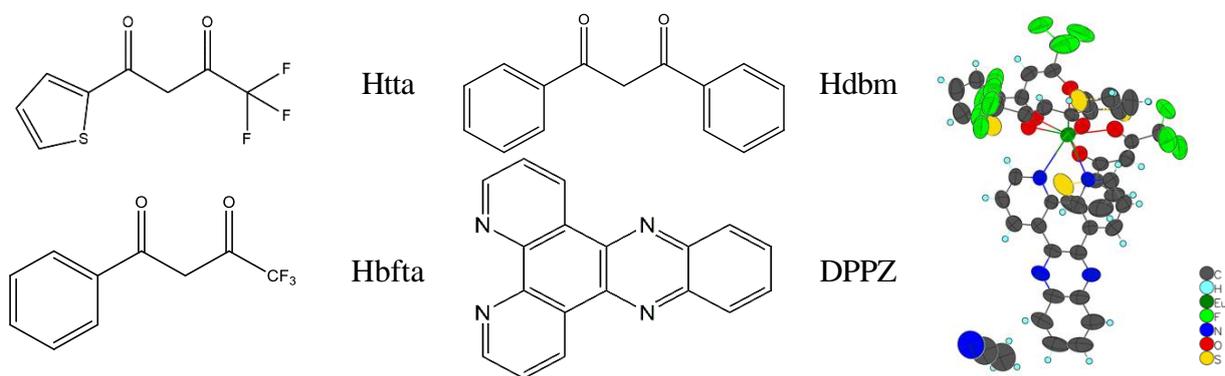


Рис. 1. Лиганды в составе комплексов, исследуемых в работе, и структура комплекса $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{DPPZ}$, полученная из монокристалла.

Таким образом, целью работы стало получение КС европия для использования в OLED и оптимизация их растворного нанесения. В качестве объектов исследования были выбраны β -дикетонаты европия с ароматическими

заместителями и с нейтральным лигандом дипиридо[3,2-а:2',3'-с]феназином (DPPZ) (Табл. 1), так как они обладают низкими временами жизни, перспективными для использования в OLED.

Индивидуальность полученных соединений $\text{Eu}(\text{L})_3\text{DPPZ}$, где $\text{L} = \text{tta}, \text{btfa}, \text{dbm}$, устанавливали по данным рентгенофазового анализа. При этом для $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{DPPZ}$ была установлена кристаллическая структура и проведён порошковый рентгенофазовый анализ и данные индирования порошкограммы совпали с теоретической дифрактограммой, рассчитанной из монокристаллических данных, что подтверждает индивидуальность синтезированного соединения. Состав синтезированных комплексов $\text{Eu}(\text{L})_3\text{DPPZ}$, где $\text{L} = \text{tta}, \text{btfa}, \text{dbm}$, устанавливали по совокупности данных термогравиметрического анализа и ^1H ЯМР спектроскопии.

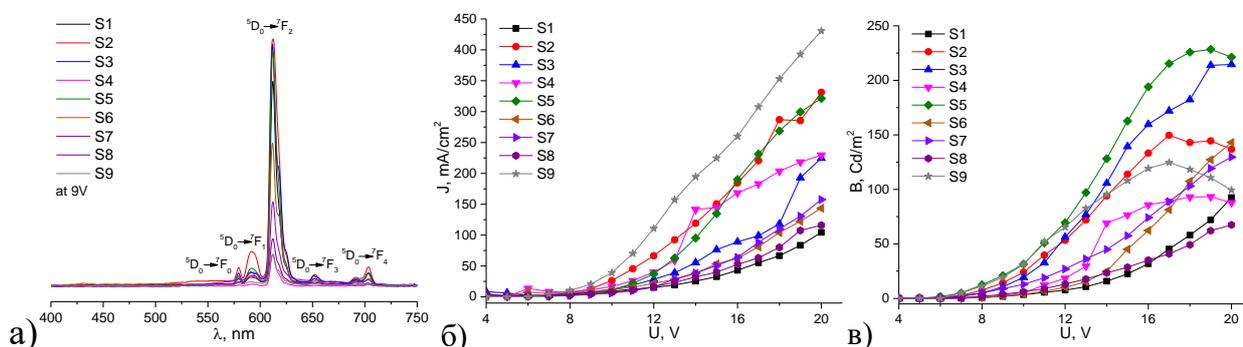


Рис. 1. а) Спектры электролюминесценции, б) вольт-амперная и в) вольт-яркостная характеристики изготовленных диодов: S1–3СВР:Eu(tta)₃DPPZ, S2–3СВР:Eu(btfa)₃DPPZ, S3–3СВР:Eu(dbm)₃DPPZ, S4–6СВР:3ОХD-7:Eu(tta)₃DPPZ, S5–6СВР:3ОХD-7:Eu(btfa)₃DPPZ, S6–6СВР:3ОХD-7:Eu(dbm)₃DPPZ, S7–6ТСТА:3ОХD-7:Eu(tta)₃DPPZ, S8–6ТСТА:3ОХD-7:Eu(btfa)₃DPPZ, S9–6ТСТА:3ОХD-7:Eu(dbm)₃DPPZ

По данным фотолюминесцентных измерений было показано, что комплексы $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{DPPZ}$ и $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{DPPZ}$ обладают низкими квантовыми выходами ($\text{PLQY} = 1\%$), кроме $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{DPPZ}$, для которого $\text{PLQY} = 23\%$. При этом полученные комплексы обладают малыми временами жизни возбужденного состояния (0.065, 0.098 и 0.06 мс для $\text{Eu}(\text{L})_3\text{DPPZ}$, где $\text{L} = \text{tta}, \text{btfa}, \text{dbm}$ соответственно).

Для тестирования $\text{Eu}(\text{L})_3\text{DPPZ}$ ($\text{L} = \text{tta}, \text{btfa}, \text{dbm}$) в OLED была создана серия диодов с гетероструктурой ITO/PEDOT:PSS/poly-TPD/PVK/EML/TPBi/LiF/Al (EML = эмиссионный слой). Эмиссионные слои, в качестве которых выступали комплексы, допированные в три типа матриц: 3СВР:Comp, 6СВР:3ОХD-7:Comp, 6ТСТА:3ОХD-7:Comp – наносились методом из раствора спин-коатинг. Наибольшую яркость электролюминесценции (230 кд/м^2) и одну из самых высоких в литературе показал OLED на основе 6СВР:3ОХD-7:Eu(btfa)₃DPPZ благодаря высокому квантовому выходу и низкому времени жизни, а также эффективной сенсбилизации люминесценции матрицами СВР и ОХD-7.



ПОРОШКИ, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ ИЗ РАСТВОРОВ ГИДРОФОСФАТА АММОНИЯ И НИТРАТОВ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИКИ В СИСТЕМЕ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Ляпин И.А. *, Казакова Г.К. *, Сафронова Т.В.*

* *Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия*

Многие заболевания костных тканей человека представляют большую проблему для современной медицины. Эффективным способом лечения таких заболеваний является использование для имплантации неорганических биоматериалов – материалов, на основе минералов, входящих в состав нативной кости человека и обладающих похожими свойствами.

Целью настоящей работы был синтез порошков фосфатов кальция и магния, которые можно использовать для получения керамики, пригодной для изготовления материалов для костных имплантатов.

Был проведен синтез порошков гидроксиапатита, струвита и витлокита из водных растворов солей магния и кальция и гидрофосфата аммония методом химического осаждения. Также были получены порошки пирофосфатов магния и кальция с использованием термической конверсии порошков, синтезированных из растворов.

По данным рентгенофазового анализа (РФА), состав порошка, полученного после синтеза из водных растворов нитрата кальция и гидрофосфата аммония, был представлен гидроксиапатитом $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$. Порошок, полученный из водных растворов нитрата магния и гидрофосфата аммония, представлен струвитом $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Образцы из подготовленных порошков прессовали на ручном прессе и обжигали при 900, 1000 и 1100 °С. Плотность образцов керамики после обжига при 900°С представлена в таблице 1.

Таблица 1. Плотности образцов после обжига при 900 °С.

| Маркировка образцов | Состав синтезированного порошка по данным РФА | Плотность, г/см ³ |
|---------------------|---|------------------------------|
| LI_STR_900 | $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ | $1,24 \pm 0,17$ |
| LI_WH_900 | $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ с примесью | $1,34 \pm 0,05$ |
| LI_HAP_900 | $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ | $1,00 \pm 0,09$ |

Наибольшей плотностью обладала керамика на основе пирофосфата магния, полученная из порошка струвита $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$. Наименьшей плотностью обладала керамика на основе трикальцийфосфата $\beta-Ca_3(PO_4)_2$, полученная из порошка гидроксиапатита $Ca_5(PO_4)_3(OH)$.

На основании микроскопии образцов было установлено, что после обжига при температурах выше $900\text{ }^\circ\text{C}$ микроструктура керамики сложена из зерен с игольчатой морфологией.

Микроструктура керамики на основе β -ТКФ $\beta-Ca_3(PO_4)_2$, представлена крупными сферическими зернами 2,5-3 мкм. Микроструктура керамики на основе витлокита $Ca_{2,81}Mg_{0,21}(PO_4)_2$ обладает микропористой структурой.

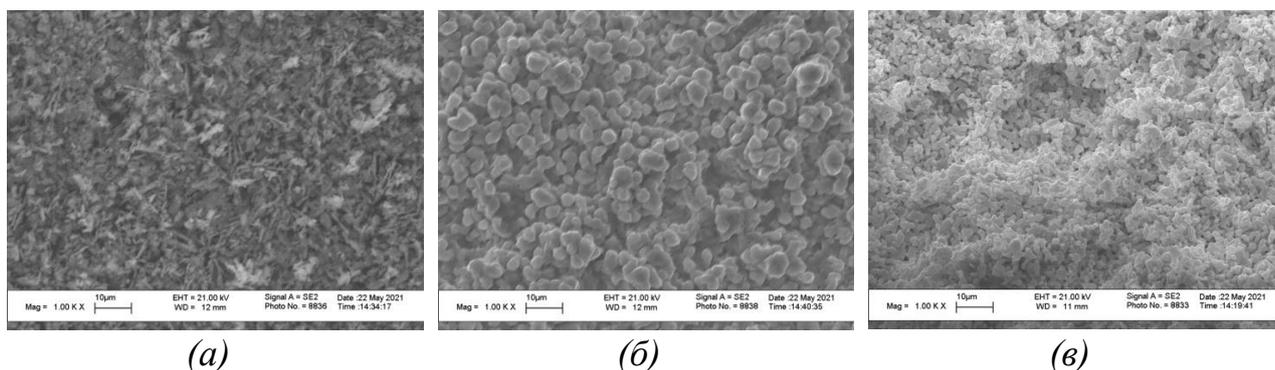


Рис. 1. Микрофотографии сколов образцов керамики после обжига при $1000\text{ }^\circ\text{C}$: а – $Mg_2P_2O_7$, б - $Ca_3(PO_4)_2$, в - $Ca_{2,81}Mg_{0,21}(PO_4)_2$

Полученные пористые материалы, содержащие биосовместимые и биорезорбируемые фазы, могут быть использованы для создания костных имплантантов, в том числе и в виде неорганической пористой основы конструкций тканевой инженерии для лечения дефектов костной ткани.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-29-11079.



КЕРАМИКА В СИСТЕМЕ CaO–P₂O₅, ПОЛУЧЕННАЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЛАСТИЧЕСКОГО ФОРМОВАНИЯ ИЗ ВОДНЫХ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ СУСПЕНЗИЙ

Матвеева А. С.^{*}, Миронова Ю. С.^{*}, Тошев О. У.^{*}, Сафронова Т. В.^{***}

^{*}Факультет наук о материалах, МГУ имени М. В. Ломоносова,
119234, Москва, Россия

^{**}Химический факультет, МГУ имени М. В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия

В настоящее время актуальным направлением научных исследований остается создание биосовместимых резорбируемых неорганических материалов для применения их в качестве костных имплантов. Трикальцийфосфат Ca₃(PO₄)₂ (ТКФ), пирофосфат кальция Ca₂P₂O₇ (ПФК) и гидроксиапатит кальция Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ (ГАП) являются основными компонентами биосовместимой керамики, применяемой при лечении дефектов костной ткани. Удобным методом, позволяющим получать материалы любой произвольно заданной формы, является пластическое формование из высококонцентрированных водных суспензий.

Цель данной работы заключалась в получении керамических материалов в системе CaO–P₂O₅ с заданным фазовыми и химическими составами обжигом композита, состоящего из матрицы (цементного камня) и высокодисперсного наполнителя (порошков фосфатов кальция), изготовленного с применением пластического формования.

В качестве компонентов связующего были использованы порошковые смеси, включающие цитрат кальция тетрагидрат Ca₃(C₆H₅O₇)₂·4H₂O и монокальцийфосфат моногидрат Ca(H₂PO₄)₂·H₂O. В качестве жидкости затворения, инициирующей реакцию химического связывания в этой порошковой смеси, использовали дистиллированную воду. Количество компонентов связующего рассчитывали по реакции:

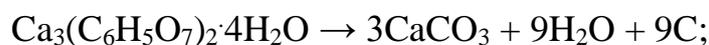
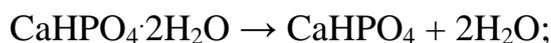


В качестве наполнителей при получении образцов цементного камня применялись порошки γ -пирофосфата кальция γ -Ca₂P₂O₇ (γ -ПФК), β -трикальцийфосфата β -Ca₃(PO₄)₂ (β -ТКФ) и гидроксиапатита (ГАП) Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ (ГАП). Соотношение связующее/наполнитель составило 1:1 по массе. Порошковые смеси, включающие компоненты связующего и наполнителя, гомогенизировали пересыпанием через сито с размером ячеек 400 мкм. К полученной гомогенизированной смеси добавляли жидкость затворения (воду) при соотношении «порошковая смесь/жидкость затворения» 1:1, 2:1 и 1:1 соответственно для порошковых смесей, включающих в качестве наполнителя



γ -ПФК, β -ТКФ и ГАП. При выборе соотношения «порошковая смесь/жидкость затворения» добивались такой консистенции высококонцентрированной суспензии, которая обеспечивала ее равномерную укладку в форму. Образцы композитов с матрицей, полученной в результате реакции химического связывания и кальцийфосфатного наполнителя после сушки обжигали в интервале температур 800-1100°C.

При нагревании образование β -Ca₂P₂O₇ в связующем происходило в результате термической конверсии брушита, а также в результате взаимодействия продуктов термической деструкции компонентов связующего не вступившего в реакцию химического связывания:



Фазовый состав керамики после обжига для образца с наполнителем γ -ПФК формировался как результат фазового перехода γ -Ca₂P₂O₇ в β -Ca₂P₂O₇. Фазовый состав керамики после обжига для образца с наполнителем β -ТКФ или ГАП включал β -Ca₃(PO₄)₂ и β -Ca₂P₂O₇. Следует отметить, что для образца, полученного обжигом композита с наполнителем ГАП, фазовый состав керамики формировался также и в результате протекания гетерофазной реакции:



Керамика, включающая фазы β -Ca₃(PO₄)₂ и β -Ca₂P₂O₇ является биосовместимой и биорезорбируемой и может быть рекомендована для применения в регенеративной медицине в качестве материалов для костных имплантов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-29-11079.



СТЕРЕОЛИТОГРАФИЯ КАК МЕТОД СОЗДАНИЯ МАКРОПОРИСТЫХ БИОРЕЗОРБИРУЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПИРОФОСФАТА КАЛЬЦИЯ

Мурашко А.М.*, Филиппов Я.Ю.**

* *Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail amur2908@gmail.com*

** *НИИ Механики МГУ имени М.В. Ломоносова*

Повреждения и заболевания костных тканей занимают одно из первых мест среди причин смертности, временной нетрудоспособности и развития инвалидности. Существующие имплантаты не удовлетворяют современным требованиям, так как их использование сопряжено с высокой долей повторных хирургических операций. Наиболее перспективными материалами для остеопластики являются биорезорбируемые материалы, выполняющие несущую и направляющую функцию на начальных этапах эксплуатации и постепенно замещающиеся природной костной тканью. Керамика на основе пирофосфата кальция может относиться к таким материалам, поскольку она не проявляет токсического воздействия на ткани организма, обладает биосовместимостью, биоактивностью, а также хорошей биорезорбируемостью. Помимо биорезорбируемости у материала имплантата должна быть высокая остеокондуктивность, которая определяется наличием связанной системы макропор. Классические методы создания пористых материалов в данном случае не подходят, так как с их помощью нельзя получить структуры с достаточной проницаемостью и необходимыми механическими характеристиками, поэтому в рамках работы предложен метод стереолитографической 3D-печати, позволяющий проектировать архитектуру имплантата.

Ранее мы исследовали возможность использования спекающей добавки смешанного пирофосфата кальция/натрия для улучшения процесса жидкофазного спекания пирофосфата кальция. [1]. В результате было установлено, что наличие спекающей добавки позволяет значительно снизить температуру (700°C), необходимую для спекания получаемой керамики, однако, это сопряжено с вероятностью присутствия остаточного углерода, потенциально проявляющего цитотоксическое воздействие на клетки организма. Поэтому, было предложено использовать порошковые смеси, приводящие к формированию керамики на основе пирофосфата кальция при более высокой температуре (1000°C), при которой происходит выгорание остаточного углерода.

Плотную керамику изготавливали формованием порошковой смеси, полученной в результате помола гидроксиапатита, монокальциевого фосфата и дигидрофосфата натрия в шаровой мельнице планетарного типа под слоем ацетона, с последующим спеканием при температуре 1000°C . Для получения макропористой керамики порошковую смесь, просеянную через сито, смешивали со светоотверждаемым коммерчески доступным полимером (смесь акриловых мономеров и олигомеров) и ПАВ (DISPERBYK-111) в массовом соотношении 53/45.5/1.5 соответственно. Из полученной суспензии

изготавливали структуры Кельвина с заданной пористостью 70% путем стереолитографической печати с последующим пиролизом полимера и спеканием неорганического остатка. Режим термообработки выбирали в соответствии с дифференциальной кривой термического анализа. С помощью уравнения Джейкобса предварительно проводили аппроксимацию зависимости глубины полимеризации от дозы облучения, что необходимо для определения времени облучения для затвердевания слоя определённой толщины.

Была получена плотная пирофосфатная керамика с прочностью при сжатии 154 ± 17 МПа и модулем Юнга 8.5 ± 2 ГПа. Приведенные данные лежат в диапазоне значений прочности и жесткости для природной кости. Плотность керамики относительно кристаллографической плотности $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ составила $99.8 \pm 0.4\%$, что говорит об эффективности процесса спекания при выбранной температуре. Пористость 3D-структур составила около 76%, что выше значения заданной пористости (70%). Это связано с сильной линейной усадкой образцов, которая начинается при температуре около 800°C и составляет 33%. По данным SEM (рис.1) видно, что в результате термообработки 3D-структур в предложенном нами режиме наблюдается сглаживание поверхности, отсутствие трещин и каких-либо дефектов, образующихся при разложении полимера. pH водного раствора, контактирующего с пирофосфатной керамикой в течение недели, лежит в диапазоне 6.1 – 6.2, что является приемлемым для биомедицинского применения материала.

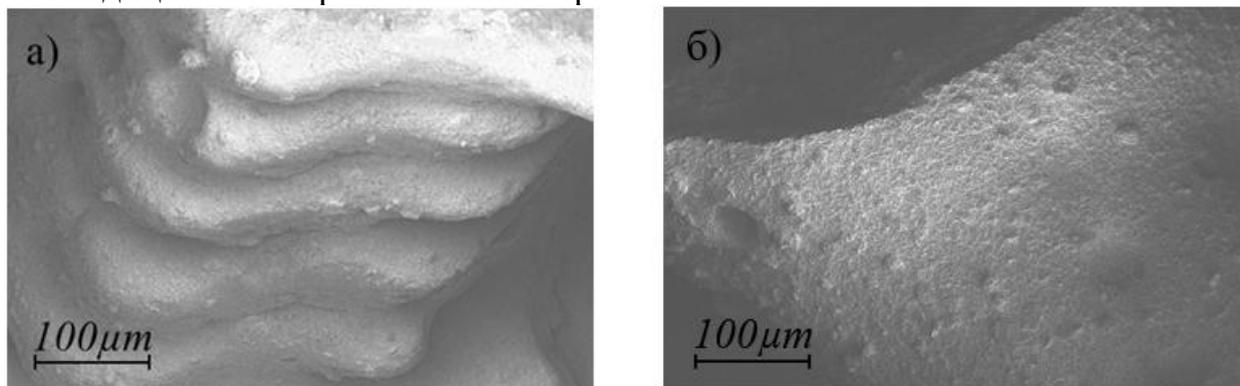


Рис.1. Поверхность напечатанной из светотверждаемой суспензии структуры Кельвина: а) до спекания; б) после термообработки при 1000°C .

[1] Filippov, Y. Y., Murashko, A. M., Evdokimov, P. V., Safronova, T. V., & Putlayev, V. I. (2021). Stereolithography 3D printed calcium pyrophosphate macroporous ceramics for bone grafting. *Open Ceramics*, 8, 100185.



РЕАКЦИОННО-СВЯЗАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СРЕДНИХ ЗАМЕЩЕННЫХ ФОСФАТОВ

Мусоев Ш.А., Кнотько А.В., Умиров У.Т.

*Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail: sharif.musoev.17@bk.ru*

Потребность в создании биорезорбируемых имплантатов, способных через некоторое время заместиться собственной костной тканью организма, не оставляя имевшихся дефектов, связана с необходимостью лечения различных дефектов костной ткани. Материалами таких имплантатов являются различные композиты на основе фосфатов кальция. При этом достаточно часто встречающаяся необходимость заполнения имплантатом дефектов сложной формы требует использования кальций-фосфатных цементных (реакционно твердеющих) материалов, одним из распространенных типов которых являются цементы на основе брушита $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, получаемые по реакции более основных фосфатов (обычно – трикальцийфосфат (ТКФ) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) с водным раствором фосфорной кислоты или дигидрофосфатов Ca или Mg). Используемый в качестве твердой фазы при твердении таких материалов ТКФ может существовать в нескольких полиморфных модификациях, причем использование метастабильной при комнатной температуре α -модификации позволяет получать цементные композиты с более высокими функциональными характеристиками. Термодинамика перехода α -ТКФ в стабильную при низких температурах β форму хорошо изучена, однако с точки зрения кинетики данного процесса в имеющихся данных существуют значительные расхождения, связанные, предположительно, в значительной мере с наличием катионного замещения

В

используемых при синтезе реагентах.

В работе рассмотрены процессы формирования (время схватывания, фазовый состав, микро-и наноструктура получаемого материала) кальций-фосфатных цементов на основе брушита $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ для медицинского (залечивания дефектов костной ткани) применения с использованием в качестве высокоосновного компонента трикальцийфосфата (ТКФ) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в α - и β -формах с изоморфным замещением Ca^{2+} на Na^+ или PO_4^{3-} на SiO_4^{4-} или SO_4^{2-} , а в качестве кислого компонента стехиометрического количества 3М раствора H_3PO_4 или твердого $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с затворением водой. При этом методами рентгеновской дифракции и РСМА показана возможность изоморфного замещения PO_4^{3-} на SO_4^{2-} и дана оценка предела такого замещения. Для систем с замещением исследованы процессы гидролиза при контакте с водой в течении длительного (до 16 сут) времени. Показано отсутствие значительных отклонений водной фазы pH от 7 (что благоприятно для медицинского применения таких материалов) при заметных изменениях элементного состава.



ВЛИЯНИЕ ЛИГАНДА НА СТРОЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИКЛИЧЕСКИХ ТИОЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА

Никитина Н.А., Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е.

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail nikitina1719@gmail.com*

Монооксид углерода является известным газом-загрязнителем. Разработка катализатора окисления CO в CO₂ является важной задачей. Также реакция окисления CO считается модельной для изучения механизма гетерогенно-каталитических процессов. Фундаментально новыми катализаторами являются кластеры золота, стабилизированные лигандами (фосфины, тиолаты) [1]. Окисление CO на наночастицах золота может протекать при низких температурах. Однако механизм реакции окисления CO не установлен до конца [2]. Цель данной работы – установить влияние органических лигандов на механизм окисления CO.

В данной работе были рассмотрены катализаторы на основе комплексов (AuSCH₃)₄, (AuSCH₂CHSCH₃)₄, защищенных тиолатными и дитиолатными лигандами. Метод DFT/PBE/SBKJС использовался в программе PRIRODA на вычислительном центре НИЦ «Курчатовский институт»².

Согласно результатам, тиолатный комплекс (AuSCH₃)₄ является инертным по отношению к O₂ и CO из-за прочной связи Au-S. O₂ и CO слабо активируются на (AuSCH₃)₄. Замена тиолатных на дитиолатные лиганды значительно изменила структуру. Дитиолатный комплекс не плоский, связь Au-S увеличилась на 0,08 Å. Отличается и характер распределения электронной плотности вдоль Au-S. ВЗМО локализована на атомах Au и S в дитиолатном комплексе, а в тиолатном комплексе - по связи Au-S. Это указывает на увеличение активности (AuSCH₂CHSCH₃)₄. O₂ и CO активируются в комплексе (AuSCH₂CHSCH₃)₄, окисление CO происходит с низкой энергией активации. Можно сделать вывод, что лиганды изменяют механизм окисления CO.

Благодарности. Работа была выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования «Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса» НИЦ «Курчатовский институт», <http://ckp.nrcki.ru/>.

[1] Дарья А. Пичугина., Николай Е. Кузьменко, Александр Ф. Шестаков *Успехи химии* 11 (2015) 1114-1144.

[2] Xiaotao Nie, Huifeng Qian, Qingjie Ge, Hengyong Xu, Rongchao Jin. *ACS Nano* 6 (2012) 6014-6022.



СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МУЛЬТИФЕРРОИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГЕКСАГОНАЛЬНОГО ФЕРРИТА ЛЮТЕЦИЯ

Ратовский В.Ю. *, Кауль А.Р. **, Нигаард Р.Р. **

* *Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail vratovskiy@bk.ru*

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

Данная работа посвящена синтезу и исследованию мультиферроидных тонкопленочных гетероструктур на основе гексагональной модификации LuFeO_3 , оксидов железа и LuFe_2O_4 .

Осаждение пленок проводили на монокристаллических подложках YSZ(111) и YSZ(100) при 900°C методом МOCVD низкого давления в установке с вертикальным горячестеночным реактором и с принципиально новым питающим устройством, основанном на протяжке хлопчатобумажной нити через раствор прекурсора и дальнейшем испарении последнего с переносом его паров в зону осаждения. В качестве прекурсоров были использованы хелатные комплексы Lu и Fe с дипивалоилметаном, растворителем служил толуол, газом-носителем – аргон, кислород подавался в реактор отдельно. Восстановительный отжиг осажденных гетероструктур производили при температуре 900°C в течение часа при использовании геттера Fe/FeO.

Первым шагом экспериментальной работы было получение гетероструктур, в которых происходило бы чередование слоев h- LuFeO_3 и оксида железа. В результате на данном этапе работы нами впервые продемонстрирована возможность эпитаксиальной стабилизации полиморфной модификации $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на поверхности LuFeO_3 . Совокупность данных растровой и просвечивающей электронной микроскопии, а также данных рентгеновской дифракции позволяет сделать вывод о том, что кристаллографическая ориентация, в которой стабилизируется $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ зависит от того, на каком полиморфе LuFeO_3 происходит ее рост. Так, если рост происходит на поверхности h- $\text{LuFeO}_3(001)$, $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ формируется плоскостью (111) параллельно плоскости подложки; в случае же, когда рост происходит на поверхности o- $\text{LuFeO}_3(121)$, $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ориентирована плоскостью (100) параллельно плоскости подложки. На снимках РЭМ хорошо видно, что в первом случае перпендикулярно подложке направлена ось третьего порядка кубической ячейки $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 1а), а во втором – ось четвертого порядка (рис. 1б).

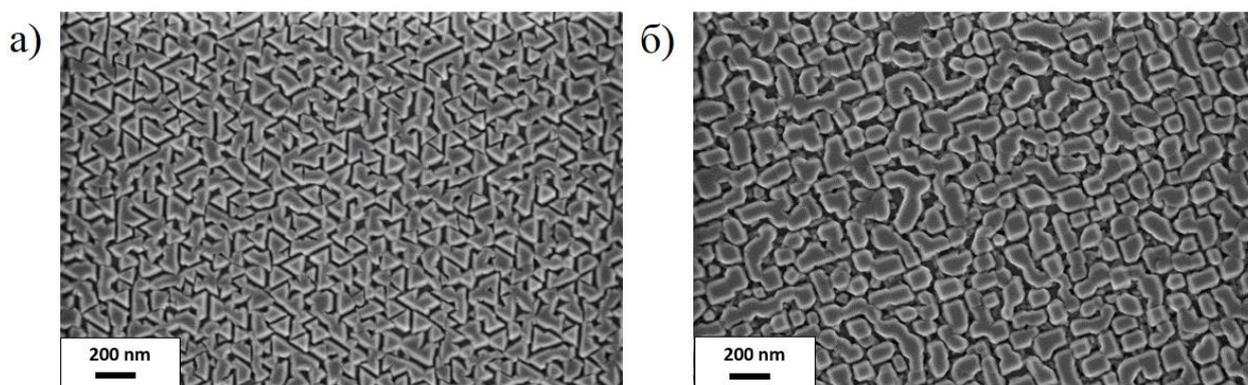


Рис. 1. РЭМ гетероструктур $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3(111)/\text{h-LuFeO}_3(001)$ на подложках а) YSZ(111) и б) YSZ(100).

Следующим этапом работы было получение гетероструктур h-LuFeO_3 с восстановленной фазой LuFe_2O_4 . Данный объект весьма интересен как с практической точки зрения, так и с теоретической, поскольку по последним сведениям он является мультиферроиком при комнатной температуре. Синтез этих гетероструктур проводился с помощью восстановительного отжига образцов, полученных на первом этапе работы, в среде с четко контролируемым парциальным давлением кислорода, которое обеспечивалось геттером Fe/FeO , находящимся при температуре 1000°C . На основании дифракционных данных можно сделать вывод о том, что полученный в результате восстановительного отжига представляет собой эпитаксиальную гетероструктуру $\text{h-LuFeO}_3(001)/\text{LuFe}_2\text{O}_4(001)/\text{FeO}(111)$.

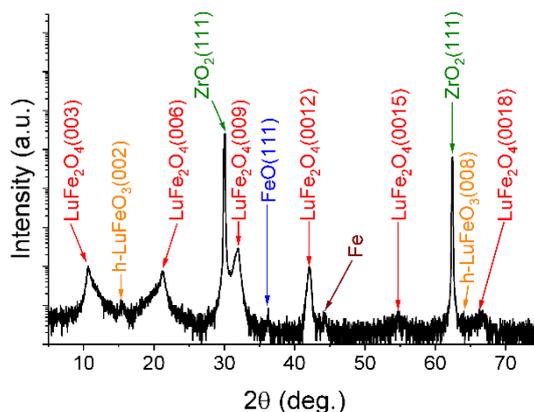


Рис. 2. $2\theta/\omega$ скан образца, полученного в результате восстановительного отжига гетероструктуры $\text{h-LuFeO}_3(001)/\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3(111)/\text{h-LuFeO}_3(001)/\text{YSZ}(111)$

В дальнейшем планируется провести исследование данного образца методом просвечивающей электронной микроскопии. Метод получения фазы LuFe_2O_4 в результате отжига гетероструктур $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{h-LuFeO}_3$ до этого не был описан в литературе и может быть использован для создания слоистых мультиферроиков с высоким коэффициентом магнитоэлектрической связи.



ФОТОСТАБИЛЬНОСТЬ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЕВРОПИЯ

Родина Л.С.*, Целых Л.О.***, Уточникова В.В.***

* Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail lubarod2012@gmail.com

*** Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail valentina.utochnikova@gmail.com

Одним из наиболее интересных применений люминесцирующих материалов является бесконтактная люминесцентная термометрия, незаменимая для измерения температуры сверхмалых и/или быстро движущихся объектов. В последнее время особое значение приобрела высокотемпературная люминесцентная термометрия, которая требует не только наличия у материала отличных люминесцентных характеристик, но и их стабильности при разных температурах.

Наиболее перспективными материалами в этой области являются ярко люминесцирующие координационные соединения (КС) лантанидов благодаря их узким полосам люминесценции с постоянным положением в спектре, высоким квантовым выходом и длительным временем жизни, что упрощает детектирование сигнала во время измерений, а также высокому поглощению, что является преимуществом по сравнению с неорганическими соединениями лантанидов. Благодаря высокой термической и фото-стабильности некоторые соединения лантанидов потенциально могут быть применены как материалы для высокотемпературной люминесцентной термометрии. Первые такие материалы были недавно получены в нашей группе, и несмотря на достигнутые успехи, была выявлена проблема существенного снижения стабильности при одновременном воздействии УФ лазера и высокой температуры.

Поэтому актуальной задачей является как создание материала, сочетающего эффективную люминесценцию с высокой фотостабильностью при высоких температурах, так и само изучение фотостабильности при различных температурах.

Для решения этой задачи в данной работе выбраны 2,6-нафтилдикарбоксилат европия $\text{Eu}_2(\text{nda})_3(\text{H}_2\text{O})_4$, который известен высокой термической стабильностью после дегидратации (до 600 °С) [1], а также новый разнолигандный комплекс (РЛК) $\text{Eu}_2(\text{nda})_3(\text{BPhen})_2$. Введенный батофенантролин заменяет координированную воду в комплексе. Максимум полосы возбуждения полученных образцов лежит на 365 нм.

Изучение фотостабильности $\text{Eu}_2(\text{nda})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ под действием диода с длиной волны излучения 365 нм при $T=25^\circ\text{C}$ и $T=50^\circ\text{C}$ показало, что спектр

комплекса меняется с ростом температуры, что связано как с температурным тушением люминесценции иона европия, так и с удалением координированных молекул воды при нагревании. Введение нейтрального лиганда позволяет избежать этой проблемы. Действительно, введение нейтрального лиганда в состав комплекса позволило увеличить фотостабильность. Интенсивность люминесценции $\text{Eu}_2(\text{nda})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ уменьшается уже через 5 минут непрерывного воздействия диода при комнатной температуре, в то время как интенсивность люминесценции $\text{Eu}_2(\text{nda})_3(\text{BPhen})_2$ практически не меняется в течение часа непрерывного воздействия диода. При 50 °С фотостабильность снижается: вид спектра $\text{Eu}_2(\text{nda})_3(\text{BPhen})_2$ со временем не меняется, однако фотостабильность уменьшается и интенсивность спектра люминесценции уменьшается в 3 раза за 1.5 ч.

Полученные результаты позволяют рекомендовать $\text{Eu}_2(\text{nda})_3(\text{BPhen})_2$ в качестве ярко люминесцирующего маркера компонента люминесцентного бесконтактного термометра при повышенных температурах.

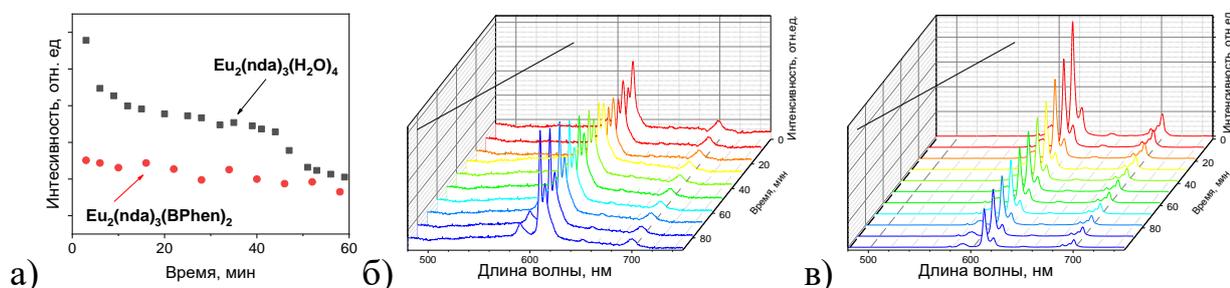


Рис.1 а) Фотостабильность $\text{Eu}_2(\text{nda})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ и $\text{Eu}_2(\text{nda})_3(\text{BPhen})_2$ при 25 °С, б) спектры люминесценции $\text{Eu}_2(\text{nda})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ при 50 °С, в) спектры люминесценции $\text{Eu}_2(\text{nda})_3(\text{BPhen})_2$ при 50 °С.

[1] Valentina V. Utochnikova, Alena S. Kalyakina, Leonid S. Lepnev, Natalia P. Kuzmina. *Journal of Luminescence* 180 (2007) 1566-1574.

МАГНИТНЫЕ АЭРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФИТА КАК СОРБЕНТЫ ДОКСОРУБИЦИНА

А.А. Рублева, А.В. Каплин, В.В. Еремин, Е.А. Еремина

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

В ходе исследования были синтезированы и изучены аэрогели на основе чистого оксида графита и допированные суперпарамагнитными наночастицами оксидов железа.

При помощи метода РФА (рис. 1) обнаружили, что аэрогель на основе оксида графита содержит примеси Fe_2O_3 и $\text{FeO}(\text{OH})$, не ухудшающие свойства композита, так как эти фазы обладают суперпарамагнитными свойствами, что было подтверждено магнитными измерениями (рис. 2).

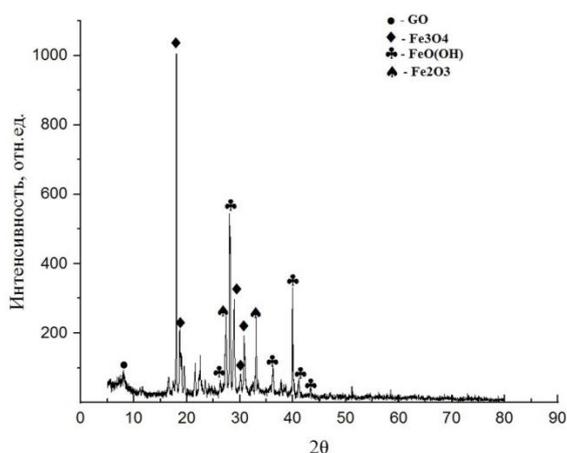


Рис. 1. Рентгенограмма аэрогеля на основе GO и Fe_3O_4 .

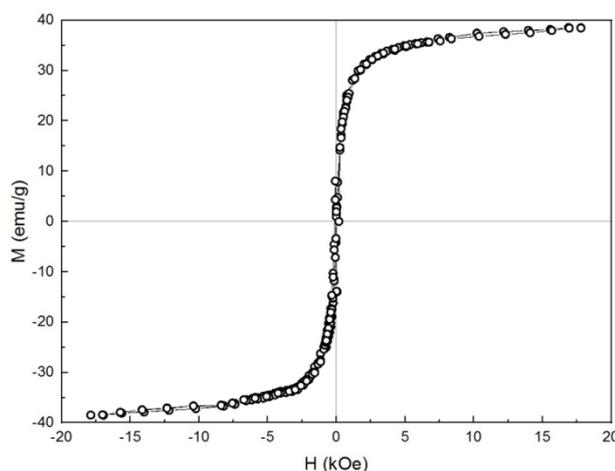


Рис. 2. График изменения намагниченности насыщения аэрогеля GO/ Fe_3O_4 в зависимости от внешнего магнитного поля.

Исследования сорбции аэрогелей (рис. 3) показали, что аэрогель чистого GO демонстрирует более эффективную сорбцию доксорубицина по сравнению с допированным магнитным аэрогелем. Наблюдаемое явление связано с уменьшением концентрации активных центров сорбции в магнитном аэрогеле из-за их взаимодействия с оксидами железа.

Сравнение констант скорости для чистого GO ($k = 0.042 \pm 0.004$ мин⁻¹) и композита GO/ Fe_3O_4 ($k = 0.0832 \pm 0.018$ мин⁻¹) показало, что для композита насыщение при этих условиях наступает примерно в 2 раза быстрее, чем для недопированного чистого GO.

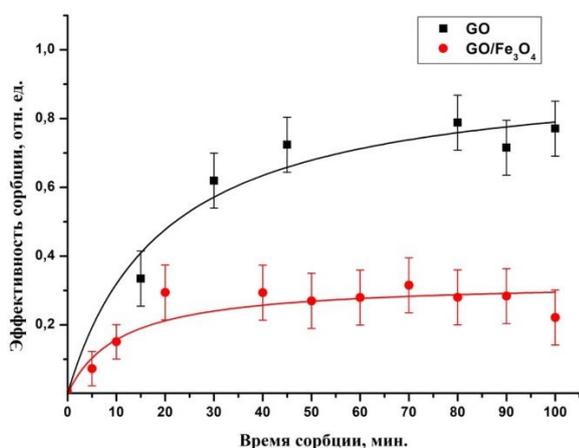


Рис. 3. Сравнение сорбционной способности аэрогелей состава GO и GO/Fe₃O₄ (25°C, pH = 7).

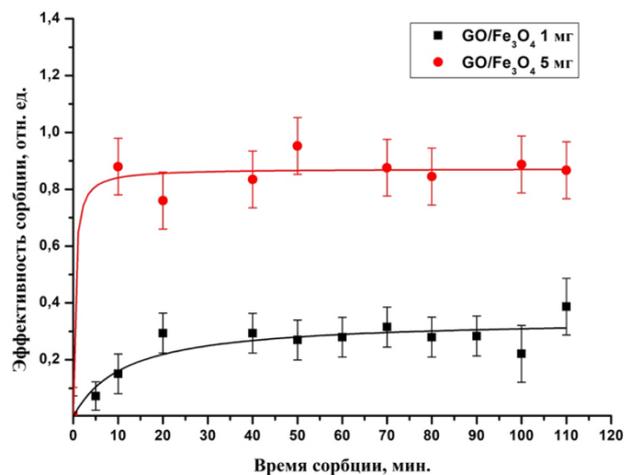


Рис. 4. Зависимость эффективности сорбции от массы сорбента.

Для магнитного аэрогеля были проведены измерения зависимости эффективности сорбции от массы сорбента (рис. 4), температуры (рис. 5) и значения pH водного раствора доксорубина (рис. 6). Были установлены следующие зависимости: увеличение скорости и эффективности сорбции при увеличении массы сорбента, уменьшение эффективности сорбции при повышении температуры, а также в ряду pH=3, 6 и 9.

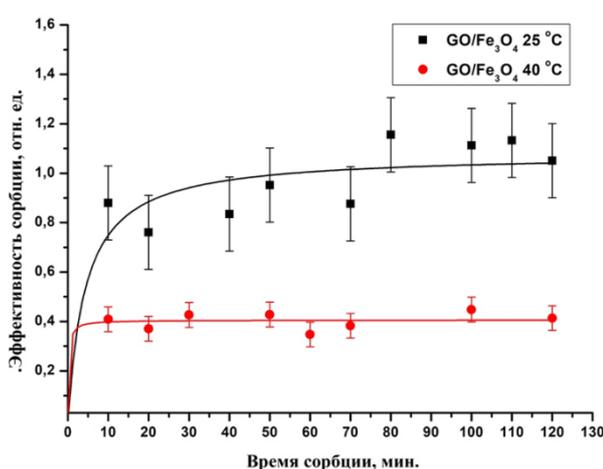


Рис. 5. Зависимость эффективности сорбции от температуры.

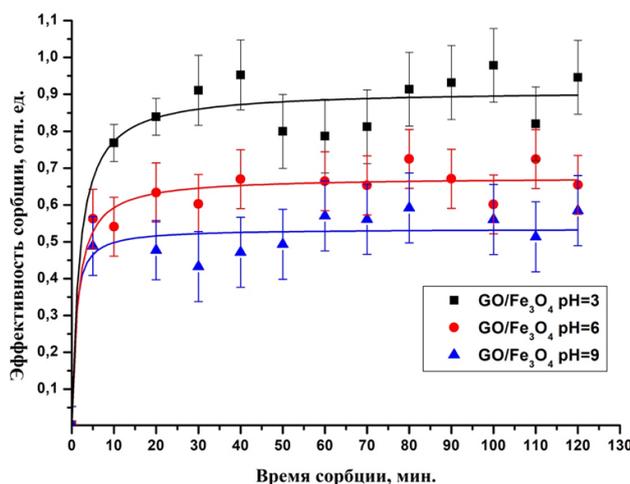


Рис. 8. Зависимость эффективности сорбции от pH раствора антибиотика.

Результаты исследования позволяют предложить полученные магнитные аэрогели в качестве экологически безопасных сорбентов для очистки воды от антибиотика доксорубина.



Благодарности. Исследование выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 19-03-00556, 18-2919120).



ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНЫХ ЧАСТИЦ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ С ЗАМЕЩЕНИЕМ НА РАЗЛИЧНЫЕ ИОНЫ

Слепцова А.Е.*, Трусов Л.А.**

**Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991 Москва, Россия, e-mail: sleptsovaanastasia@gmail.com*

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

Гексаферриты М-типа являются наиболее крупнотоннажным материалом в индустрии благодаря своей высокой химической стабильности и низкой себестоимости. Увеличение магнитных свойств, в частности коэрцитивной силы, необходимо для расширения их практического использования. Одним из немногих оксидных материалов с коэрцитивной силой более 20 кЭ является фаза ε -Fe₂O₃, но из-за сложного метода синтеза она не находит промышленного использования. Альтернативой данному соединению могут стать гексаферриты М-типа MFe₁₂O₁₉ (M = Ba, Sr, Pb). Для описания процессов перемагничивания однодоменных частиц используют модель Стонера-Вольфарта. Согласно этой модели, коэрцитивная сила подобных частиц имеет зависимость $H_C \sim K_1/M_S$ [1]. Таким образом, частичным замещением железа в структуре гексаферрита на другие ионы можно добиться снижения намагниченности материала, что приводит к увеличению коэрцитивной силы. Однако получение гексаферритов с высокой степенью замещения требует проведения синтеза при высоких температурах, что, как правило, приводит к переходу частиц в полидоменное состояние и падению коэрцитивной силы. Поэтому важной задачей является подобрать оптимальные условия синтеза для получения однодоменных частиц гексаферрита.

В ходе работы были получены пористые прекурсоры составов SrFe_{12-x}Al_xO₁₉, SrFe_{12-x}Cr_xO₁₉ и SrFe_{12-x}Mn_xO₁₉ (x = 0 – 8) методом самовозгорания цитратно-нитратного расплава. Наличие пористой структуры получаемого прекурсора существенно ограничивает диффузию вещества и позволяет получать однодоменные частицы гексаферрита стронция даже при температуре отжига 1200°C. Следствием такого высокотемпературного отжига является получение однофазных и малодефектных магнитных частиц. Замещение ионов железа на Al, Cr и Mn приводит к падению намагниченности насыщения, что ведет к росу коэрцитивной силы материала. Наибольший прирост коэрцитивной силы наблюдается при легировании гексаферрита алюминием. Так, при степени замещения x = 5.5 коэрцитивная сила достигает 27.7 кЭ, дальнейшее падение может быть связано с разрушением обменного взаимодействия между атомами железа. Максимального значения H_C при легировании хромом удастся добиться при степени замещения x = 5, она достигает 13.5 кЭ. Согласно данным РФА,

образец гексаферрита, легированного марганцем, полученный отжигом при 1200 °С, имеет примесь феррита марганца. Вероятно, высокая температура отжига ведет к переходу марганца в степень окисления 2+, вследствие чего преимущественно образуется фаза феррита.

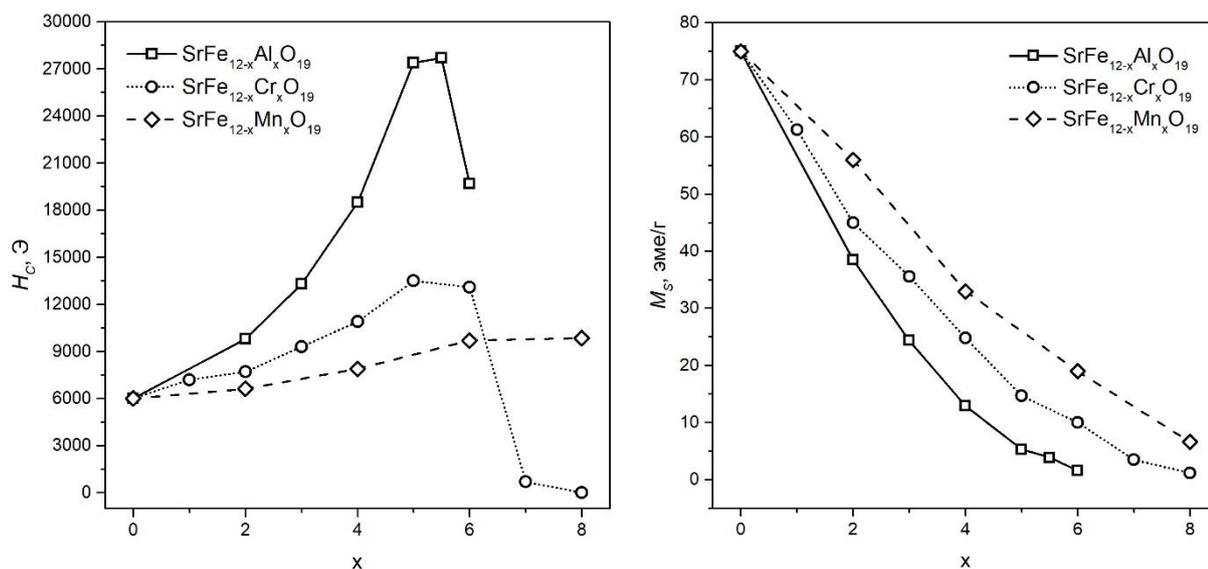


Рисунок 1. Коэрцитивная сила и намагниченность насыщения гексаферритов, легированных Al, Cr и Mn.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 21-53-12002.

[1] Stoner E.C., Wohlfarth E.P. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys // IEEE Trans. Magn. 1991. Vol. 27, № 4. P. 3475–3518

ОПРЕДЕЛЕНИЕ pO_2 -Т ГРАНИЦ УСТОЙЧИВОСТИ ФАЗЫ VO_2 МЕТОДОМ ЭДС С ТВЕРДЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

Судариков Д.А.^{*}, Кауль А.Р.^{*}

^{*} Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail sudarikow-denis@yandex.ru

Диоксид ванадия представляет интерес в связи с проявляемым им переходом диэлектрик – металл (ПДМ) при 68°C , при котором происходит резкое изменение сопротивления и ИК-прозрачности образца. Благодаря этому пленки VO_2 могут быть использованы в разработках разнообразных высокочастотных электронных устройств типа переключателей и модуляторов. Синтез пленок VO_2 с максимальной амплитудой изменения свойств при ПДМ обычно проходит через стадию высокотемпературного ($\sim 600^\circ\text{C}$) отжига, успешность которого зависит от сочетания pO_2 -Т-условий его проведения. Для обоснованного выбора этих условий необходимо знание pO_2 -Т границ существования фазы VO_2 , литературные данные по которым значительно расходятся. В связи с этим нами было предпринято настоящее высокотемпературное электрохимическое исследование, в котором изучены равновесия диоксида ванадия с граничными оксидами со стороны окисления (VO_2/V_6O_{13}) и восстановления (VO_2/V_8O_{15}).

Равновесные гетерогенные смеси VO_2/V_6O_{13} и VO_2/V_8O_{15} были получены методом спекания в кварцевой ампуле стехиометрических количеств V_2O_5 и V_2O_3 , равновесный фазовый состав был подтвержден рентгенофазовым анализом до и после экспериментов в электрохимической ячейке с твердым электролитом. Устройство последней поясняет рис. 1, главным ее элементом является замкнутая с одного конца трубка твердого электролита из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (YSZ).

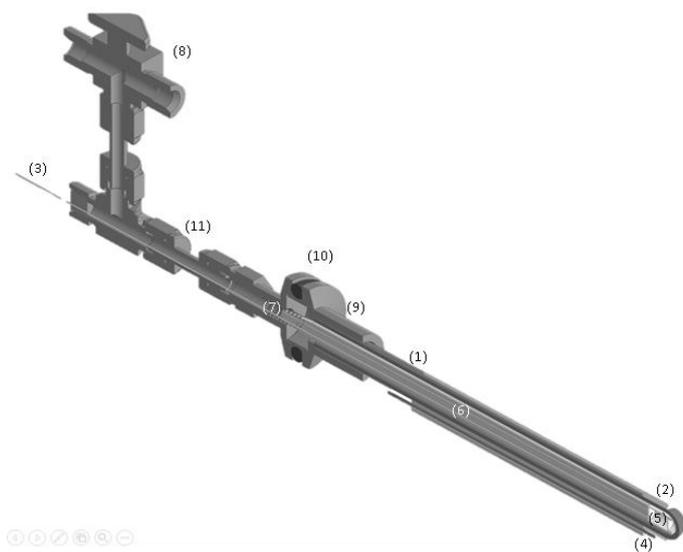
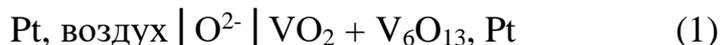


Рис. 1. Конструкция электрохимической ячейки

Конструкция ячейки представлена на рис.1. Геттерные смеси помещали в платиновый стаканчик (5), от которого отходит внутренний токоотвод (3), проходящий сквозь керамический шток (6), прижимающий стаканчик изнутри к закрытому концу трубки электролита посредством пружины (7). Конец ячейки с изучаемой оксидной смесью находится в изотермической зоне печи

сопротивления, температура которой измеряется Pt/Pt-Rh термопарой (4). В холодной зоне трубка YSZ вклеена в дюралевый фланец (9), соединенный с остальным корпусом (11) посредством герметичного соединения типа KF (10), через который происходит загрузка и выгрузка вещества. Герметизация, заполнение аргоном и откачка ячейки осуществляется с помощью вакуумного крана (8).

Потенциал-образующими реакциями ячеек концентрационного типа



являются



соответственно.

ЭДС ячеек (E) измеряли высокоомным вольтметром после длительных изотермических выдержек: ячейки (1) в интервале температур 600-680°C и ячейки (2) в диапазоне 600-1050°C. Зависимости $E=f(T)$ представлены на рис.2, а рассчитанные из них границы равновесного существования фазы VO_2 в координатах Вант-Гоффа на рис.3. Из полученных зависимостей рассчитаны также значения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии реакций 1a и 2a.

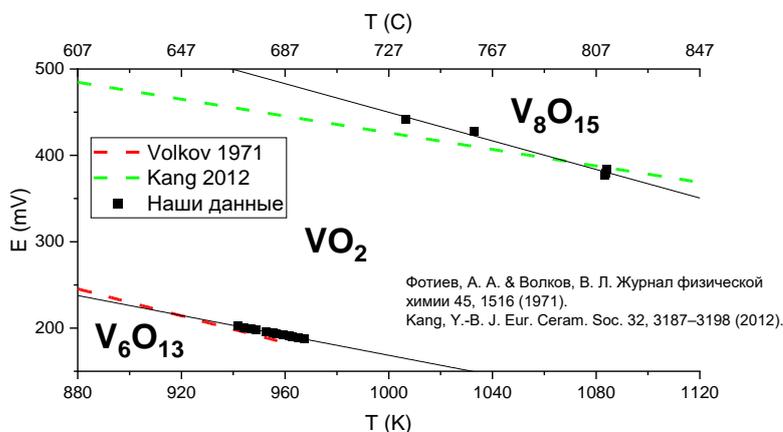


Рис. 2. Зависимость $E = f(T)$

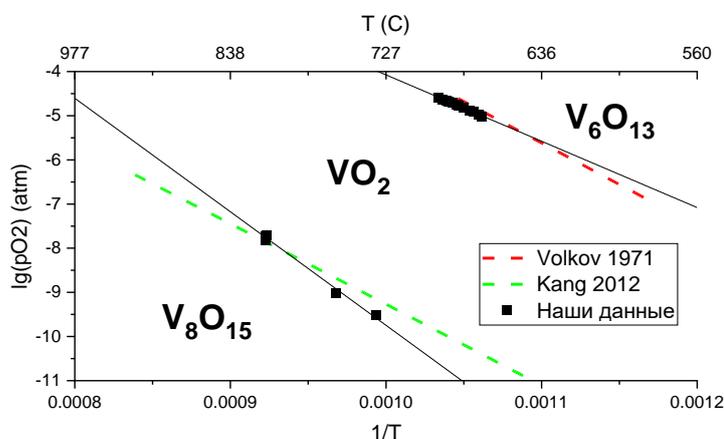


Рис. 3. Зависимость $\lg(p\text{O}_2)=f(1/T)$



СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА НА ОСНОВЕ НИКЕЛАТОВ НЕОДИМА И КАЛЬЦИЯ СО СТРУКТУРОЙ K_2NiF_4

Тимофеев Г.М., Малышев С.А., Шляхтин О.А.

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail timofeevg@inbox.ru*

Процессы углекислотной конверсии и частичного окисления метана являются перспективными направлениями переработки природного газа, развитие которых сдерживается отсутствием эффективных катализаторов. Кандидатами на роль данных материалов могут служить продукты восстановительного разложения сложных оксидов со структурой перовскита и близкой к ней структурой K_2NiF_4 [1,2]. Чтобы обнаружить корреляцию активности катализатора с составом и структурой солевых прекурсоров, а также установить оптимальное соотношение между компонентами в таких композитах необходимо синтезировать соединения-прекурсоры с различным соотношением катионов.

В данной работе с использованием криохимического метода синтеза получены соединения, отвечающие общей формуле $Nd_{2-y}Ca_yNiO_{4\pm\delta}$, где значения y варьировались от 0 до 0,5 с шагом 0,1. Термический анализ солевых прекурсоров методами ТГА и МС позволил определить оптимальные условия процессов их термолитиза. Кристаллическую структуру $Nd_{2-y}Ca_yNiO_{4\pm\delta}$ изучали с помощью порошковой дифракции с применением синхротронного излучения (Рис. 1); показано, что с увеличением степени замещения атомов Nd на Ca происходят уменьшение приведенного объема элементарной ячейки и постепенное изменение кристаллической структуры с ромбически искаженной тетрагональной в ромбическую модификацию с открытыми элементами симметрии (Табл. 1).

Условия восстановительного разложения соединений-прекурсоров определяли на основе данных ТПВ. Исследование микроструктуры полученных образцов с помощью растровой и просвечивающей электронной микроскопии показало, что в ходе восстановления образуются композиты, состоящие из частиц никеля размером 20-30 нм, равномерно покрывающих поверхность более крупных частиц оксидов Nd_2O_3 и CaO. При этом форма и размеры наблюдаемых агрегатов, по-видимому, наследуют формы и размеры частиц исходных соединений-прекурсоров. Каталитические испытания продуктов восстановления различных членов ряда твердых растворов $Nd_{2-y}Ca_yNiO_{4\pm\delta}$ ($0 \leq y \leq 0,5$) показали, что все полученные материалы демонстрируют высокую активность и селективность в реакции углекислотной конверсии метана при $T > 700$ °С.

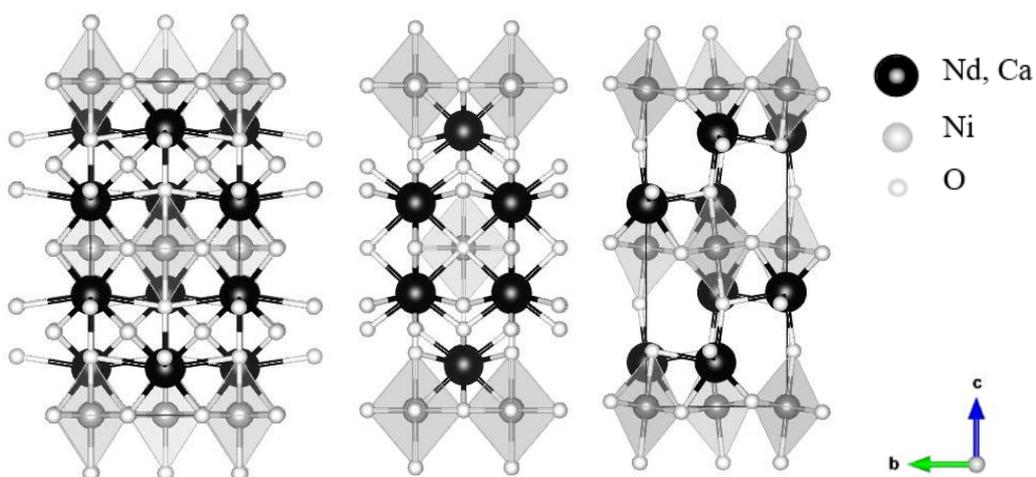


Рис. 1. Кристаллические структуры соединений $\text{Nd}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}\text{NiO}_{4,15}$, $\text{Nd}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NiO}_{4,09}$ и $\text{Nd}_{1,7}\text{Ca}_{0,3}\text{NiO}_{4,03}$ соответственно.

Табл. 1. Параметры кристаллической структуры для соединений $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{NiO}_{4+\delta}$ ($0 \leq y \leq 0,5$). Для соединения $\text{Nd}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NiO}_{4,09}$ указано значение приведенного объема $V_{\text{прив.}} = 2V$.

| Соединение | Пр. группа | a, Å | b, Å | c, Å | V, Å ³ |
|---|------------|-----------|-----------|-----------|-------------------|
| $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4,21}$ | Fmmm | 5,4539(8) | 5,3720(8) | 12,372(2) | 362,5(3) |
| $\text{Nd}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}\text{NiO}_{4,15}$ | Fmmm | 5,4204(8) | 5,3635(8) | 12,347(2) | 359,0(3) |
| $\text{Nd}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NiO}_{4,09}$ | I4/mmm | 3,8035(4) | 3,8035(4) | 12,323(2) | 356,6 |
| $\text{Nd}_{1,7}\text{Ca}_{0,3}\text{NiO}_{4,03}$ | Cmce | 5,3796(9) | 5,3629(9) | 12,291(2) | 354,6(3) |
| $\text{Nd}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{NiO}_{4,00}$ | Cmce | 5,3849(5) | 5,3319(5) | 12,277(1) | 352,5(3) |
| $\text{Nd}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_{4,00}$ | Cmce | 5,3647(4) | 5,3128(4) | 12,266(2) | 349,6(3) |

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 20-03-00723).

[1] A.G. Dedov, A.S. Loktev, D.A. Komissarenko, G.N. Mazo, O.A. Shlyakhtin et al. Appl. Cat. A, 2015, 489:140-146.

[2] O.A. Shlyakhtin, S.A. Malyshev, A.S. Loktev, G.N. Mazo, A.V. Garshev, R.G. Chumakov, A.G. Dedov, ACS Appl. Energy Mater., 2021, 4:7661-7673.



КЕРАМИКА В СИСТЕМЕ $K_2O-CaO-P_2O_5$, ПОЛУЧЕННАЯ ОБЖИГОМ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ ИЗ ТВЕРДЕЮЩЕЙ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ ЦИТРАТА КАЛЬЦИЯ И ДИГИДРОФOSФАТА КАЛИЯ

Тошев О.У.^{*}, Стегалин Г.Л.^{**}, Сафронова Т.В.^{***},
Шаталова Т.Б.^{***}, Лукина Ю.С.^{***}.

^{*}Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail: otabektoshev0995@mail.ru

^{**}Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия

^{***}Российский химико-технологический университет имени
Д.И. Менделеева, 125480, Москва, Россия

Человеческая кость примерно на 70% состоит из минерала гидроксиапатита (ГАП) $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Поэтому материалы на основе фосфатов кальция являются более предпочтительными для восстановления поврежденной кости. В случае регенеративного подхода при лечении дефектов костной ткани, в состав керамических материалов для костных имплантатов вводят биорезорбируемые фазы, которые по сравнению с ГАП обладают большей резорбируемостью: $Ca_3(PO_4)_2$ (трикальцийфосфат, Ca/P = 1,5); $Ca_2P_2O_7$ (пирофосфат кальция, Ca/P = 1); $Ca_4P_6O_{19}$ (тримелит, Ca/P = 0,66); $Ca(PO_3)_2$ (полифосфат кальция, Ca/P = 0,5); $NaCaPO_4$ (натрий-кальциевый ренанит, Ca/P=1) и $KCaPO_4$ (калий-кальциевый ренанит, Ca/P=1).

Целью данной работы являлось получение биосовместимой и биорезорбируемой керамики обжигом цементного камня, изготовленного из порошковой смеси, включающей цитрат кальция $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 4H_2O$ и дигидрофосфат калия KH_2PO_4 .

Для расчёта состава порошковой смеси использовали реакцию:



В качестве компонентов исходной смеси использовали порошки цитрата кальция тетрагидрата $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 4H_2O$ и дигидрофосфата калия KH_2PO_4 при мольном соотношении, соответствующем уравнению реакции (1), которые предварительно были гомогенизированы в планетарной мельнице в среде ацетона в течение 15 минут. Полученная порошковая смесь была смешана с водой при соотношении вода/порошок = 0,5 по массе. Из полученной пасты с использованием латексной формы изготавливали образцы размером 3x1x1 см, которые оставляли твердеть на воздухе в течение суток.



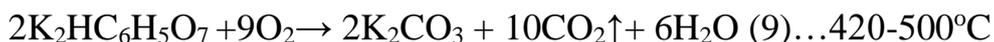
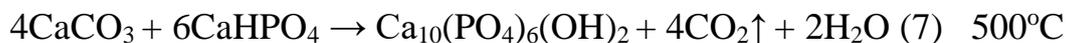
Фазовый состав образцов полученного цементного камня был представлен монетитом CaHPO_4 и непрореагировавшими KH_2PO_4 и $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$. Образование монетита CaHPO_4 происходило в результате кислотно-основного взаимодействия (реакция 2):



Присутствие непрореагировавших солей связано с неполнотой протекания реакции (2) при продолжительности твердения в течении 1 суток до высыхания образца.

Для получения керамики образцы цементного камня, включавшего монетит CaHPO_4 , цитрат калия $\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, лимонную кислоту $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ и не вступившие в реакцию исходные компоненты, обжигали в печи в интервале температур 500 – 900°C с выдержкой 2 ч.

В процессе термообработки минералы, входящие в состав цементного камня, подвергались термическому разложению и взаимодействовали между собой. Формирование фазового состава керамики может быть отражено следующими реакциями:



По данным РФА после обжига цементного камня на основе $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и KH_2PO_4 при температуре 500°C образуются фазы β - KCaPO_4 , $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. После обжига в интервале температур 700-900°C β - KCaPO_4 переходит в высокотемпературную модификацию – α - KCaPO_4 , кроме того, присутствуют фазы двойного пирофосфата калия – кальция $\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$ и калий-замещённого трикальцийфосфата $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7$.

Предлагаемый в настоящей работе подход позволяет получить керамические материалы в системе K_2O - CaO - P_2O_5 , фазовый состав которых представлен биосовместимыми и биорезорбируемыми фазами.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-29-11079.



НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ Cs_2SnI_6 , ЗАМЕЩЕННЫЙ КАТИОНАМИ Rb^+ , Ag^+ И In^{3+} ДЛЯ ФОТОВОЛЬТАИКИ

Умедов Ш.Т., Григорьева А.В., Кнотько А.В.

Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,
Москва, Россия, e-mail: shodruz.95@bk.ru

119991,

Светопоглощающие материалы на основе бесвинцовых производных галогенидов привлекли большое внимание в качестве альтернатив для решения проблем токсичности и стабильности солнечных элементов на основе галогенидов свинца. Будучи изоэлектронным по отношению к Pb, галогенидные структуры на основе олова ($\text{ASn}[\text{I}/\text{Br}]_3$, где А – неорганический или органический катион с зарядом +) широко исследуются как наиболее многообещающие бесвинцовые галогенидные структуры для фотоэлектрических применений из-за их благоприятных оптоэлектронных свойств и малотоксичности. Однако химическая нестабильность Sn^{+2} приводит к быстрой деградации и плохой стабильности солнечного устройства на его основе в условиях окружающей среды. В связи с этим в настоящее время галогенопроизводные Cs_2SnI_6 привлекают внимание благодаря оптимальной ширине запрещенной зоны (1,2~1,6 эВ) и оптоэлектронным свойствам. Поскольку атом Sn в Cs_2SnI_6 имеет стабильную степень окисления +4 – это отличная альтернатива для решения проблемы токсичности и стабильности Pb^{+2} и Sn^{+2} .

В этой работе мы исследовали эффект легирования Cs_2SnI_6 путем замещения Cs^+ одновалентными катионами Rb^+/Ag^+ и Sn^{4+} гетеровалентным катионом In^{3+} , на свойства роста плёнок (морфологию, структурные свойства, оптофизические свойства), оптоэлектронные свойства и характеристики солнечного устройства. Исследование поликристаллических порошков и плёнок показало, что частичное замещение моно- и гетеро-валентными катионами подавляют вторичную фазу CsI в порошках $\text{Cs}_2\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{I}_{6-x}$ и плёнках $(\text{Cs}_{1-x}\text{A}_x)_2\text{SnI}_6$. При более высокой степени замещения выделяются множественные вторичные фазы. Твердые растворы $\text{Cs}_2\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{I}_{6-x}$ показали улучшенные оптоэлектронные свойства и стабильность по сравнению с чистой фазой Cs_2SnI_6 . Легированные плёнки $(\text{Cs}_{1-x}\text{A}_x)_2\text{SnI}_6$ имеет однородную и компактную морфологию. Оптофизические свойства показывают небольшое изменение ширины запрещенной зоны и превосходную термическую стабильность в окружающем воздухе. Наши предварительные результаты открывают путь к созданию эффективного устройства с использованием стабильного на воздухе структуры Cs_2SnI_6 в качестве светопоглощающего материала в разные оптоэлектронные приложения.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 19-03-0849).

КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНИДОВ С 2-ТОЗИЛАМИН-N-БЕНЗАЛИДЕН-ГАЛОГЕНБЕНЗОИЛ-ГИДРАЗОНАМИ В КАЧЕСТВЕ ЭМИССИОННЫХ СЛОЕВ В ИК СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ ДИОДАХ

Федичкина А.Д.*, Кошелев Д.С.* , Уточникова В.В.*

* Факультет наук о материалах, МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail fedichkina_anna@mail.ru

Координационные соединения (КС) иттербия с 2-тозилами-*N*-бензалиден-бензоил-гидразонами являются перспективным материалом для эмиссионных слоев в ИК OLED [1,2]. На основе такого комплекса ранее был получен OLED с рекордной эффективностью – 50 мкВт/Вт, однако из-за низкой растворимости ранее другие подобные комплексы протестировать в OLED не удалось, поэтому важной задачей является модифицирование органических лигандов в их составе для повышения растворимости. В данной работе с этой целью предлагается получить КС иттербия с моно- и ди-галоген-замещенными 2-тозилами-*N*-(бром)бензалиден-(2-галоген)бензоил-гидразонами (Рис. 1), а также изучить влияние галогенирования на фото-физические характеристики соединений.

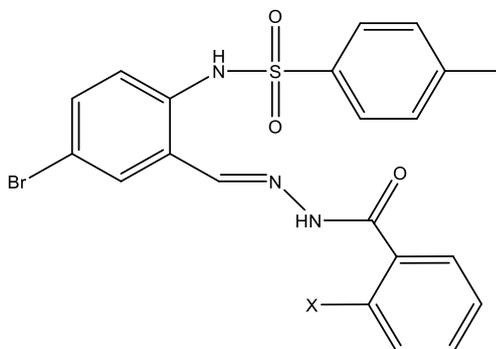


Рис. 1. Структурная формула лигандов H_2LX : $X=H, F, I$.

КС лантанидов были синтезированы по гидроксидной методике. Состав полученных соединений подтвердили по совокупности данных MALDI-спектрометрии, РФА, ТГА с масс-спектрометрией выделяющихся газов, ИК спектроскопии и данных 1H и ^{19}F ЯМР.

Все полученные соединения продемонстрировали высокую растворимость в полярных растворителях, максимальная достигла 24 г/л для $Yb(LH)(HLH)$ в ТГФ.

Энергии триплетных уровней лигандов, рассчитанные по спектрам низкотемпературной люминесценции КС гадолиния, оказались достаточны для сенсбилизации иона иттербия. Внешние квантовые выходы (QY_{Yb}^L) были



определены абсолютным методом и достигли 1.9%, что является 4-м по величине значением для твердых КС Yb, полученных на данный момент.

Табл. 1. Характеристики ИК люминесценции КС Yb.

| Соединение | Yb(LH)(HLH) | Yb(LF)(HLF) | Yb(LI)(HLI) |
|--------------------------|-------------|-------------|-------------|
| $QY_{Yb}^L, \%$ | 0.5 | 1.3 | 1.9 |
| $\tau_{obs}, \text{мкс}$ | 12.4 | 9.2 | 11.4 |
| $\tau_{rad}, \text{мкс}$ | 383 | 960 | 521 |
| $QY_{Yb}^{Yb}, \%$ | 3.2 | 0.9 | 2.2 |
| $\eta_{sens}, \%$ | 17 | 100 | 86 |

Оценка наблюдаемого (τ_{obs}) и излучательного (τ_{rad}) времени жизни, а также внутреннего квантового выхода (QY_{Yb}^{Yb}) показала, что в случае Yb(LH)(HLH) ограничивающим фактором для внешнего квантового выхода является низкая эффективность сенсбилизации, в то время как для двух других комплексов с более низкими возбужденными состояниями лиганда эффективность сенсбилизации высока. Но в Yb(LF)(HLF) наблюдается эффективное тушение люминесценции, поэтому самый высокий внешний квантовый выход демонстрирует йодсодержащий комплекс Yb(LI)(HLI).

Высокая растворимость и высокие QY позволили протестировать полученные соединения в качестве эмиссионных слоев в ИК OLED. Наибольшую эффективность (110 мкВт/Вт) продемонстрировал OLED с гетероструктурой ITO/PEDOT:PSS(50 нм)/poly-TPD (20 нм)/ Yb(LH)(HLH)(30 нм)/ OXD-7 (15 нм)/ LiF (1 нм) /Al (100 нм) на основе комплекса Yb(LH)(HLH), что в 2 раза превышает предыдущее рекордное значение.

[1] A.D. Kovalenko, I.S. Bushmarinov, A.S. Burlov, L.S. Lepnev, E.G. Ilina, V. V. Utochnikova, *Dalt. Trans.* 47 (2018) 4524–4533.

[2] A. Kovalenko, P.O. Rublev, L.O. Tcelykh, A.S. Goloveshkin, L.S. Lepnev, A.S. Burlov, A.A. Vashchenko, Ł. Marciniak, A.M. Magerramov, N.G. Shikhaliyev, S.Z. Vatsadze, V. V Utochnikova *Universal Luminescent Materials*, (2019).



СИНТЕЗ ПОРОШКА α -ТРИКАЛЬЦИЕВОГО ФОСФАТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОЦЕМЕНТА

Шахтарин Ю.А.^{*}, Сафронова Т.В.^{*,**}, Кнотько А.В.^{*,**}

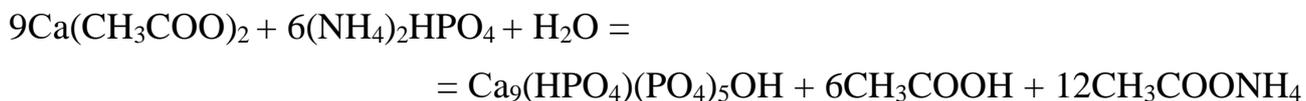
^{*} Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail shyurash@gmail.com

^{**} Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия,

Кальцийфосфатные цементы используют для лечения дефектов костной ткани. Порошок α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (α -ТКФ) используют для получения кальцийфосфатных цементов, фазовый состав которых представлен брушитом $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, монетитом CaHPO_4 и/или Ca-дефицитным гидроксипатитом $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{OH}$ (Ca-дГАП).

Целью настоящей работы было получение высокодисперсного порошка α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи: синтезировать порошок Ca-дГАП; с использованием термической конверсии из синтезированного порошка Ca-дГАП получить порошок α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; подтвердить возможность получения апатитного цемента из синтезированного порошка α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Порошок дГАП синтезировали из водных растворов ацетата кальция $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (2М) и гидрофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (1,33М) без регулирования pH. При синтезе протекала следующая реакция:



Синтезированный порошок Ca-дГАП после сушки и дезагрегации подвергали термообработке при температуре 1250°C в течение 5 часов с последующим закаливанием. Фазовый состав полученного порошка был представлен α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Полученный порошок после дезагрегации в ацетоне и сушки был использован для получения образцов цементного камня при соотношении «порошок α -ТКФ/жидкость затворения» = 3,2 г/мл. При добавлении к порошку α -ТКФ таких жидкостей затворения как вода, водный раствор Na_2HPO_4 (2,5%); водный раствор Na_2HPO_4 (2,5%)+ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (1,5%) происходило формирование цементного камня, фазовый состав которого был представлен биосовместимыми фазами.

Таким образом, использование термической конверсии порошка, синтезированного из высококонцентрированных водных растворов ацетата кальция $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и гидрофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ без регулирования pH позволяет получить порошок α -ТКФ, пригодный для получения биосовместимого цементного камня.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-29-11079.



ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО АНОДИРОВАНИЕМ СПЛАВА А5005

Ширин Н.А.^{*}, Росляков И.В.^{*,**}, Берекчиян М.В.^{*}, Шаталова Т.Б.^{*}, Напольский К.С.^{*,***}

** Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail shirin.nikita@mail.ru*

*** Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Россия*

**** Московский физико-технический институт, 141701, Долгопрудный, Московская обл., Россия*

Анодный оксид алюминия (АОА), получаемый путем анодирования алюминия и его сплавов в кислых электролитах – широко известный пористый материал с регулярной структурой цилиндрических каналов, расположенных перпендикулярно поверхности металла. В настоящее время, для расширения перспектив практического применения АОА ведутся исследования особенностей формирования пористых пленок на алюминии технической чистоты. Однако, информация о термическом поведении АОА, полученного анодированием сплавов алюминия с содержанием основного компонента > 95%, носит фрагментарный характер, а данные о кристаллизации в фазу корунда отсутствуют.

В данной работе исследовано поведение при высоких температурах пористых пленок АОА, полученных анодированием алюминиевого сплава А5005 (содержание основного компонента ~ 97 масс. %) в 0.3 М серной кислоте при напряжении 25 В.

Согласно данным синхронного термического анализа (СТА) (скорость нагрева 5°C/мин) при 926°C исходно аморфный АОА кристаллизуется в смесь низкотемпературных полиморфных модификаций Al₂O₃ с удалением из структуры включенных сульфат-ионов в виде газообразного SO₂. Переход в фазу корунда происходит при 1153°C. На основании указанных температур разработана семиступенчатая программа термической обработки, основным принципом построения которой является медленный нагрев вблизи температур фазовых переходов с последующей выдержкой, обеспечивающей полноту протекания процессов. Фазовый состав АОА на каждой стадии отжига подтвержден методом рентгенофазового анализа.

Структуру АОА исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) (рис. 1) с последующим статистическим анализом. В исходном АОА цилиндрические каналы имеют средний диаметр 14 ± 4 нм, а

среднее расстояние между ними составляет 64 ± 10 нм. Кристаллизация при 926°C приводит к увеличению диаметра пор примерно на 25% до 18 ± 3 нм. При последующей кристаллизации в фазу корунда диаметр каналов увеличивается еще значительнее и составляет 26 ± 8 нм (увеличение примерно на 85% относительно исходного значения).

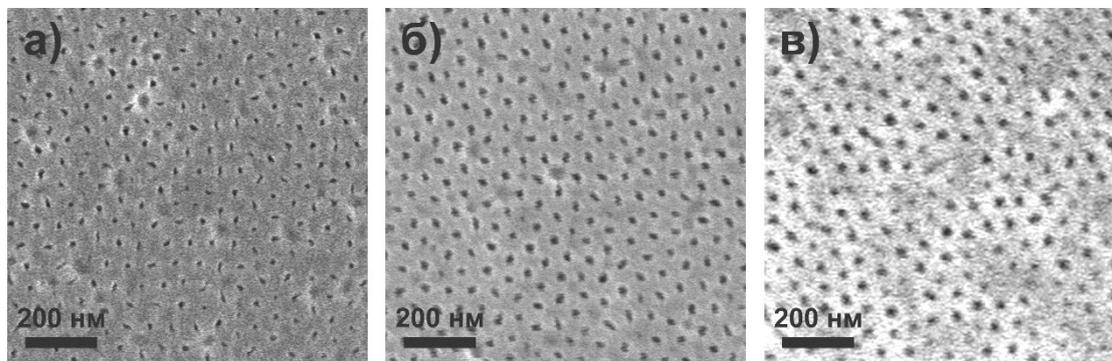


Рис. 1. Изображения растровой электронной микроскопии нижней поверхности анодного оксида алюминия после удаления барьерного слоя до отжига (а), после кристаллизации в смесь низкотемпературных полиморфных модификаций Al_2O_3 (б) и в фазу $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (в).

В качестве альтернативного подхода к аттестации пористой структуры АОА использован метод капиллярной конденсации азота при 77 К. Результаты показывают наличие каналов диаметром ~ 14 нм для исходного АОА, что хорошо согласуется с данными РЭМ. Удельная площадь поверхности (S) при этом составляет около $13 \text{ м}^2/\text{г}$. Отжиг при 926°C в течение 30 минут приводит к увеличению S до $42 \text{ м}^2/\text{г}$ за счет образования в стенках каналов мезопор со средним диаметром ~ 5 нм. Отжиг при 1200°C приводит к спеканию мезопор, что выражается в уменьшении величины S до $6 \text{ м}^2/\text{г}$. Также наблюдается частичное спекание электрохимически сформированных каналов, что заметно по уширению распределения пор по диаметру в сторону бóльших значений из-за разрушения стенок между ними.

Аттестацию химической устойчивости на различных стадиях термической обработки проводили путем травления АОА в 1 М HCl при комнатной температуре ($\sim 26^\circ\text{C}$). Количество растворенного материала определяли путём измерения концентрации ионов Al^{3+} методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Для исходного материала наблюдается постоянная скорость растворения, которая составляет около 23%/ч. После кристаллизации в смесь низкотемпературных полиморфных модификаций Al_2O_3 степень растворения составляет лишь 3% после 7 суток нахождения в кислоте. Переход в фазу корунда уменьшает общую степень растворения на порядок до 0.2% при двукратном увеличении времени выдержки в кислоте.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-33-60088).

РАЗРАБОТКА БИОСОВМЕСТИМЫХ ДЕГРАДИРУЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ БИОПОЛИМЕРЫ-ФОСФАТЫ КАЛЬЦИЯ

Шлыков М.А.*, Тетерина А.Ю.** , Комлев В.С.**

* *Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail mihashlykov@gmail.com*

** *Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН 119334, г. Москва, Россия*

Скелет человека часто подвергается негативным внешним воздействиям: болезни (остеопороз, остеоартроз), травмы, общий износ в результате старения. По этим причинам в костной ткани образуются дефекты. Для замещения дефектов существует целый ряд остеопластических материалов: керамика на основе фосфатов кальция (ФК), природные и синтетические полимеры, алло-, ауто- и ксенотрансплантаты, биоситаллы [1]. Среди них стоит выделить систему биополимеры-ФК (имплантат такого типа состоит из полимерного каркаса, армированного ФК, рис. 1), так как данные материалы обладают значительными преимуществами: возможностью в точности повторять по форме дефект благодаря компьютерной томографии (КТ) и технологии 3D-печати; отсутствию риска передачи заболеваний от донора к реципиенту; регулируемые механическими и химическими свойствами, способностью содержать различные функциональные компоненты, такие как стимуляторы роста тканей (костные морфогенетические белки, остеобласты) и лекарственные препараты.

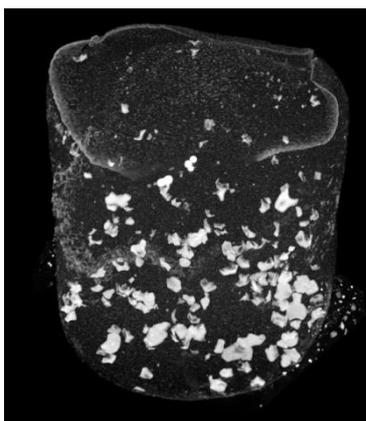


Рис. 1. КТ модельного образца

Среди полимеров особый интерес представляют альгинат натрия (Алг) и яблочный пектин (ЯП) – природные полисахариды, биосовместимые и биорезорбируемые, способные образовывать пористые структуры. Среди фосфатов – трикальцийфосфат α -модификации (α -ТКФ), обладающий высокой скоростью резорбции (по сравнению с другими ФК [2]) и биосовместимостью.



В результате выполнения работы получены трехмерные структуры на основе Алг, ЯП и ТКФ. Исследованы микроструктура и физико-химические характеристики: получены зависимости динамической вязкости и прочности от состава. Проведены исследования кинетики деградации (7, 14, 28 дней выдержки при физиологической температуре $t = 37^{\circ}\text{C}$) в замкнутой системе в SBF (simulated body fluid) – растворе, имитирующем внеклеточную среду организма.

[1] Каралкин П.А., Сергеева Н.С., Комлев В.С. Свиридова И.К., Кирсанова В.А., Ахмедова С.А., Шанский Я.Д., Кувшинова Е.А., Филюшин М.М, Федотов А.Ю., Тетерина А.Ю., Зобков Ю.В., Баринов С.М., Каприн А.Д. *Биосовместимость и остеопластические свойства минерал-полимерных композиционных материалов на основе альгината натрия, желатина и фосфатов кальция, предназначенных для трехмерной печати костнозамещающих конструкций*// Гены & клетки Том XI, № 3, 2016

[2] Баринов С. М., Комлев В. С. *Биокерамика на основе фосфатов кальция* // Наука, 2005.



КС ИТТЕРБИЯ С ТЕТРАКАРБОКСИПЕРИЛЕНАТ-ИОНОМ КАК ОСНОВА ДЛЯ ИК ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ БИОМЕТОК

Шмычков Н.В.¹, Орлова А.В.²

¹ Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail nazar.shmychkov@chemistry.msu.ru

² Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail lea.rosa.17@mail.ru

Метод оптической визуализации является одним из наиболее перспективных в биологии и медицине. В качестве меток для этого метода наиболее перспективны соединения, способные излучать в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне. Среди них особенно интересны координационные соединения (КС) лантанидов, излучающих в ИК диапазоне, люминесценция которых происходит в результате f-f переходов внутри ионов лантанидов после сенсibilизации органическим лигандом. Их основными преимуществами являются простота получения в форме наночастиц, фотостабильность и большие времена жизни возбужденного состояния. Основным же их недостатком является низкая интенсивность люминесценции, вызванная малыми квантовыми выходами, поэтому основная задача при дизайне ИК излучающих КС лантанидов для люминесцентной биовизуализации заключается в повышении квантового выхода и поглощения.

Для решения этой проблемы в нашей группе предлагается использовать лиганды, имеющие в своем составе большое количество ароматических колец, что позволит как увеличить поглощение КС, так и снизить энергию триплетного уровня, что должно привести к росту эффективности сенсibilизации и квантового выхода. В данной работе в качестве лиганда был выбран тетракарбоксоперилена-ион (PerTC), а в качестве ИК излучающего лантанида выбран Yb^{3+} , так как его соединения имеют более высокие квантовые выходы. Таким образом, целью работы стало получение координационных соединений иттербия с тетракарбоксоперилена-ионом и их характеристика как кандидатов в материалы для люминесцентной биовизуализации.

Для достижения поставленной цели были получены соединения состава $\text{KYb}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{PerTC})(\text{H}_2\text{O})_4$ и $\text{KYb}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{PerTC})(\text{Phen})$, где для снижения эффективности концентрационного гашения ионы иттербия частично заменили ионами гадолиния, а фенантролин (Phen) вводили для исключения гашения молекулами воды. Состав КС определен по совокупности методов ТГА, ИК-спектроскопии, РФА, РСМА и МАЛДИ МС. Изучение оптических свойств показало относительно низкую интенсивность люминесценции гидратированных КС, что связано с колебательным гашением, а вытеснение воды фенантролином увеличило интенсивность в 3 раза (рис. 1а).

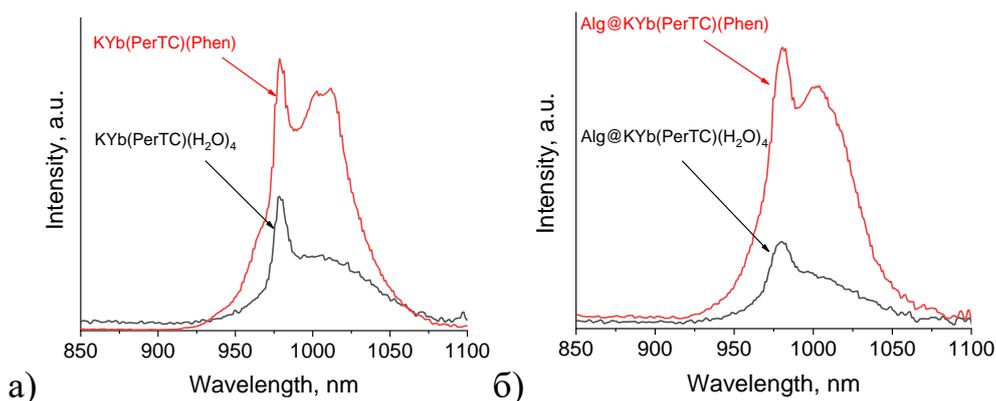


Рис. 2 Спектры люминесценции а) $KYb(PerTC)(H_2O)_4$ и $K(Yb_{0.7}Gd_{0.3})(PerTC)(Phen)$
б) $Alg@KYb(PerTC)(Phen)$ и $Alg@KYb(PerTC)(Phen)$

Полученные КС оказались нерастворимы в биоинертных растворителях, поэтому для изучения их влияния на биологические системы были получены суспензии в растворе альгината натрия. Суспензии являются достаточно устойчивыми, что подтверждается измерением ζ -потенциалов. Средний размер частиц $Alg@KYb(PerTC)(H_2O)_4$ составляет 50 нм, а $Alg@KYb(PerTC)(Phen)$ – 70 нм. Такие величины достаточны для прохождения через клеточные мембраны. Также была измерена цитотоксичность суспензий в концентрации 100 мкг/мл на культуре раковых клеток MCF-7. Концентрация полунгибирования веществ превышает 50 мкг/мл, что показывает малую токсичность полученных КС. Интенсивности люминесценции суспензии КС, содержащего фенантролин, оказалась выше интенсивности гидратированного КС, так же, как и в случае с порошками. Это в совокупности с меньшим размером частиц говорит о перспективности $Alg@KYb(PerTC)(Phen)$ в качестве основы для биолюминесцентной метки.



ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ФАЗЫ LuFe_2O_4 В ВИДЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК

Шуркина А.С.*, Маркелова М.Н.*

* *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail: alena.shurkina@chemistry.msu.ru*

LuFe_2O_4 – фаза, открывающая гомологический ряд гексагональных сложных оксидов с общей формулой $\text{Lu}_n\text{Fe}_{n+1}\text{O}_{4+3n}$, структура которых образована тригональными слоями состава LuO_2 и Fe_2O_2 в различных соотношениях; структуру LuFe_2O_4 обычно описывают как ромбоэдрическую ($R\text{-}3m$). Данная фаза демонстрирует сосуществование атомов железа в степенях окисления +2 и +3 внутри слоев Fe_2O_2 , а также является нестехиометричной по кислороду. Показано, что LuFe_2O_4 обладает свойствами анизотропного ферримагнетика ($T_N = 240$ К), описываемых моделью Изинга, с коэрцитивной силой, достигающей 10 Т (при 4 К). Кроме того, фаза претерпевает также упорядочение зарядов атомов железа – двумерное при 500 К и трехмерное при 320 К, что приводит к изменению ее проводящих свойств [1].

Особенностью получения фазы LuFe_2O_4 является необходимость поддержания очень низкого давления кислорода в ходе синтеза ($p_{\text{O}_2} \approx 10^{-8} - 10^{-12}$ бар при 1200°C). Традиционным методом синтеза автономного LuFe_2O_4 является отжиг таблеток, состоящих из Lu_2O_3 и Fe_2O_3 , в откачанной запаянной ампуле в присутствии геттера – смеси оксидов, поддерживающих над собой нужное p_{O_2} . Однако попытки получения тонкопленочных образцов LuFe_2O_4 путем ампульных отжигов аморфных пленок с содержанием $\text{Fe}:\text{Lu} = 2:1$ приводят к большим потерям железа ввиду его летучести (в металлическом виде) в условиях высокой температуры и низкого p_{O_2} . Кроме того, такое экспериментальное оформление не предполагает возможности отдельного управления температурой отжига и p_{O_2} . Для усовершенствования процесса синтеза в данной работе была создана установка, представляющая собой подсоединенный к форвакуумному насосу кварцевый реактор с двумя независимо нагреваемыми зонами - для образца и геттера.

В качестве исходных образцов были использованы оксидные тонкие пленки с соотношением $\text{Fe}:\text{Lu} \approx 2:1$, полученные с помощью метода МOCVD при температурах напыления 600°C (аморфные пленки) и 900°C (кристаллические пленки). В качестве подложек использован монокристаллический $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ в ориентации (111). Исходные образцы подвергались отжигу в восстановительной атмосфере при температурах $800\text{-}950^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 10^{-15}\text{-}10^{-18}$ бар и времени отжига 2-6 ч. Фазовый состав полученных пленок исследован с помощью рентгеновской дифракции, элементный состав оценивался с применением рентгеноспектрального микроанализа, микроструктура пленок визуализирована с помощью сканирующей электронной микроскопии.



Показано, что p_{O_2} - T условия синтеза оказывают большое влияние на фазовый состав получаемых пленок. Так, в результате отжига исходных образцов при $900^{\circ}C$ и $p_{O_2} = 10^{-15}$ бар были получены однофазные пленки $LuFe_2O_4$. В то же время при отжигах исходных образцов при температурах $800-950^{\circ}C$ и $p_{O_2} = 10^{-18}$ бар во всех случаях получены многофазные образцы, содержащие, помимо искомой фазы, большие количества примеси ориентированного FeO . Результат согласуется с тем, что в первом случае синтез проводился в пределах p_{O_2} - T коридора однофазного существования $LuFe_2O_4$ в автономном состоянии, рассчитанного нами по литературным данным [2], а во втором случае, напротив, сильно выходил за его пределы.

В работе также исследовано влияние степени кристалличности исходных образцов на образование $LuFe_2O_4$ в тонких пленках при восстановительном отжиге. Для этого был подготовлен ряд образцов – аморфные пленки; аморфные пленки, отожженные на воздухе при $800^{\circ}C$ в течение 15-120 мин; кристаллические пленки из MOCVD. Эти образцы были отожжены при $900^{\circ}C$ и $p_{O_2} = 10^{-15}$ бар, что привело к получению однофазных пленок $LuFe_2O_4$. При этом результаты рентгеновской дифракции в случае аморфной и предварительно отожженных на воздухе пленок принципиально не отличались, а в случае исходно кристаллической пленки интенсивность сигнала $LuFe_2O_4$ оказалась значительно выше, но при этом увеличилась ширина рентгеновских пиков. Таким образом, степень кристалличности исходных пленок влияет на микроструктуру получаемых образцов, что также продемонстрировано по данным сканирующей электронной микроскопии. Отдельно стоит отметить, что восстановительный отжиг предварительно закристаллизованных и исходно кристаллических пленок позволил полностью решить проблему потерь железа в ходе восстановительных отжигов.

Также отдельной задачей данной работы является исследование термодинамических условий стабильности фазы $LuFe_2O_4$ в тонкопленочном виде по сравнению с автономным состоянием и количественная оценка величины эпитаксиальной стабилизации $LuFe_2O_4$ на монокристаллической подложке. Для этого проводились одновременные восстановительные отжики однофазных тонких пленок и порошков $LuFe_2O_4$. По данным РФА показано, что в случае тонких пленок происходит расширение области существования фазы $LuFe_2O_4$ по сравнению с объемным видом.

[1] You Jin Kim, Shinya Konishi, Yuichiro Hayasaka, Itsuhiro Kakeya, Katsuhisa Tanaka. *CrystEngComm* 22 (2020) 1096-1105.

[2] Noboru Kimizuka, Akiji Yamamoto, Haruo Ohashi, Tadashi Sugihara, Toshimori Sekine. *Journal of Solid State Chemistry* 49 (1983) 65-76.

5. СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ



НОВЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ $\text{Sr}_{2.98}\text{R}_{0.01}\text{M}_{0.01}(\text{PO}_4)_2$, $\text{R} = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} ; $\text{M} = \text{Li}^+$, Na^+ , K^+ СО СТРУКТУРОЙ ПАЛЬМИЕРИТА

Антропов А. В., Дейнеко Д.В., Лазорьяк Б.И.

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, ram_1910@mail.ru*

Поиск и изготовление веществ с более привлекательными оптическими свойствами является важной задачей. В настоящее время наиболее эффективными источниками света являются светодиоды. Для успешной работы светодиодов необходимы эффективные люминофоры. Люминофоры со структурой минерала пальмиерита ($\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$) недостаточно изучены. Соединения на основе стронций фосфата со структурой пальмиерита могут выступать в качестве матрицы для введения редкоземельных катионов. Соединения на основе стронций фосфата будут устойчивы в широкой области температур.

Структура пальмиерита построена из колонок содержащих различные полиэдры XO_{10} , YO_{12} , EO_4 . Анионные тетраэдры обладают высокой подвижностью, что способствует образованию окружения характерного для разных катионов. Эта способность подстраиваться структуре пальмиерита позволяет проводить различные гетеровалентные замещения катионов в этой матрице. Исходный фосфат стронция кристаллизуются в пространственной группе $R\bar{3}m$ [1].

Синтезированы и изучены фотолюминесцентные свойства ряда веществ состава $\text{Sr}_{2.98}\text{R}_{0.01}\text{M}_{0.01}(\text{PO}_4)_2$, $\text{R} = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} ; $\text{M} = \text{Li}^+$, Na^+ , K^+ . Для проведения замещения катионов стронция на активные катионы Eu^{3+} и Tb^{3+} требуется дополнительное внедрение однозарядного катиона, поскольку структурный тип пальмиерита не предполагает образование вакансий в кристаллической решетке. Проводимое замещение позволяет получать люминофоры для светодиодов с красным и зеленым свечением. Особое внимание уделяется фосфатам содержащим литий. Так как для люминофоров с другими структурными типами было показано, положительное влияние лития на фотолюминесцентные свойства [2].

Фосфаты $\text{Sr}_{2.98}\text{R}_{0.01}\text{M}_{0.01}(\text{PO}_4)_2$, $\text{R} = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} ; $\text{M} = \text{Li}^+$, Na^+ , K^+ получены методом твердофазного синтеза при обжиге в муфельных печах на воздухе. Исходные реагенты: SrCO_3 (ч.д.а.), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ч.д.а.), Tb_4O_7 (ч.д.а.), Eu_2O_3 (ч.д.а.), Li_2CO_3 (ч.д.а.), Na_2CO_3 (ч.д.а.), K_2CO_3 (ч.д.а.) проверены на чистоту методом РФА и не содержали примесных фаз. Стехиометрические навески подвергали ступенчатому нагреванию до 1150°C и выдерживанием при этой температуре в течение 24 часов и постепенным охлаждением.

Полученные фосфаты изоструктурны $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ (PDF2 № 80-1614). Примесных пиков посторонних фаз или исходных реагентов не было обнаружено. Вещества кристаллизуются в структурном типе пальмиерит с пр.гр.

R $\bar{3}m$. Структуры образцов исследованы методом рентгеновской дифракции на порошковом дифрактометре D8 Advance diffractometer. Уточнение параметров элементарной ячейки проведено методом Ле Бейля. Параметры элементарной ячейки приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки $Sr_{2.98}R_{0.01}M_{0.01}(PO_4)_2$, $R = Eu^{3+}, Tb^{3+}$; $M = Li^+, Na^+, K^+$.

| Состав | $a, \text{Å}$ | $c, \text{Å}$ | $V, \text{Å}^3$ |
|---------------------------------------|---------------|---------------|-----------------|
| $Sr_{2.98}Eu_{0.01}Li_{0.01}(PO_4)_2$ | 5.3869(1) | 19.787(1) | 497.3(1) |
| $Sr_{2.98}Eu_{0.01}Na_{0.01}(PO_4)_2$ | 5.3872(4) | 19.785(1) | 497.3(1) |
| $Sr_{2.98}Eu_{0.01}K_{0.01}(PO_4)_2$ | 5.3870(1) | 19.786(1) | 497.3(1) |
| $Sr_{2.98}Tb_{0.01}Li_{0.01}(PO_4)_2$ | 5.3871(1) | 19.786(1) | 497.3(1) |
| $Sr_{2.98}Tb_{0.01}Na_{0.01}(PO_4)_2$ | 5.3874(4) | 19.783(1) | 497.3(1) |
| $Sr_{2.98}Tb_{0.01}K_{0.01}(PO_4)_2$ | 5.3870(1) | 19.786(1) | 497.3(1) |

Фотолюминесцентные свойства изучались на спектрометре EclipseAgilentTechnologies при возбуждении УФ-излучением. На спектрах фотолюминесценции (рис. 1), $\lambda_{ex} = 391$ нм для составов содержащих литий и европий наблюдаются полосы характерные для люминесценции катиона Eu^{3+} . Наиболее интенсивная полоса спектра соответствует переходу из возбужденного состояния в основное с 5D_0 на 7F_1 (586нм), менее интенсивные переходы 7F_0 (577 нм), 7F_2 (609 нм), 7F_3 (650 нм), 7F_4 (680 нм). Для составов с катионом тербия наблюдаются (рис. 2) подобные характерные закономерности фотолюминесценции катиона Tb^{3+} , $\lambda_{ex} = 413$ нм. Наиболее интенсивная полоса переход ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (544 нм), остальные переходы на основные состояния 7F_6 (488 нм), 7F_4 (584 нм), 7F_3 (622 нм), ${}^7F_{2,1,0}$ (> 630 нм).

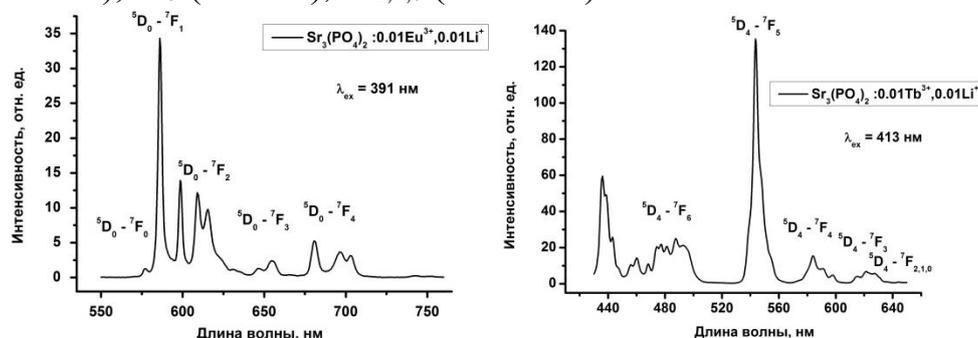


Рис. 1-2. Спектр фотолюминесценции $Sr_{2.98}Eu_{0.01}Li_{0.01}(PO_4)_2$ и $Sr_{2.98}Tb_{0.01}Li_{0.01}(PO_4)_2$.

Следует отметить, что полученные вещества могут быть эффективно использованы в комбинации с коммерческим InGaN-чипом.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ (проект № 21-13-00102).

[1] W.H. Zachariasen. *Acta Crystallogr.*, 1948, 1, 263.

[2] Yuying Chen, QingfengGuo, Libing Liao, Mingyue He, Tianshuai Zhou, Lefu Mei, Marcin Runowski, Bin Ma. *RSC Adv.*, 2019, 9, 4834-4842.



ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСИДА ТИТАНА ИЗ ЕГО ЦИТРАТНОГО И ТАРТРАТНОГО КОМПЛЕКСОВ

Арбанас С.; Колесник И.В.

Студент; к.х.н., доцент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

факультет Наук о Материалах, Москва, Россия

s-arb@mail.ru

Оксид титана, благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, является одним из наиболее перспективных функциональных материалов для использования в разнообразных областях. Самыми распространенными природными полиморфами диоксида титана являются рутил, анатаз и брукит. Последний из них остается наименее изученной метастабильной модификацией диоксида титана. Свойства анатаза, рутила или их смесей достаточно хорошо изучены, так как данные модификации просты в получении, в отличие от брукита. Он остается наименее изученной метастабильной модификацией диоксида титана, поскольку получить однофазные образцы достаточно сложно.

Наиболее распространенные методы синтеза брукита других модификаций TiO_2 сводятся к гидролизу хлорида титана, солей титанила или алкоксидов с последующей гидротермальной обработкой или отжигом. Однако перечисленные соединения титана очень реакционноспособны и легко подвергаются гидролизу, поэтому проводить синтез фазы в контролируемых условиях оказывается достаточно сложно. Альтернативными титансодержащими прекурсорами оказались комплексы $Ti(IV)$ с α -гидроксикислотами, в частности, с молочной кислотой, в силу их высокой растворимости и стабильности в водных растворах при комнатной температуре, что позволило, в свою очередь, контролировать процесс гидролиза в широком диапазоне температур и значений pH и получить в гидротермальных условиях фазу брукита. Другие α -гидроксикислоты, например, гликолевая, винная, лимонная, яблочная, также образуют с титаном достаточно стабильные в водных растворах комплексы. Однако до настоящего времени гидротермальный синтез брукита с использованием комплексов на их основе проведен не был.

Целью данной работы было выявление условий образования чистой фазы брукита в гидротермальных условиях из комплексов титана (IV) с винной и лимонной кислотами.

Для приготовления цитратного и тартратного комплексов свежесажженный гидратированный оксид титана растворяли в водных растворах соответствующих кислот. Гидротермальный синтез проводили при 120 - 180°C в течение 24 и 48 часов. После гидротермальной обработки образцы промывали центрифугированием и сушили на воздухе.

Полученные образцы были исследованы методом рентгенофазового анализа. При обработке тартратного комплекса в течение 48 часов при температуре 120°C основной кристаллической фазой, присутствующей в образцах, оказалась



титановая кислота $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, при 140, 160, 180°C происходит рекристаллизация анатаза в брукит. В случае обработки цитратного комплекса при 140°C была обнаружена титановая кислота $\text{H}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$, однако при больших температурах обработки (160°C 48ч; 180°C при 24 и 48ч) основной фазой вновь является анатаз. Фаза брукита при гидротермальной обработке цитратного комплекса не образуется. Таким образом, природа лиганда оказывает влияние на фазовый состав оксида титана, образующегося при гидротермальной обработке. Реакции обесцвечивания метилового оранжевого показала, что все образцы, полученные гидротермальной обработкой цитратного и тартратного комплексов титана, в том числе, содержащие фазу брукита, имеют более фотокаталитическую активность, чем коммерчески доступные образцы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 20-03-00969).



СИНТЕЗ НОВЫХ ВИТЛОКИТОПОДОБНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ СЛОЖНОГО ВАНАДАТА СТРОНЦИЯ-ИНДИЯ

Галлямов Э.М., Барышникова О.В.

химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,

119991, Москва, Россия, e-mail eldar.galliamov@chemistry.msu.ru

Сложные фосфаты и ванадаты кальция, фосфаты стронция, структурно подобные β -фосфату кальция, активно исследуются в последние десятилетия [1, 2]. Наличие в их строении шести различных по окружению катионных позиций позволяет этим веществам проявлять многие интересные для практических приложений свойства. Витлокитоподобные сложные ванадаты стронция исследованы весьма ограничено [3,4], хотя их практическое использование видится более вероятным. Поэтому целью данной работы является исследование веществ на основе соединения $\text{Sr}_9\text{In}(\text{VO}_4)_7$ с разными степенями замещения и допирования катионов. Сама данная витлокитоподобная кристаллическая матрица уже исследовалась ранее в работе [5], но дополнительное её допирование редкоземельным катионом Eu^{3+} позволяет придать получаемому материалу кроме сегнетоэлектрических и нелинейно-оптических также люминесцентные свойства.

В рамках данной работы было проведено замещение катиона In^{3+} на более крупный катион Eu^{3+} . Рентгенофазовый анализ полученного набора соединений с уточнением параметров элементарной ячейки методом Ле Бейля показал, что параметры и объем элементарной ячейки действительно закономерно возрастали по мере замещения, см. табл. 1. При этом структура во всех случаях была витлокитоподобной (пр.гр. $R3c$).

Табл. 1. Параметры, объём элементарной ячейки и погрешность аппроксимации (χ^2 -функция или goodness of fit) для совокупности образцов состава $\text{Sr}_9\text{In}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{VO}_4)_7$ ($x=0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5$).

| X | a, Å | c, Å | V, Å ³ | GOF |
|------|--------------|------------|-------------------|------|
| 0.01 | 11.16950(10) | 39.5876(6) | 4277.18(6) | 0.71 |
| 0.05 | 11.17096(13) | 39.6075(7) | 4280.45(7) | 0.76 |
| 0.1 | 11.17186(12) | 39.6204(7) | 4282.53(7) | 0.76 |
| 0.2 | 11.16986(14) | 39.6293(7) | 4281.96(7) | 0.82 |
| 0.5 | 11.1676(4) | 39.660(3) | 4283.5(3) | 1.35 |

Полученные образцы демонстрируют сегнетоэлектрические фазовые переходы, обладают нелинейно-оптическими и люминесцентными свойствами. Сигнал генерации второй гармоники при комнатной температуре, существенно превосходящий отклик кварцевого эталона (см. рис. 1), дополнительно

подтверждает нецентросимметричную пространственную структуру синтезированных материалов. Однако, из рисунка видно, что при малых содержаниях европия его привносимые количества несущественно влияют на интенсивность сигнала.

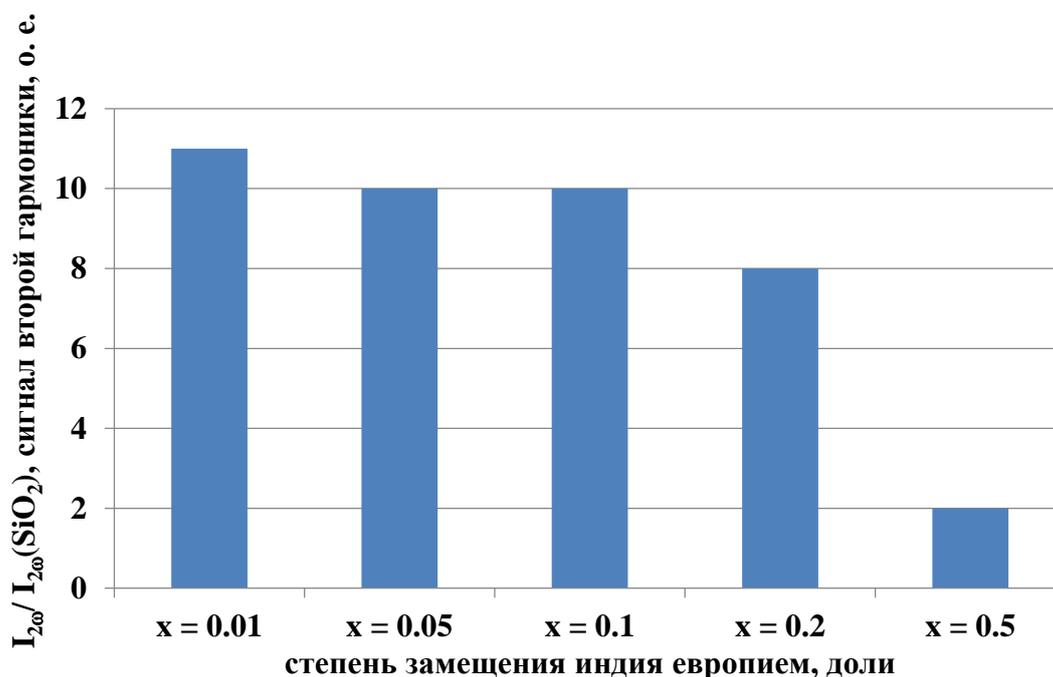


Рис. 1. Интенсивность сигнала второй гармоники относительно кварцевого эталона для образца $\text{Sr}_9\text{In}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{VO}_4)_7$ при разных содержаниях европия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-13-00102) и в рамках государственного задания «Вещества и материалы для обеспечения безопасности, надежности и энергоэффективности».

[1] Титков В.В. «Нелинейно-оптические ванадаты кальция с замещениями в катионной и анионной части». Дисс. к.х.н. МГУ 2020

[2] Дихтяр Ю.Ю. «Цинк-замещенные люминофоры со структурой бета-трикальцийфосфата». Дисс. к.х.н. МГУ 2021

[3] Alexei A. Belik, Mikio Takano, Mikhail V. Boguslavsky, Sergey Yu. Stefanovich, and Bogdan I. Lazoryak. *Chemistry of Materials* 17(1) (2005) 122-129.

[4] Alexei A. Belik, Masaki Azuma, Mikio Takano. *Solid State Ionics* 172(1-4) (2004) 533-537.

[5] Alexei A. Belik, Dina V. Deyneko, Oksana V. Baryshnikova, Sergey Yu. Stefanovich and Bogdan I. Lazoryak. *RSC Advances* 10 (2020) 10867-10872.



ОБНАРУЖЕНИЕ МЕДЛЕННОЙ РЕЛАКСАЦИИ НАМАГНИЧЕННОСТИ В ОКСИДАХ КАЛЬЦИЯ-ДИСПРОЗИЯ-АЛЮМИНИЯ

Дьяконов А.К.*, Зыкин М.А.*⁻, Казин П.Е.*⁻

** Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail andrduakonov2001@yandex.ru*

Мономолекулярные магниты (МММ) – парамагнитные соединения, в которых в определенных условиях сохраняется магнитный момент. Однако, в отличие от ферромагнетиков, где такое свойство обусловлено взаимодействием множества магнитных центров, в МММ магнитный момент поддерживается у каждого центра отдельно. В настоящее время активно ведутся поиски соединений и структур со свойствами МММ, которые могут быть применены в ячейках магнитной памяти с высокой плотностью записи информации.

Зачастую в синтезе МММ в качестве магнитных центров используют катионы РЗЭ (Тб(III), Dy(III)), которым свойственно распределение зарядовой плотности в виде сплюснутой сферы. Для реализации свойств МММ требуется сильное анизотропное кристаллическое поле, которое увеличит энергию перемагничивания, соответственно для данных ионов (исходя из распределения их зарядовой плотности) требуется линейное или псевдолинейное координационное окружение [1]. Создание такого окружения возможно как за счет подбора объемных органических лигандов в «металлорганическом» подходе, так и за счет выбора подходящей твердотельной неорганической матрицы. В частности, в нашей лаборатории разработаны МММ на основе переходных металлов и РЗЭ в матрице фосфатов или силикатов кальция со структурой апатита [2]. Тем не менее, известно достаточно мало структур, где возможна реализация координационного окружения, подходящего для МММ, поэтому поиск таковых остается актуальной задачей. В данной работе в качестве потенциальной матрицы для получения неорганических МММ исследован алюминат кальция $\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{66}$.

Структура алюмината кальция обладает пустотами, частично заполненными «свободными» оксид-ионами, которые при определенных условиях обработки могут замещаться на другие анионы, такие как O^- , O_2^- [3], что позволяет рассчитывать на создание сильно анизотропной координации для катиона РЗЭ, частично замещающего кальций. Принимая во внимание данные особенности структуры, было синтезировано двенадцать образцов с составами $\text{Ca}_{23.88}\text{Dy}_{0.12}\text{Al}_{28}\text{O}_{66}$, $\text{Ca}_{23.76}\text{Dy}_{0.24}\text{Al}_{28}\text{O}_{66}$, $\text{Ca}_{22.8}\text{Dy}_{1.2}\text{Al}_{28}\text{O}_{66}$, $\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{66}$. В данной работе были исследованы незамещенные алюминаты кальция, отожженные на воздухе и в токе кислорода при 1350°C.

Для обоих образцов было обнаружено парамагнитное поведение, связанное, по-видимому, с кислородными анионами. Кроме того, оказалось, что



после отжига в токе кислорода в соединении появляется медленная релаксация намагниченности, поэтому магнитные свойства этого образца были подробно исследованы.

Была получена зависимость магнитной восприимчивости от температуры, подчиняющаяся закону Кюри-Вейса и свидетельствующая о парамагнитном поведении образца. Зависимость намагниченности от величины магнитного поля, измеренная при температуре 2 К, свидетельствует о том, что парамагнетизм возникает из-за магнитных центров со спином, равным 1. Кроме того, были подробно исследованы динамические магнитные свойства образца: получены зависимости действительной и мнимой компонент магнитной восприимчивости от частоты переменного магнитного поля при наличии постоянного внешнего магнитного поля 1 кЭ и 4 кЭ в интервале температур от 2 до 30 К. Полученные данные свидетельствуют о наличии медленной магнитной релаксации. Зависимость времени магнитной релаксации от температуры для обоих внешних магнитных полей была описана в модели релаксации по механизму Орбаха и Рамана.

[1] Rinehart J. D, Long J. R. Exploiting single-ion anisotropy in the design of f-element single-molecule magnets. *Chemical Science*, 2, 11 (2011), 2078-2085

[2] Zykin M. A., Kazin P. E, Jansen M. All-inorganic single-ion magnets in ceramic matrices. *Chem. Eur. J.*, 26(2020), 8834-8844

[3] Hayashi K., Hirano M., Matsuishi S. Microporous Crystal $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ Encaging Abundant O- Radicals. *J. Am. Chem. Soc.* 5, 124 (2002), 738-739

ХИМИЧЕСКАЯ СТАБИЛИЗАЦИЯ ФАЗ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ Re – Mn – Ge

Жупанов В.О., Лиханов М.С., Верченко В.Ю., Шевельков А.В.

*Химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail: vladislav.zhupanov@yandex.ru*

Интерес к интерметаллическим соединениям обусловлен богатством их кристаллического и электронного строения, а также проявляемых функциональных свойств, таких как сверхпроводимость, каталитическая активность, магнитное упорядочение, термоэлектричество и др. Одним из важных как с точки зрения практических основ, так и фундаментального интереса является семейство неметаллических интерметаллидов, и, в частности, фазы Новотного. Среди последних существует ряд соединений, которые могут быть получены исключительно в условиях высокого давления, например, Re_4Ge_7 . Известно, что частичное замещение на элементы с меньшим размером позволяет стабилизировать соединения и получать их аналоги в обычных условиях [1-2]. В данной работе рассматривается замещение Re на его изоэлектронный аналог Mn меньшего размера, позволившее получить новые фазы Новотного на основе Re_4Ge_7 , однако стабильные при нормальных условиях.

Был осуществлён синтез ряда соединений с постепенным увеличением концентрации Mn: $\text{Re}_{4-x}\text{Mn}_x\text{Ge}_7$ с $0.5 \leq x \leq 3$. Анализ полученных образцов комбинацией методов рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализов позволил сделать вывод об образовании ряда фаз Новотного с различным взаимным содержанием рения и марганца, а также дефицитом германия относительно исходной стехиометрии. Часть образцов была исследована методом РФА с использованием синхротронного излучения. Также была уточнена их кристаллическая структура, которая является несоразмерной в отличие от исходной фазы (Рис. 1) и может быть описана как структура аппроксимант [3-4].

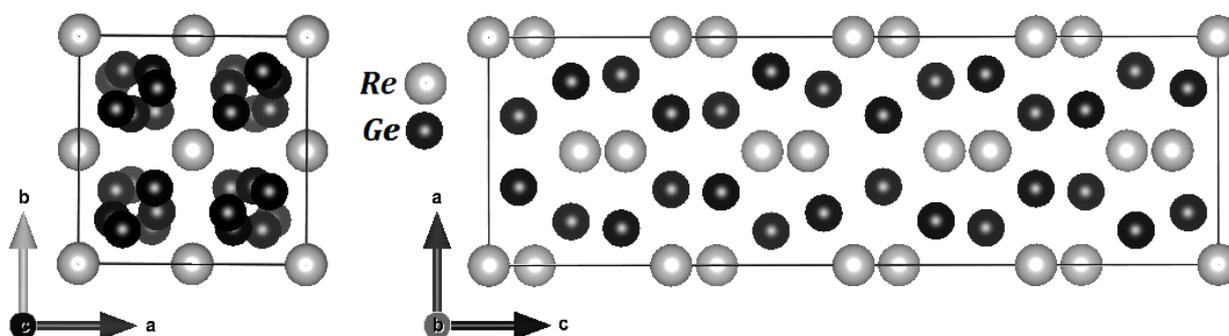


Рис. 3. Кристаллическая структура Re_4Ge_7 .

Кроме того, в ряде синтезов в данной системе было обнаружено образование другой фазы высокого давления – MnGe, стабилизированной рением. Анализ образцов методом ЛРСА (Рис. 2) позволил определить состав новой фазы – $\text{Mn}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{Ge}$. При этом соединение обладает крайне узкой областью гомогенности, о чем свидетельствует неизменность измеренного состава и появление примесных пиков на рентгенограммах образцов при отклонении их состава от идеального.

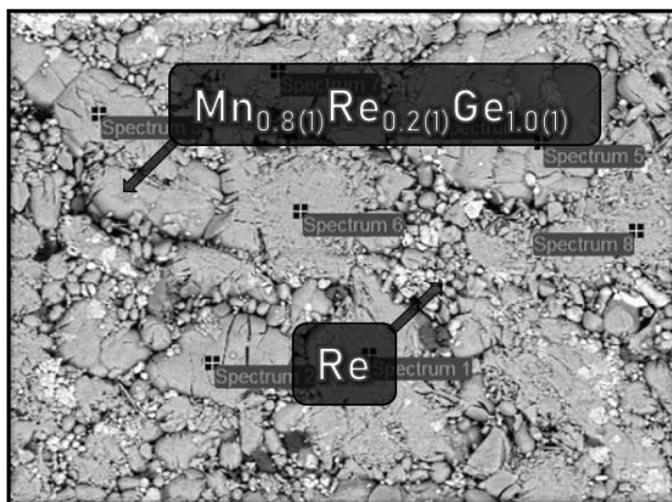


Рис. 4. Результаты EDX для $\text{Mn}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{Ge}_7$.

В докладе будут подробно обсуждены синтез и кристаллическое строение новых соединений.

[1] M. Likhanov, V. Verchenko, A. Gippus, S. Zhurenko, A. Tkachev, Z. Wei, E. Dikarev, A. Kuznetsov, A. Shevelkov. *Electron-Precise Semiconducting ReGa_2Ge : Extending the IrIn_3 Structure Type to Group 7 of the Periodic Table* // *Inorg. Chem.* 2020, V. 59, pp. 12748–12757.

[2] M. Likhanov, N. Sytov, Z. Wei, E. Dikarev, A. Shevelkov. *Nowotny Chimney Ladder Phases with Group 5 Metals: Crystal and Electronic Structure and Relations to the CrSi_2 Structure Type* // *Crystals*, 2020, V. 10, p. 670.

[3] V. Larchev, S. Popova. *The new chimney-ladder phases Co_2Si_3 and Re_4Ge_7 formed by treatment at high temperatures and pressures* // *J. Less-Common Met.*, 1982, V. 84, pp. 87–91.

[4] D. Fredrickson, S. Lee, R. Hoffmann, J. Lin. *The Nowotny Chimney Ladder Phases: Following the c_{pseudo} Clue toward an Explanation of the 14 Electron Rule* // *Inorg. Chem.*, 2004, V. 43, pp. 6151–6158.



МЕДЬ-ЗАМЕЩЁННЫЕ ТРОЙНЫЕ ФОСФАТЫ $\text{Ca}_8\text{CuR}(\text{PO}_4)_7$

Ильина Е.В.^{*}, Никифоров И.В.^{*}

^{*} *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail: ilinaekaterina2002@gmail.com*

Соединения со структурой типа витлокит в научной литературе представлены достаточно широко. Одна из фундаментальных научных проблем-области существования представителей данного структурного типа, получаемые различным катионным или анионным замещением [1]. Соединения со структурой типа витлокит обладают сегнетоэлектрическими, нелинейно-оптическими, люминесцентными и антибактериальными свойствами. С этой точки зрения интересными являются медь-замещенные фосфаты со структурой витлокит с различными катионами редкоземельных элементов в матрице [2,3].

Образцы были синтезированы твердофазным методом в алундовых тиглях на воздухе из $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), CuO (х.ч.), CaCO_3 (х.ч.)₃, R_2O_3 (х.ч.), (где $\text{R} = \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$) в течение 40 часов при температуре 1100 °С. Исходные реагенты были проверены на чистоту методом РФА и не содержали примесных фаз.

Рентгенограммы полученных соединений представлены на рис. 1. Количество и положение рефлексов соответствует ранее известному составу $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ (PDF№ 45-551), относящемуся к структурному типу витлокит. Таким образом, все полученные соединения являются однофазными и кристаллизуются в пространственной группе $\text{R}\bar{3}\text{c}$. Подтверждением являются значения сигнала генерации второй оптической гармоники, отличные от нуля, зарегистрированные для всей серии образцов. В таблице 1 представлены параметры элементарной ячейки для синтезированных фаз. Видно, что наблюдается закономерное увеличение при переходе от Er-содержащих к Eu-содержащим составам, что связано с введением катиона большего радиуса.

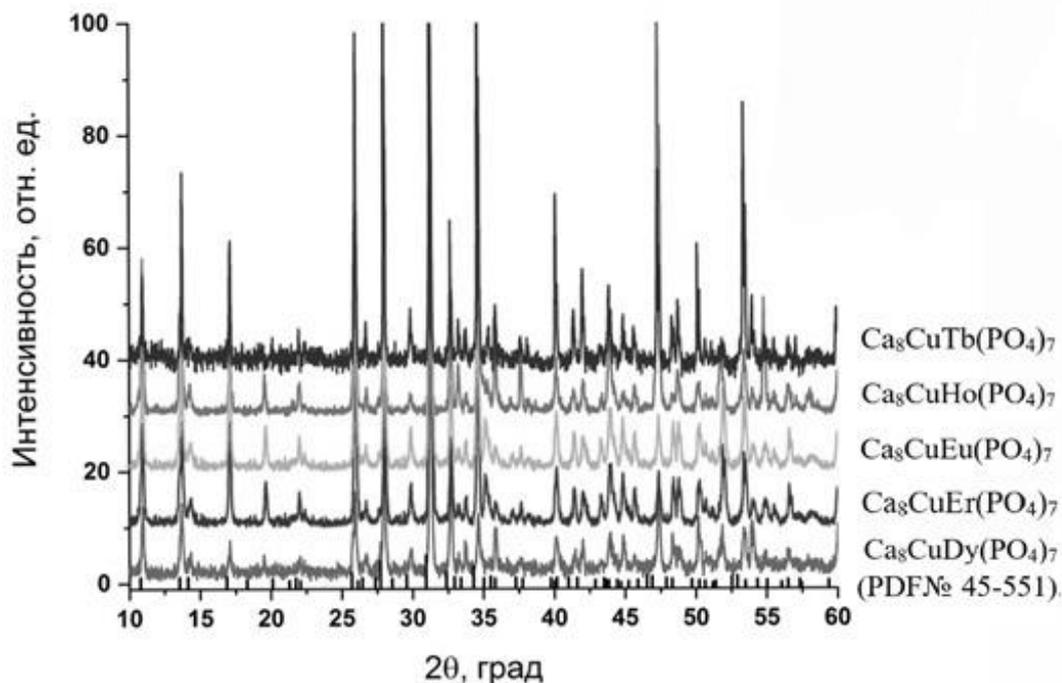


Рис. 1. Рентгенограммы для синтезированных соединений состава: $\text{Ca}_8\text{CuR}(\text{PO}_4)_7$, а также отражения для $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ (PDF№ 45-551).

Табл. 1. Параметры элементарной ячейки для $\text{Ca}_8\text{CuR}(\text{PO}_4)_7$.

| | $r(\text{R}^{3+})$, Å | a , Å | c , Å | V , Å ³ |
|---|------------------------|-----------|----------|----------------------|
| $\text{Ca}_8\text{CuEu}(\text{PO}_4)_7$ | 1.07 | 10.369(4) | 37.18(1) | 3461.6(5) |
| $\text{Ca}_8\text{CuTb}(\text{PO}_4)_7$ | 1.04 | 10.351(2) | 37.12(7) | 3443.9(8) |
| $\text{Ca}_8\text{CuDy}(\text{PO}_4)_7$ | 1.03 | 10.356(3) | 37.12(1) | 3447.5(5) |
| $\text{Ca}_8\text{CuHo}(\text{PO}_4)_7$ | 1.01 | 10.366(2) | 37.09(5) | 3450.9(7) |
| $\text{Ca}_8\text{CuEr}(\text{PO}_4)_7$ | 1.00 | 10.354(3) | 37.11(1) | 3445.7(9) |

[1] Morozov V., Belik A. A., Kotov R.N., Presnyakov I. A., Khasanov S., Lazoryak B.I. *Crystallogr. Rep.* 45 (2000) 13-20.

[2]. Lazoryak B., Deyneko D., Aksenov S., Stefanovich S., Fortalnova E., Baryshnikova O. V., Kosmyna M. B., Shekhovtsov A. Z. *Kristallogr.* 233 (2018) 453-462.

[3]. I.V. Fadeeva, B.I. Lazoryak, G.A. Davidova, F.F. Murzakhanov, B.F. Gabbasov, N.V. Petrakova, M. Fosca, S.M. Barinov, G. Vadalà, V. Uskoković, Y. Zheng, J.V. Rau *Materials Science and Engineering: C* 129 (2021) 112410.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 20-03-00929.



КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА RMn_xGa_3 и $\text{R}_4\text{MnGa}_{12-y}\text{Ge}_y$ ($\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}$)

Кульчу А.Н., Халания Р. А., Верченко В. Ю., Шевельков А.В.

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail alexanderkulchu@gmail.com*

В системах R-Ga ($\text{R} = \text{PЗМ}$) известно большое число фаз RGa_3 , кристаллизующихся в структурном типе AuCu_3 [1]. Октаэдрические пустоты Ga_6 в кристаллической структуре этого типа способны заполняться гостевыми атомами переходного металла (Т). Внедрение атомов возможно за счет смещения атомов галлия из исходного положения (0, 1/2, 1/2), тем самым увеличивается объем полости внутри элементарной ячейки. Одновременно образуются и пустоты меньшие по объему, чем исходные, а максимальная степень заполнения исходных пустот не может превышать 50%. Заполнение пустот может происходить неупорядоченно или приводить к образованию сверхструктур. При малом содержании переходного металла образуются, как правило, неупорядоченные фазы RT_xGa_3 ($x < 0,25$), тогда как при $x = 0,25$ возможно образование сверхструктуры $\text{R}_4\text{TGa}_{12}$ [2]. Хотя в таких фазах подрешетка d-металла часто не является магнитоактивной, известны фазы с Mn, такие как $\text{Y}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{12}$, в которых атомы этого элемента упорядочиваются ферромагнитно при достаточно высокой температуре порядка 160 К [3], что представляет возможность исследования взаимного влияния двух магнитных подсистем. В данной работе были синтезированы монокристаллы новых фаз RMn_xGa_3 и $\text{R}_4\text{MnGa}_{12-y}\text{Ge}_y$ ($\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}$), установлены их кристаллические структуры и исследованы магнитные свойства.

Монокристаллы RMn_xGa_3 и $\text{R}_4\text{MnGa}_{12-y}\text{Ge}_y$ ($\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}$) выращивали из расплава с использованием избытка галлия в качестве флюса. Синтез проводили по стандартной ампульной методике. Ампулы отжигали при 1000°C с последующим медленным охлаждением до 600°C , выдержкой при 600°C и закаляли в воде. Рентгеноструктурный анализ показал, что фазы RMn_xGa_3 можно описать в рамках структурного типа CaTiO_3 ($Pm-3m$, $a = 4,2694 \text{ \AA}$ для $\text{TbMn}_{0,16}\text{Ga}_3$ и $a = 4,2616 \text{ \AA}$ для $\text{DyMn}_{0,14}\text{Ga}_3$ соответственно). Смещение атомов галлия из идеального положения, вследствие внедрения атомов Mn, при этом описывали с помощью вытянутого эллипсоида тепловых колебаний. Частичное замещение Ga на Ge привело к получению фаз $\text{R}_4\text{MnGa}_{12-y}\text{Ge}_y$ ($\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}$; $y \approx 0,5-2,5$) структурного типа $\text{Y}_4\text{PdGa}_{12}$ с большим содержанием Mn ($Im-3m$, $a = 8,582(3) \text{ \AA}$ для $\text{Tb}_4\text{MnGa}_{8,8}\text{Ge}_{3,2}$ и $a = 8,559(1) \text{ \AA}$ для $\text{Dy}_4\text{MnGa}_{9,6}\text{Ge}_{2,4}$). Фазы $\text{R}_4\text{MnGa}_{12-y}\text{Ge}_y$ ($y \approx 0,5-2,5$) представляют собой сверхструктуру на основе фаз RGa_3 , где каждый четвертый октаэдр Ga_6 упорядоченно заполняется атомами Mn. Согласно результатам EDX, увеличение содержания Ge в исходной смеси ведет к увеличению содержания Ge в соединениях, при этом содержание Mn не меняется.



Исследование температурной зависимости магнитной восприимчивости полученных соединений показало, что подрешетка РЗМ упорядочиваются антиферромагнитно при T_N порядка 15-20 К. При более высокой температуре (110-225 К) в данных фазах также наблюдается еще один фазовый переход, который имеет ферромагнитную природу и предположительно связан с упорядочением подрешетки атомов марганца. Стоит отметить, что температура этого перехода значительно зависит от состава и наибольшая в случае, фаз $R_4MnGa_{12-y}Ge_y$, что может быть связано как с большим числом внедренных атомов Mn, так и с их упорядочением в фазах $R_4MnGa_{12-y}Ge_y$.

[1] Yatsenko S.P., Semyannikov A.A., Semenov B.G. *Journal of the Less Common Metals* 64 (1979) 185-199.

[2] Slater B. R., Bie H., Stoyko S. S., Bauer E. D., Thompson J. D., Mar A. *Journal of Solid State Chemistry* 196 (2012) 409-415.

[3] Francisco M. C., Malliakas C. D., Piccoli P. M. B. *Journal of American Chemistry Society* 132 (2010) 8998-9006.



СИНТЕЗ ФОСФАТОВ $\text{Ca}_9\text{Cr}_{1-x}\text{Er}_x(\text{PO}_4)_7$: ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ВИТЛОКИТОПОДОБНЫХ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

Лебедев В.Н.*, Титков В.В.* , Дейнеко Д.В.*

* *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail:zhiguli99@gmail.com*

Соединения на основе фосфатов кальция со структурой минерала витлокита вызывают существенный интерес исследователей, так как вещества из данного структурного семейства могут проявлять сегнето/антисегнетоэлектрические [1] свойства в сочетании с нелинейно-оптическими [2], люминесцентными, ионо-проводящими и другими свойствами. Большой практический интерес представляют фосфаты кальция с замещением на трехвалентные катионы редкоземельных элементов. Известно, что в большинстве структурных семейств высокополяризуемые катионы, как правило, повышают сегнетоэлектрическую температуру Кюри (T_c), усиливают нелинейно-оптические свойства и увеличивают спонтанную поляризацию. Исследование новых перспективных соединений на основе $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ может внести вклад в создание новых сегнетоэлектрических, нелинейно-оптических и ион-проводящих материалов.

Серия новых фосфатов была получена в системе $\text{Ca}_9\text{Cr}_{1-x}\text{Er}_x(\text{PO}_4)_7$ методом твердофазного синтеза. В качестве исходных реагентов были использованы $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 , Cr_2O_3 и Er_2O_3 . Синтез проводили при температуре 1273 К в течение 60 ч, с промежуточной гомогенизацией в присутствии ацетона в агатовой ступке каждые 20 ч.

Полученные фосфаты были исследованы методом рентгенофазового анализа. Анализ дифрактограмм показал, что данные вещества принадлежат структурному семейству $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Были найдены параметры a , c и объем V элементарных ячеек для всего ряда твердых растворов $\text{Ca}_9\text{Cr}_{1-x}\text{Er}_x(\text{PO}_4)_7$ $0 \leq x \leq 1$. Определено, что параметры a , c и объем V линейно увеличиваются.

Методом диэлектрической спектроскопии были определены температуры сегнетоэлектрических фазовых переходов 1 рода. Показано, что температуры фазовых переходов для смешанных тройных фосфатов ниже, чем для двойных фосфатов $\text{Ca}_9\text{Cr}(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_9\text{Er}(\text{PO}_4)_7$.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации (СП-859.2021.1).

- [1] Teterskii A. V., Stefanovich S.Y., Lazoryak B.I., Rusakov D.A. Whitlockite Solid Solutions $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{R}(\text{PO}_4)_7$ ($x = 1, 1.5$; $\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}$; $\text{R} = \text{Ln}, \text{Y}$) with Antiferroelectric Properties // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2007. T. 52, No 3. C. 308–314.
- [2] Тетерский А.В., Морозов В.А., Стефанович С.Ю., Лазорьяк Б.И. Диэлектрические и нелинейно-оптические свойства фосфатов $\text{Ca}_9\text{R}(\text{PO}_4)_7$ ($\text{R} = \text{PЗЭ}$) // *Журнал неорганической химии.* 2005. T. 50, No 7. C. 1–5.



ХИМИЧЕСКИЕ И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОМ РАЗЛОЖЕНИИ НИКЕЛАТОВ $R_{1.5}Ca_{0.5}NiO_4$ ($R = Nd, Sm, Eu$)

Малышев С.А.*, Шляхтин О.А.*

* *Химический факультет Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail
malyshev.sergey.a@gmail.com*

В последнее время одним из наиболее перспективных методов синтеза композитных металлооксидных катализаторов является полное или частичное восстановительное разложение многокомпонентных сложных оксидов с перовскитоподобной структурой [1,2]. Данные материалы могут проявлять значительную каталитическую активность в реакциях кислородной (ККМ) и углекислотной конверсии метана (УКМ). В то же время в литературе наблюдается недостаток систематических исследований как непосредственно процессов восстановительного разложения сложных оксидов, так и применения данного подхода для направленного синтеза многокомпонентных композитных катализаторов.

Целью настоящей работы является установление взаимосвязей между составом и структурой оксидных соединений-прекурсоров, особенностями процессов их высокотемпературного восстановления и каталитическими свойствами образующихся металл-оксидных нанокompозитов. Объектами исследования являются впервые синтезированные сложные оксиды $R_{1.5}Ca_{0.5}NiO_4$ ($R = Nd, Sm, Eu$) со структурой K_2NiF_4 и продукты их восстановления.

В данной работе впервые установлена последовательность химических и морфологических превращений, происходящих при взаимодействии никелатов со структурой K_2NiF_4 с водородом при различных температурах. Данное взаимодействие включает в себя две стадии, характеризующиеся отчётливыми максимумами на кривой термопрограммируемого восстановления водородом. Изучение восстановления $Nd_{1.5}Ca_{0.5}NiO_4$ методами *in situ* дифракции синхротронного излучения и спектроскопии XANES и EXAFS позволило идентифицировать изменения фазового состава и химического состояния никеля, сопровождающие поглощение водорода.

Первая стадия – частичное восстановление – обусловлена восстановлением имеющегося в структуре исходного оксида Ni^{3+} до Ni^{2+} с образованием сложного оксида с искажённой перовскитоподобной структурой по двухфазному механизму. Изучение продуктов восстановления методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показало, что микроморфология кристаллитов сложного оксида при этом не претерпевает существенных изменений. Одновременно с этим происходит выделение наночастиц металлического никеля, локализованных на поверхности сложнооксидных кристаллитов и образование нанокompозита $Ni^0/(Nd,Ca)_2Ni_xO_y$.

Вторая стадия – полное восстановление – сопровождается разрушением структуры перовскитоподобного оксида и образованием нанокompозита $\text{Ni}^0/(\text{Nd}_2\text{O}_3, \text{CaO})$, характеризующегося высокой степенью однородности распределения компонентов. При этом кристаллиты оксидов РЗЭ и кальция образуют плотные агломераты, наследующие морфологию частиц исходного сложного оксида, а наночастицы металлического никеля равномерно распределены по поверхности этих агломератов. Данная микроструктура нанокompозита, по-видимому, должна обеспечивать его высокую устойчивость как к спеканию наночастиц, так и к отравлению их поверхности углеродом в ходе каталитических реакций.

Необходимо отметить, что данная последовательность превращений, по-видимому, имеет универсальный характер и наблюдается также при восстановлении никелатов $\text{Sm}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{NiO}_4$ и $\text{Eu}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{NiO}_4$ (Рис. 1).

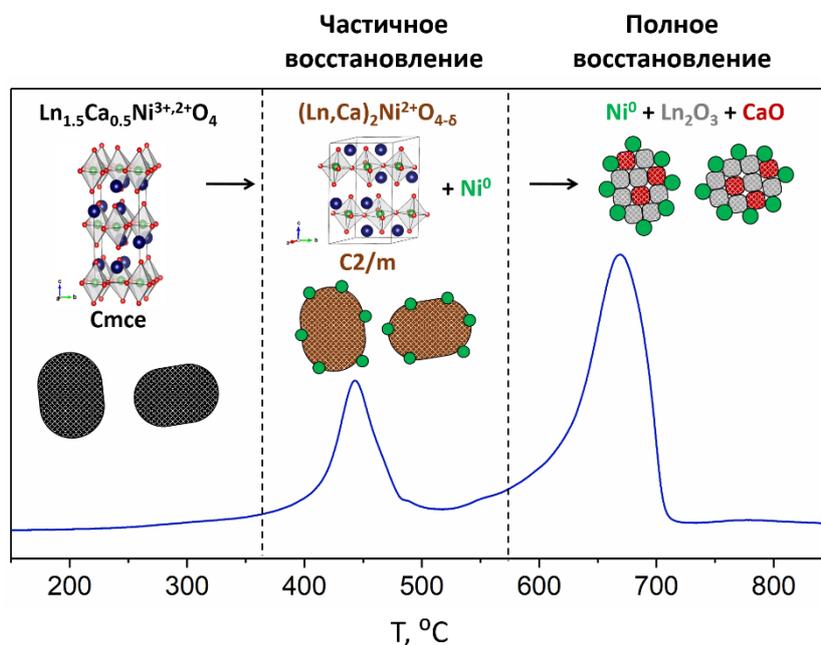


Рис. 1. Схема химических и морфологических превращений при восстановлении $\text{Ln}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{NiO}_4$.

[1] M.A. Pena, J.L.G. Fierro. *Chem. Rev.* 2001, 101: 1981-2017.

[2] O. Kwon, S. Joo, S. Choi et al. *J. Phys. Energy* 2020, 2: 032001.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 19-33-90141 и № 20-03-00723).



СИНТЕЗ ФОСФАТОВ $\text{Ca}_8\text{ZnGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$ ($x = 0.2; 0.5; 0.7; 0.9; 1$): ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ ДОПИРУЮЩИХ КАТИОНОВ Dy^{3+} И Gd^{3+} НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Д.С. Мороз¹, Д.В. Дейнеко^{1,2}

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

e-mail: daria.moroz@chemistry.msu.ru

² Лаборатория арктической минералогии и материаловедения, Кольский научный центр, РАН, Анатиты, Россия

Растущее потребление электроэнергии диктует все большее использование энергосберегающих осветительных устройств. Уменьшение потребляемой энергии может быть достигнуто улучшением эффективности диода и/или люминофора, покрывающего этот диод. Под эффективностью люминофора понимают его высокий квантовый выход люминесценции, высокую цветовую чистоту. Обычно, в качестве люминофоров используют фосфаты [1], аллюминаты и силикаты, содержащие оптически-активные примеси.

В классе фосфатов вещества со структурой $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ представляют большой интерес [2]. Накоплены достаточно обширные знания по изо- и гетеровалентным (в том числе на ионы лантаноидов) замещениям в катионной части данной структуры [3]. Показано, что на интенсивность люминесценции оказывает как общая симметрия элементарной ячейки, так и локальная симметрия позиции, в которой находится люминесцентно-активный ион.

Существует несколько основных методов синтеза люминофоров: метод высокотемпературных твердофазных реакций, золь-гель метод и гидротермальный метод. При использовании твердофазного метода используются температуры порядка ~ 1100 °С, а получаемые размеры частиц достигают несколько микрон. При использовании золь-гель метода исходные реагенты (оксиды, карбонаты) переводятся в раствор и оказываются смешанными на микроуровне, что позволяет получать лучшую гомогенность продуктов и более мелкие частицы. Преимуществом гидротермального метода является пониженная (по сравнению с твердофазным методом) температура синтеза.

Серия новых тройных фосфатов кальция $\text{Ca}_8\text{ZnGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$ получена твердофазным высокотемпературным синтезом. В качестве исходных реагентов были использованы CaCO_3 , $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Gd_2O_3 , Dy_2O_3 , ZnO . Вещества исследованы методом рентгенофазового анализа, доказана их однофазность и изоструктурность $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Отсутствие сигналов генерации второй оптической гармоники и слабые экстремумы на температурных зависимостях тангенсов углов диэлектрических потерь позволили отнести данные соединения к пространственной группе $R\bar{3}c$.

Исследование люминесцентных свойств полученной системы показало, что наибольшей интенсивностью люминесценции обладает соединение с концентрацией диспрозия $x = 0.2$ мольн. % при возбуждении на длине волны $\lambda_{\text{ex}} = 275$ нм в области полосы с переносом заряда (Charge Transfer Band – СТВ). Данная

концентрация оказывается оптимальной для осуществления процессов переноса энергии с катиона гадолиния на катион диспрозия.

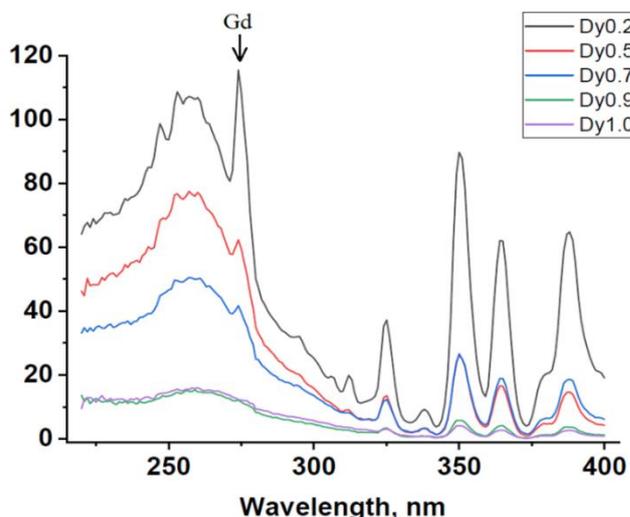


Рисунок 4. Спектры возбуждения для системы $\text{Ca}_8\text{ZnGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$

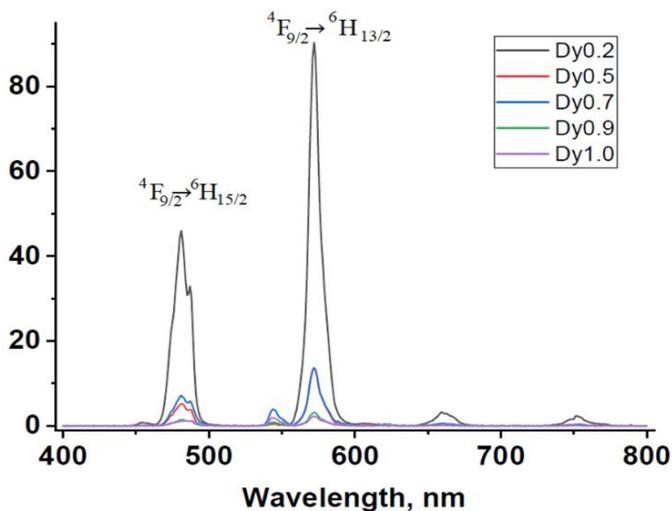


Рисунок 5. Спектр фотолюминесценции для $\text{Ca}_8\text{ZnGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$.

Работы выполнены при финансовой поддержке гранта РФФ (Проект 19-77-10013)

- [1] И.В. Никифоров, Д.В. Дейнеко, И.Ф. Дускаев, *Физика твердого тела*, **5**, 766 (2020).
- [2] D.V. Deyneko, S.M. Aksenov, V.A. Morozov, S.Yu Stefanovich, O.V. Dimitrova, O.V. Baryshnikova, B.I. Lazoryak. *Zeitschrift für Kristallographie*, **229**, 823 (2014).
- [3] D.V. Deyneko, S.M. Aksenov, I.V. Nikiforov, S.Yu. Stefanovich, B.I. Lazoryak. *Crystal Growth and Design*, **20**, 6461–6468 (2020).



НОВЫЕ ФОСФАТЫ В СТРУКТУРНОМ ТИПЕ ВИТЛОКИТ ДЛЯ ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИХ УСТРОЙСТВ

Никифоров И.В.*

** Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail ivan.nikiforov@chemistry.msu.ru*

Фосфаты химически и термически устойчивы и имеют высокую эффективность электрооптического преобразования [1]. Данное семейство веществ является перспективными в производстве люминесцентных материалов для энергосберегающих устройств [2]. Введение катионов-заместителей способно улучшить или ухудшить такие функциональные свойства, как люминесценция, у получаемых веществ. Помимо введения в структуру катионов-заместителей, регулировать люминесцентные свойства можно с помощью со-допантов, дополнительно вводимых катионов в малых количествах, например, гадолиний. Синтезирована и охарактеризована новая серия фосфатов в структурном типе β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$.

Образцы сложных фосфатов получали методом твердофазного синтеза в алундовых тиглях посредством ступенчатого нагревания до 1100°C с промежуточной гомогенизацией. В качестве исходных реагентов использовали $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (“х. ч.”), CaCO_3 (“х. ч.”), R_2O_3 ($\text{R} = \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$) (“х. ч.”), проверенные методом рентгенофазового анализа на содержание примесных фаз.

На рисунке 1 представлена рентгенограмма для состава $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$. Количество и положение рефлексов на рентгенограмме советуется ранее известному фосфату $\text{Ca}_9\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$ (PDF 49-1081). Таким образом, все полученные соединения кристаллизуются в структурном типе витлокит с пространственной группой $\text{R}\bar{3}\text{c}$.

На рис. 2а представлены спектры фотолюминесценции для $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$. Наблюдаются характерные переходы для Dy^{3+} в синей и желтой области видимого спектра. Результирующее излучение попадает в белую область цветовых координат. Спектры фотолюминесценции, полученные при $\lambda_{\text{ex}} = 369$ нм для $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{PO}_4)_7$ представлены на рис. 2б. Показано, что данные вещества обладают стабильной люминесценцией в зеленой области видимого спектра с наиболее интенсивным переходом на длине волны $\lambda = 545$ нм.

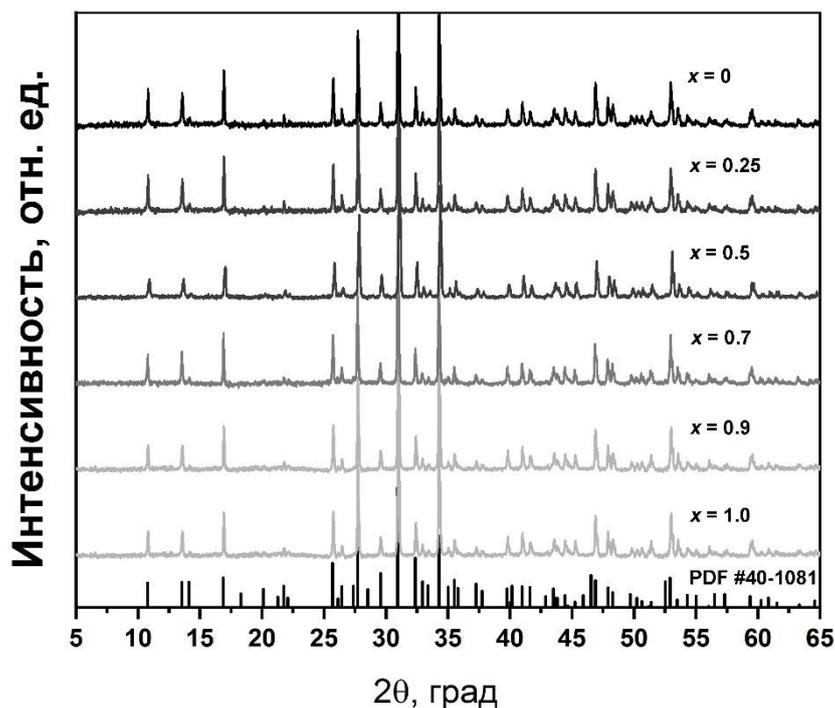


Рис. 1. Рентгенограмма для $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$, а также рефлексы для $\text{Ca}_9\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$

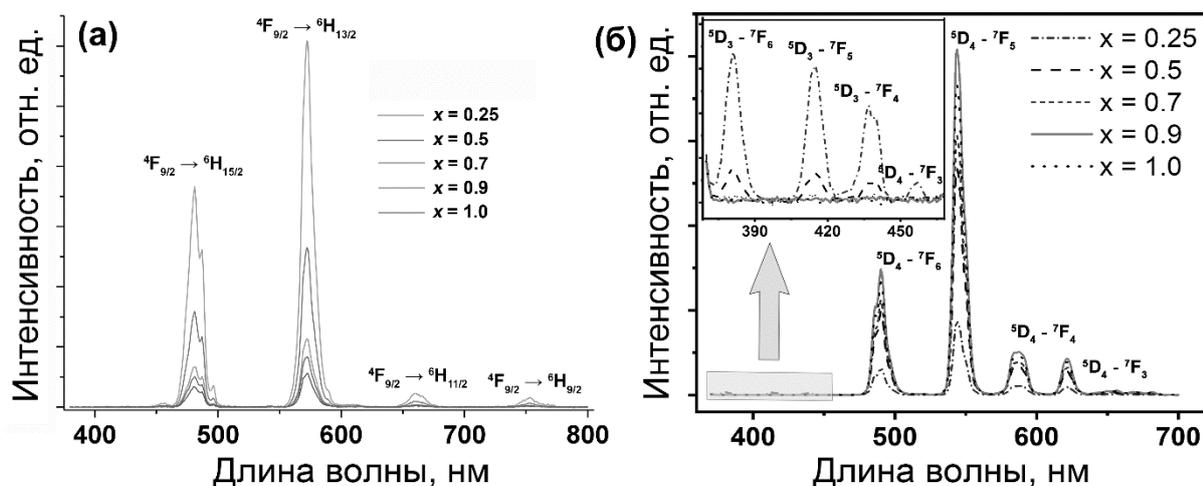


Рис. 2. Спектр фотолюминесценции для $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$ (а) и для $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{PO}_4)_7$ (б).

[1] Belik A. A., Morozov V. A., Deyneko D. V., Savon A. E., Baryshnikova O. V., Zhukovskaya E. S., Dorbakov N. G., Katsuya Y., Tanaka M., Stefanovich S. Y., Hadermann J., Lazoryak B. I. *Journal of Alloys and Compounds* 699 (2017) 928-937.

[2] Huang Y., Ding H., Jang K., Cho E., Lee H., Jayasimhadri M., Yi S.-S. *Journal of Physics D: Applied Physics* 41 (2008) 95110.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 19-77-10013)

СИНТЕЗ ЧАСТИЦ ФЕРРИТА КОБАЛЬТА ДЛЯ СОЗДАНИЯ МАГНИТО-ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В КОСТНЫХ ИМПЛАНТАХ

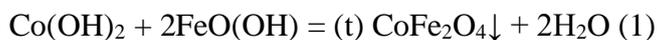
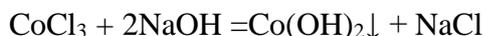
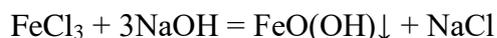
Подлягин.В.А. *, Голубчиков.Д.О.*, Путляев.В.И.*, **

**Факультет наук о материалах МГУ имени М.В.Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail podlyagin.vova@mail.ru*

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

В настоящее время для регенерации костной ткани разрабатываются новые типы медицинских материалов. Такие материалы должны создавать стимулы для роста костной ткани. Одними из таких стимулов могут быть локальные электрические поля. Создавать такие поля можно с помощью мультиферроиков, кроме того, предпочтительно использование композитных мультиферроиков за счёт ряда их преимуществ. В качестве материала для основы мультиферроика было решено использовать феррит кобальта (ФК).

Частицы феррита кобальта (CoFe_2O_4) были получены методом соосаждения гидроксидов (1).



Для получения феррита кобальта методом соосаждения использовались кристаллогидраты хлорида железа (III) и хлорида кобальта (II). Было исследовано влияние температуры синтеза на получаемые частицы. Температура варьировалась от 60 до 90°C с шагом в 10°C. В результате синтеза были получены магнитные частицы феррита кобальта [1].

Был исследован фазовый состав полученных порошков, а также распределение частиц по размерам методом динамического лазерного светорассеивания (рис.1). Методом растровой электронной микроскопии была исследована микроморфология порошка ФК. Данные РФА соответствуют литературным источникам (рис. 2). Из этих данных был сделан вывод, что частицы ФК обладают небольшим размером (до 200 нм) и могут быть использованы для дальнейшего синтеза.

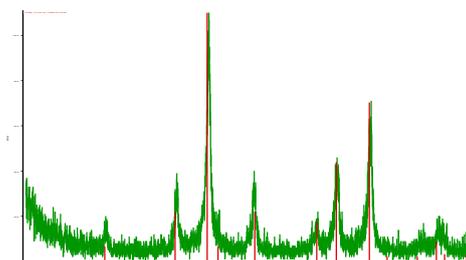
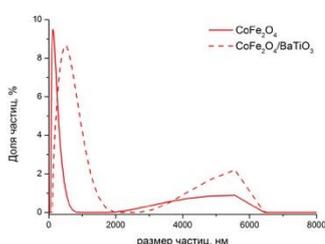


Рис. 1. Данные ДЛС

Рис. 2. Рентгенограмма феррита кобальта

Для получения феррита кобальта также планируется использовать полиольный синтез (2), поскольку данным методом возможно получение частиц меньшего размера. Исходными реагентами для синтеза ФК могут быть ацетилацетонаты железа и кобальта, синтезированные ранее (рис.3).

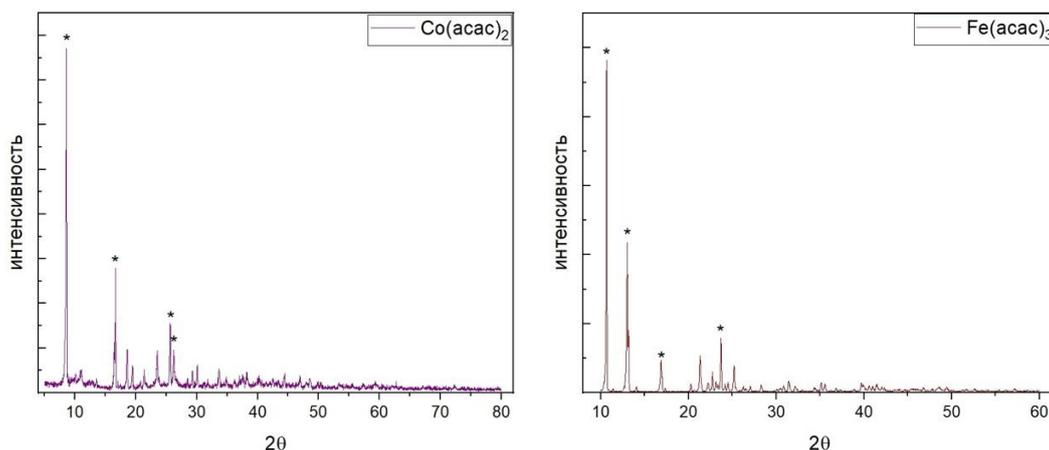


Рис. 3. Рентгенограммы ацетилацетонатов кобальта и железа

Полученный феррит кобальта будет использован для дальнейшего синтеза композитов со структурой core/shell, в котором в качестве ядра будет выступать феррит кобальта, а оболочкой ниобат калия-натрия или титанат бария.

[1] K. Maaz, Arif Mumtaz, S.K. Hasanain, A. Ceylan. Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles prepared by wet chemical route. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2007. Vol. 308. pp. 289–295.

Работа выполнена при поддержке РНФ грант №19-19-00587



СИНТЕЗ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ ОУЭНСИТОВ $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$

Полевик А.О.

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail a.o.polevik@mail.ru*

Сложные сульфидные материалы на основе минерала оуэнсита $(\text{Ba,Pb})_6(\text{Cu,Fe,Ni})_{25}\text{S}_{27}$ демонстрируют необычные транспортные свойства. Известно, что тройные соединения $\text{Ba}_6\text{M}_{25}\text{S}_{27}$ ($\text{M} = \text{Ni, Co, Fe}$) [1-3] обладают металлическим типом проводимости, тогда как изоструктурное им четверное соединение $\text{Ba}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$ проявляет полупроводниковые свойства [4]. На данном этапе работы мы изучали возможность получения твёрдых растворов четверных оуэнситов переменного состава $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$.

Нами впервые синтезированы четверные оуэнситы составов $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$ ($x = 8 - 24$) по методике высокотемпературного ампульного синтеза при $T = 900^\circ\text{C}$. Образцы составов $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$ ($x = 8 \div 18$) получены однофазными, что было подтверждено методами рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализа. В образцах с большим содержанием железа наблюдалось значительное количество примесных фаз, поэтому для них была разработана новая методика синтеза. Опираясь на данные дифференциального термического анализа для четверного соединения $\text{Ba}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$, мы понизили температуру отжига до 700°C . Это привело к уменьшению количества примесей в образцах, хотя полностью избавиться от них не удалось.

Максимальный параметр элементарной ячейки наблюдается для состава $\text{Ba}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$ (рис. 1.) При увеличении содержания меди в образцах параметр ячейки уменьшается до состава $\text{Ba}_6\text{Cu}_{17}\text{Fe}_8\text{S}_{27}$, после чего выходит на плато. В образцах с содержанием меди более 17 атомов на формульную единицу наблюдаются примеси, содержащие медь, что говорит о достижении предела замещения.

В диапазоне составов $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$ ($x = 13 \div 24$) параметр элементарной ячейки уменьшается с ростом содержания железа, при этом наблюдаются две линейные области – для составов $x = 13 \div 21$ и $x = 21 \div 25$ – что может свидетельствовать о структурном переходе в оуэнситах с разным содержанием железа.

На следующем этапе работы предполагается подробный структурный анализ четверных оуэнситов, измерение магнитных и термоэлектрических свойств.

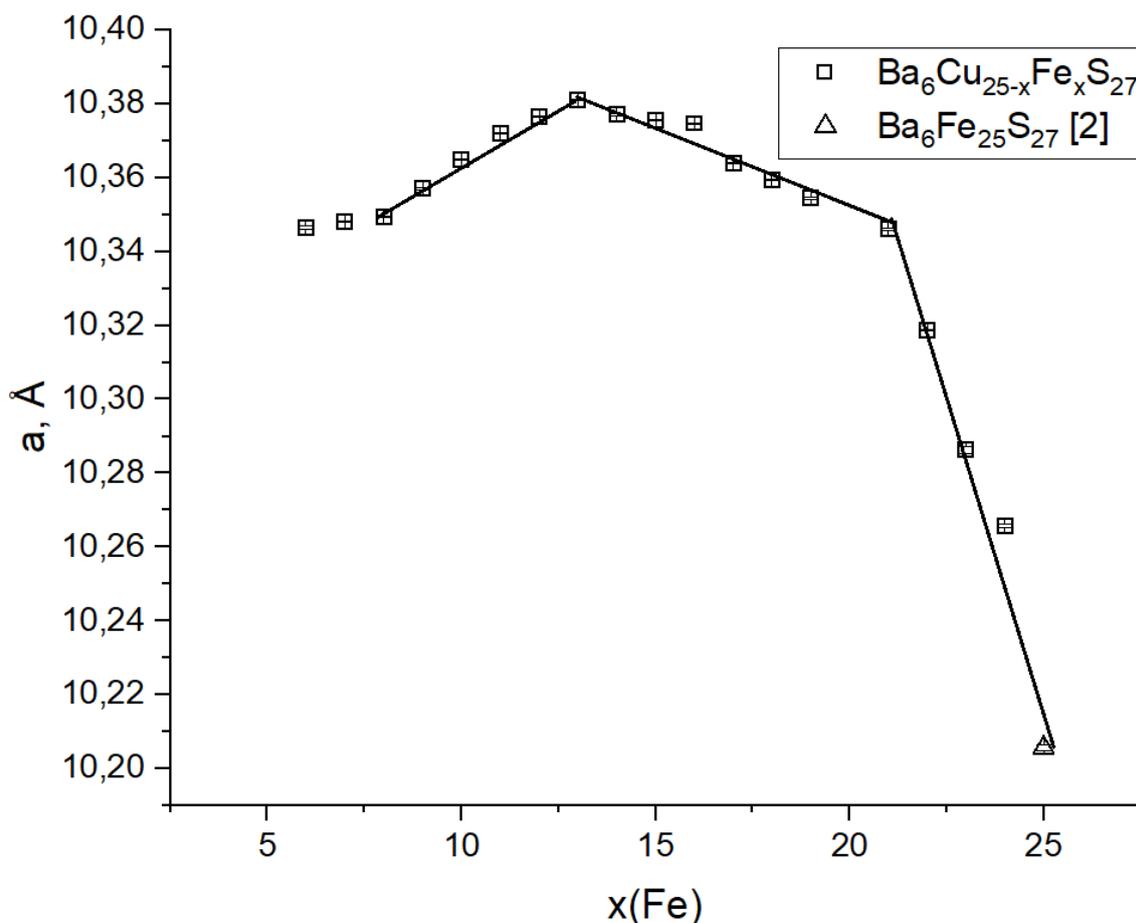


Рис. 1. Зависимость параметра элементарной ячейки оуэнситов $Ba_6Cu_{25-x}Fe_xS_{27}$ от числа атомов железа на формульную единицу.

[1] M. C. Gelabert, M. H. Ho, A.-S. Malik et al. *Chemistry: A European Journal* 3(10) (1997) 1884-1889.

[2] T. E. Stacey, C. K. H. Borg, P. J. Zavalij and E.E. Rodriguez. *Dalton Transactions* 43 (2014) 14612-14624.

[3] G. J. Snyder, M. E. Badding, and F. J. DiSalvo. *Inorganic Chemistry* 31(11) (1992) 2107-2110.

[4] J. Llanos, C. Mujica, O. Wittke et al. // *Journal of Solid State Chemistry* 128 (1997) 62-65.

Работа поддержана проектом Министерства образования и науки № 075-15-2021-1353.

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ МОЛИБДАТОВ

Посохова С.М.*, Морозов В.А.*, Болдырев К.Н.**, Лазорьяк Б.И.*

* Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, e-mail posohovasm@gmail.com

**Институт спектроскопии РАН, 108840, Троицк

В последние годы большое внимание уделяется твердотельным лазерным материалам, легированным Er^{3+} , которые являются основным источником лазеров 1.55 мкм. Лазеры 1.55 мкм находят широкое применение в оптической связи, дистанционном зондировании, обнаружении света и др. [1]. Для создания высокоэффективных люминесцентных соединений выбор подходящей кристаллографической структуры является актуальной задачей т.к. непосредственно влияет на характеристики получаемых материалов. Сложные молибдаты калия $\text{K}_5\text{R}(\text{MoO}_4)_4$ ($\text{R}=\text{PЗЭ}$, Bi, Y) со структурой пальмиерита являются перспективными материалами для применения в данной области.

Твердые растворы $\text{K}_5\text{La}_{1-x}\text{Er}_x(\text{MoO}_4)_4$ получены: 1) твердофазным методом синтеза при температуре 893 ± 10 К с последующим медленным охлаждением и 2) с закаливанием из расплава в жидкий азот. В первом случае в зависимости от значения x образуются пальмиеритоподобные твердые растворы, кристаллизующиеся в трех группах симметрии (Рис.1). После закалывания, все составы характеризуются пр.гр. $R\bar{3}m$.

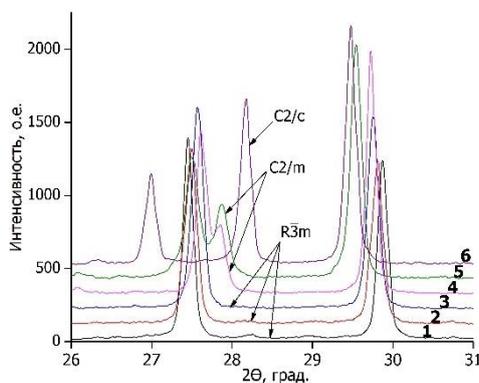


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм $\text{K}_5\text{La}_{1-x}\text{Er}_x(\text{MoO}_4)_4$ (x : 1—0.05, 2—0.25, 3—0.5, 4—0.75, 5—0.95, 6—1) синтезированных твердофазным методом при медленном охлаждении из температуры 893 К.

Ион Er^{3+} при возбуждении ИК-излучением способен излучать в зеленой области видимого света, а под действием УФ-излучения в ближней ИК. По данным спектров люминесценции, измеренных при 300 К $\lambda_{\text{ex}} = 405$ нм обнаружена широкая полоса эмиссионного перехода ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ в области 1450–1700 нм (Рис.2). Установлено, что эффективность свечения закаленных образцов (пр.гр. $R\bar{3}m$) в полтора раза меньше образцов полученных при 893 ± 10

К. Также наиболее интенсивное свечение наблюдается для состава с $x=0.75$ независимо от метода синтеза.

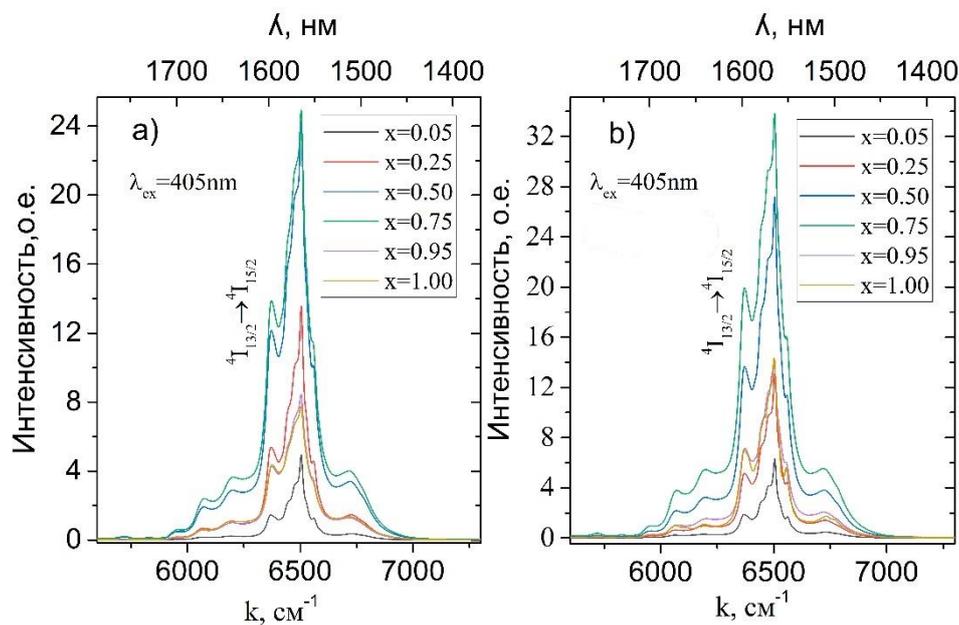


Рис. 2. Спектры люминесценции (а-закаленные образцы, б-синтез при 893 К)

[1] Hu P.N., Wang G.F. Growth and spectral properties of $\text{Er}^{3+}:\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$ crystal // Mater. Res. Innov. 2011. Vol. 15, № 1. P. 75–77.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 21-13-00102).



ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ $Mg_4NaPO_4 - Mg_3(PO_4)_2$

Преображенский И.И.*, Путляев В.И.*,**

**Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail preo.ilya@yandex.ru*

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

При разработке новых биоматериалов наиболее перспективным является регенеративный подход, заключающийся в последующем постепенном растворении материала при его помещении в организм, что позволит избежать повторных инвазивных операций по удалению имплантов в процессе лечения пациентов. В настоящее время активно применяются фосфаты кальция, такие как гидроксиапатит (ГАП) и трикальцийфосфат (ТКФ), что обусловлено их схожестью состава с натуральной костной тканью и отличными биологическими свойствами [1, 2]. Однако ГАП и ТКФ обладают низкой скоростью резорбции, вследствие чего перспективно искать материалы с большей растворимостью. Фосфаты магния за счёт значительного вклада энтальпии сольватации иона магния позволяют достичь большей степени резорбции и обладают хорошими биологическими свойствами, поскольку магний является важным биологическим ионом и способен смещать равновесие в сторону образования натуральной костной ткани [3]. Дефицит магния в организме приводит к многочисленным проблемам со здоровьем, включая снижение роста костей, остеопороз и повышенную хрупкость скелета [4]. При разработке таких биоматериалов актуальным является исследование фазовых равновесий и исследование методик синтеза рассматриваемых соединений.

Таким образом, целью работы явилось исследование синтеза и фазовых превращений в системе $Mg_4NaPO_4 - Mg_3(PO_4)_2$ для последующего изготовления биоматериалов, обладающих большей растворимостью по сравнению с традиционно применяемыми фосфатами кальция.

Ортофосфат магния $Mg_3(PO_4)_2$ получали твёрдофазовым методом из оксида магния MgO и пирофосфата магния $Mg_2P_2O_7$ при термической обработке при $1100^\circ C$. Пирофосфат магния получали обжигом струвита $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$, синтезированного растворным методом. Полученные смеси исследовались с использованием РФА и термического анализа. В работе проводили исследование условий синтеза фаз $MgNaPO_4$ и $Mg_4Na(PO_4)_3$, поскольку в литературе нет данных о получении этих фаз, и сведения касательно их полиморфизма разнятся. Согласно полученным результатам для синтеза двойного фосфата магния-натрия $MgNaPO_4$ из смеси карбоната натрия Na_2CO_3 и синтезированного пирофосфата магния $Mg_2P_2O_7$ наиболее оптимальными являются температуры обжига при $900^\circ C$ с дообжигом при $650^\circ C$ в течение 10 часов. При обжиге при температуре



500°C наблюдается наличие примесей, отнесенных к пирофосфату магния, что свидетельствует о неполноте реакции. При температурах обжига выше 900°C наблюдается наличие пиков, отнесенных к MgNaPO_4 , находящемуся в другой полиморфной модификации. Двойной ортофосфат магния-натрия $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ получали твердофазовым методом из взятых в стехиометрическом соотношении смесей MgNaPO_4 и $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$. Наиболее оптимальной температурой обжига является 1100°C с выдержкой 10 часов, при которой получается однофазный образец. В литературе практически нет данных касательно полиморфизма двойного ортофосфата магния-натрия. Согласно работе [5], двойной ортофосфат магния-натрия плавится инконгруентно при температуре 1165°C, давая $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ и жидкость, и обнаруживается полиморфный переход при 1005°C. По результатам термического анализа для $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ характерно наличие экзо-эффекта при $T=1025^\circ\text{C}$ при охлаждении и эндо-эффекта при $T=1141^\circ\text{C}$ в случае нагревания, что можно связать с инконгруентным плавлением полученной фазы. Таким образом, в работе были найдены условия синтеза двойных фосфатов магния-натрия MgNaPO_4 и $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ и исследованы фазовые превращения двойных фосфатов магния-натрия в системе $\text{Mg}_4\text{NaPO}_4\text{--Mg}_3(\text{PO}_4)_2$.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 19-19-00587

- [1] I.I. Preobrazhenskiy, A.A. Tikhonov, P.V. Evdokimov, A.V. Shibaev, V.I. Putlyaev. *Open Ceramics* 6 (2021) 100115.
- [2] И.В. Фадеева, А.С. Фомин, С. М. Баринов, Г.А. Давыдова, И.И. Селезнева, И.И. Преображенский, М.К. Русаков, А.А. Фомина, В.А. Волченкова. *Неорганические материалы* 56(7) (2020) 738-745.
- [3] O. Bertran, L.J. Valle, G. Revilla-López et al. *Chemistry—A European Journal* 21(6) (2015) 2537-2546.
- [4] R.K. Rude, H.E. Gruber, L.Y. Wei, A. Frausto, B.G. Mills. *Calcified tissue international* 72(1) (2003) 32-41.
- [5] J. Majling. *Chemical Papers* 27(6) (1973) 732-736.

СИНТЕЗ МОНОКРИСТАЛЛОВ ВИСМУТИДОВ: $BaAu_2Bi_2$, KZn_2Bi_2 и $RbZn_2Bi_2$

Рахманов Е.О., Шилов А.И., Лысенко К.А., Морозов И.В.

*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы 1с3,
Москва, 119991, Россия, e-mail: ra-jenya@yandex.ru*

Недавнее открытие железосодержащих сверхпроводников, среди которых семейство 122 оказалось одним из наиболее удобных с точки зрения возможности выращивания монокристаллов и проведения прецизионных исследований, выявило необычное сочетание сверхпроводимости и магнетизма, проявляющееся у веществ-родоначальников в переходе в состояние упорядоченной волны спиновой плотности (SDW) [1], причем, магнитно-фазовый переход всегда сопровождается структурным переходом, а сверхпроводимость может быть индуцирована подавлением SDW-фазы посредством либо химического легирования, либо приложения внешнего давления. [2] Эти особенности вызвали значительный интерес к получению новых соединений подобного состава и структуры.

Для получения монокристаллов мы использовали метод кристаллизации из расплава собственных компонентов (self flux). Все операции по приготовлению реакционной смеси и ее подготовке для проведения синтеза выполняли в сухом аргоновом боксе. Реагенты в виде простых веществ в соотношении $A:T:Bi = 1:1:6$ ($A=Ba$, $T=Au$), $2:3:4$ ($A=K$, $T=Zn$), $2:3:4$ ($A=Rb$, $T=Zn$), помещали в тигель из алунда, который запаивали в ниобиевый контейнер в атмосфере аргона, а затем изолировали в вакуумированной и запаянной кварцевой ампуле. Ампулу нагревали в печи до температуры $1000\text{ }^\circ\text{C}$, а затем охлаждали со скоростью $7^\circ\text{C}/\text{ч}$ до температуры 300°C , после чего печь отключали. После окончания синтеза продукты извлекали из тигля в сухом боксе. Во всех случаях в результате синтеза были получены пластинчатые гигроскопичные кристаллы с металлическим блеском и размерами до 7 мм.

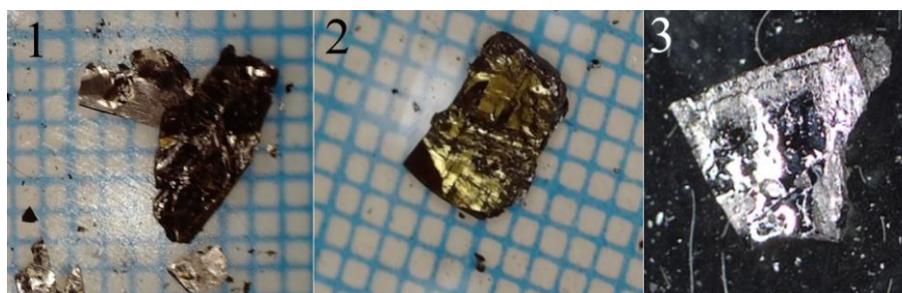


Рис. 6. Монокристаллы KZn_2Bi_2 (1), $RbZn_2Bi_2$ (2) и $BaAu_2Bi_2$ (3).

Полученные монокристаллы KZn_2Bi_2 (1), $RbZn_2Bi_2$ (2) и $BaAu_2Bi_2$ (3) (рис. 1) были исследованы методом рентгеноспектрального микроанализа, в результате чего был подтвержден состав этих соединений и в то же время показано, что значительное количество флюса не удается отделить от поверхности монокристаллов механическим путём. Для более качественного отделения флюса от кристаллов KZn_2Bi_2 методом центрифугирования была

экспериментально установлена температура плавления флюса, которая составила 500 °С.

Исследование полученных соединений методами рентгеновской дифракции монокристаллов и поликристаллических образцов показало, что **1** и **2** изоструктурны RbCd_2Bi_2 (пр. гр. $I4/mmm$), имеют слоистую структуру, в которой антифлюоритоподобные слои $[\text{Zn}_2\text{Bi}_2]$, образованные тетраэдрами $[\text{ZnBi}_4]$ с общими ребрами, разделены слоями щелочного металла (рис. 2).

Исследование **3** методом РСА показало, что, по-видимому, в кристаллической структуре этого соединения имеет место частичное заселение атомов Au в позиции висмута и наоборот, что вызывает трудности при расшифровке полученных данных из-за искажения тетрагональной сингонии в этом соединении [3].

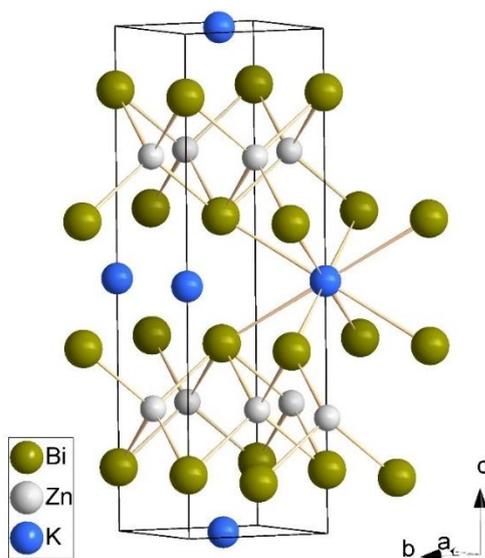


Рис. 2. Кристаллическая структура **1**.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФ, грант РФФ-DFG № 19-43-04129.

[1] Marianne Rotter, Marcus Tegel, Dirk Johrendt, Inga Schellenberg, Wilfried Hermes, and Rainer Pöttgen. *Physical Review B* 78 (2008) 020503(R).

[2] J. J. Wu, Jung-Fu Lin, X. C. Wang, Q. Q. Liu, J. L. Zhu, Y. M. Xiao, P. Chow, and Changqing Jin. *Nature communications* 110 (43) (2013) 17263-17266.

[3] Frik Lars, Dirk Johrendt, and Albrecht Mewis. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 632.8-9 (2006) 1514-1517.



ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ И СМЕШАННОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ГЕПТАФТОРБУТИРАТЫ НАТРИЯ-РЗЭ КАК МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРИДОВ NaLnF_4

Шевченко А. А.^{*}, Цымбаренко Д. М.^{**}

^{*} Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail shev.98@yandex.ru

^{**} Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва,
Россия

Получение тонких плёнок сложных фторидов NaLnF_4 ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Yb}, \text{Er}, \text{Gd}$), обладающих уникальным оптическим свойством – ап-конверсионной люминесценцией, является весьма нетривиальной задачей в силу специфики химии фторидов в целом. Одним из самых простых способов получения подобных материалов является метод химического осаждения из раствора металл-органических соединений (MOSCD). В качестве таковых выступают, в частности, гептафторбутираты металлов, способные при нагревании разлагаться с образованием фторидов со строго заданным катионным составом.

В данной работе были исследованы особенности кристаллической структуры гептафторбутиратов РЗЭ конца ряда при различных температурах с помощью порошковой рентгеновской дифракции. При медленной кристаллизации из водного раствора при 60 °С, данные соединения существуют в виде тригидратов $\text{Ln}(\text{hfb})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, что было подтверждено термогравиметрическим анализом. При комнатной температуре кристаллическая структура соответствует пространственной группе $P2_1/c$ ($a = 16.3 \text{ \AA}$, $b = 16.9 \text{ \AA}$, $c = 21.0 \text{ \AA}$, $\beta = 58.2^\circ$, $V = 4916 \text{ \AA}^3$), однако решение структуры таких соединений сильно затрудняется слабым отклонением от идеального гидратного числа, а также из-за разупорядочения, имеющего место в гептафторбутановых кислотных остатках.

При проведении политермических рентгеновских экспериментов было показано, что такие соединения претерпевают два фазовых перехода при 80 и 150 °С, а также показана динамика изменения параметров кристаллической решётки. Высокотемпературная, безводная фаза гептафторбутиратов РЗЭ является более высокосимметричной, кристаллизующейся в пространственной группе $P3c$ с параметрами $a = 12.74 \text{ \AA}$, $c = 9.37 \text{ \AA}$.

Также показано, что при сокристаллизации гептафторбутиратов натрия и РЗЭ, образуется смешаннометаллическое соединение, которое является мономолекулярным прекурсором для получения уже сложных фторидов NaLnF_4 . Таким образом, были приготовлены метанольные растворы карбоксилатов натрия-РЗЭ с различным катионных составов (табл. 1), из которых, методом dip-coating были нанесены тонкие плёнки прекурсоров на подложки из

монокристаллического $c\text{-Al}_2\text{O}_3$. Далее плёнки отжигались в атмосфере аргона и фтороводорода при $600\text{ }^\circ\text{C}$ для разложения прекурсоров и более полной кристаллизации фторидов. Плёнки были охарактеризованы методом рентгеновской дифракции под скользящим пучком (GIXRD), а также атомно-силовой микроскопией. Показано, что плёнки являются поликристаллическими и их фазовый состав сильно зависит от катионного состава использованных растворов.

Табл. 1. Соотношение катионов в использованных растворах

| | Na^+ | Y^{3+} | Yb^{3+} | Er^{3+} | Gd^{3+} |
|-------|---------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|
| pfa56 | 100 | 78 | 20 | 2 | 0 |
| pfa57 | 200 | 78 | 20 | 2 | 0 |
| pfa59 | 100 | 48 | 20 | 2 | 30 |
| pfa60 | 200 | 48 | 20 | 2 | 30 |

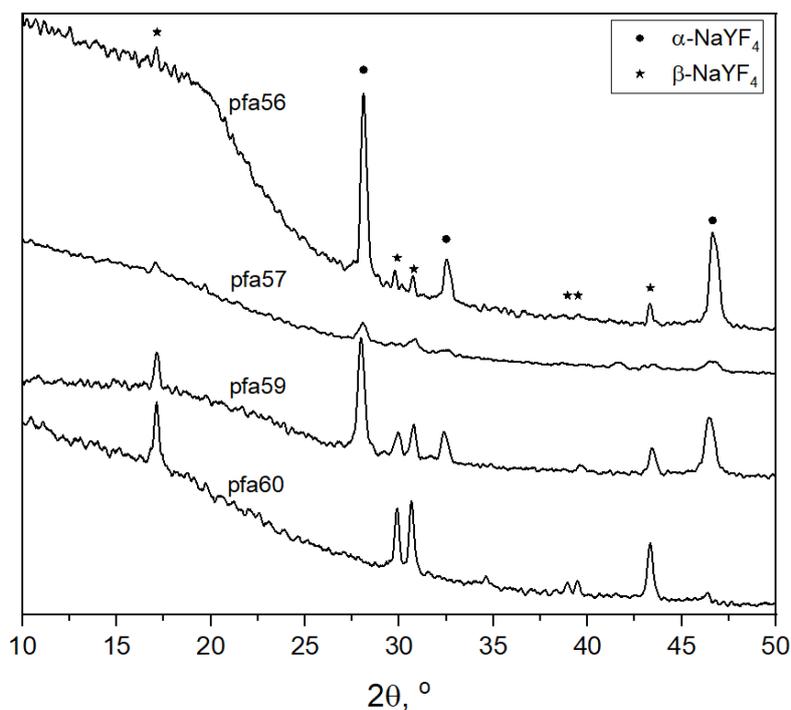


Рис. 1. Дифрактограммы тонких плёнок, снятых в геометрии скользящего пучка, $\text{Cu K}\alpha 1$

6. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ



НОВЫЕ ОКСАЛАТОНИКЕЛАТЫ С МОНО- $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$ И БИЯДЕРНЫМ $[\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5]^{6-}$ АНИОНОМ: СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

Бахтиярова Л.К.* , Воробьева А.А.* , Болталин А.И.* , Троянов С.И.* ,
Лысенко К.А.* , Морозов И.В.*

* Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail bakhtiarova-lk@mail.ru

Оксалатные комплексы никеля обладают разнообразным строением, они могут служить основой для создания новых МОФ, а также проявляют интересные магнитные свойства. Согласно структурному банку данных CSD, в настоящее время известно более 200 таких комплексов, однако, вплоть до настоящего времени нет ни одного соединения, содержащего изолированные анионы $[\text{Ni}(\text{ox})_3]^{4-}$, где $\text{ox} \equiv \text{C}_2\text{O}_4$. Еще один очень редко встречающийся оксалатоникелатный анион – димер $[\text{Ni}_2(\text{ox})_5]^{6-}$, был обнаружен лишь в одном соединении - $(\text{H}_3\text{dien})_2[\text{Ni}_2(\text{ox})_5] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (dien – диэтилентриамин) [1].

Ранее в нашей лаборатории было впервые выделено неизвестное соединение $\text{Na}_8[\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5](\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{16}$ (**1**), содержащее анион $[\text{Ni}_2(\text{ox})_5]^{6-}$, и определена его кристаллическая структура. В нашей работе стояла задача оптимизировать методику синтеза **1** с целью получить достаточное количество этого вещества и провести его всестороннее исследование. Исходная методика синтеза **1** включала три стадии: 1) осаждение $\text{Ni}(\text{OH})_2$ приливанием NaOH к раствору NiSO_4 ; 2) добавление к осадку $\text{Ni}(\text{OH})_2$ раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ с образованием нерастворимого $\text{Ni}(\text{ox}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 3) упаривание оставшегося зеленого раствора при повышенной температуре (36°C).

С целью оптимизации метода синтеза **1** было проведено титрование раствора, образующегося на стадии 3). В результате было установлено, что этот раствор содержит следующие ионы: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, HC_2O_4^- , Ni^{2+} и SO_4^{2-} , с концентрацией 0.0503, 0.0465, 0.0037 и 0.0019 моль/л соответственно, а также катионы натрия. Титрование полученного раствора позволило оптимизировать методику синтеза соединения **1**: минуя две вышеописанные стадии, синтез **1** можно начинать с приготовления раствора с указанными выше концентрациями реагентов и проводить кристаллизацию **1** путём упаривания этого раствора. Соединение **1** кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр.гр. $P21/c$, $a=17.4065(4)$, $b=14.6388(2)$, $c=14.8309(3)$ Å, $\beta=92.435(2)^\circ$, $V=3775.65(13)\text{Å}^3$, $R=3,76\%$). Координационный полиэдр атома Ni – искаженный октаэдр $[\text{NiO}_6]$. В структуре **1** присутствуют димерные анионы $[\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5]^{6-}$, в которых каждый из атомов никеля координирован тремя бидентатными C_2O_4 -группами, две из которых являются концевыми, а одна – мостиковой (рис.1а). На основе димеров и связанных с ними катионов натрия образуются ажурные слои, внутри полостей которых, а также между слоями размещаются гидратированные катионы натрия

и сульфатные группы. Благодаря наличию мостиковой оксалатной группы данное соединение обладает свойствами низкоразмерного магнетика.

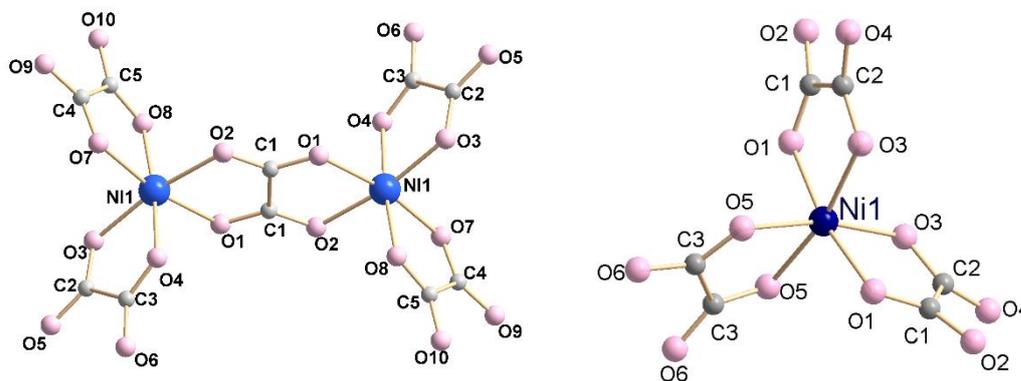


Рис. 1. а) Димер $[\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5]^{6-}$ в структуре **1**, б) Анионы $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$ в структуре **2**.

Следует отметить, что если раствор, из которого происходит кристаллизация **1**, охладить до комнатной температуры, то из него выпадают кристаллы $\text{Na}_2[\text{NiOx}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, содержащие анион $[\text{NiOx}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ [2]. Таким образом, в растворе существует равновесие:



Смещение равновесия вправо с ростом температуры можно объяснить усилением роли энтропийного фактора (из трех частиц образуется пять). Далее был поставлен трёхстадийный эксперимент, аналогичный вышеописанному, однако на первой стадии для осаждения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ был использован $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, а на второй - вместо Na_2Ox был взят K_2Ox . В результате кристаллизации при 35°C были выделены зеленые кристаллы ранее неизвестного соединения $\text{K}_9\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_5$ (**2**). **2** кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр.гр. $C2$, $a=15.4773(7)$, $b=13.8242(6)$, $c=8.3385(4)$ Å, $\beta=106.3219(15)^\circ$, $V=1712.21(14)$ Å³, $Z=2$, $R=2.64\%$. В состав этого соединения входят ранее неизвестные анионы $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$, в которых октаэдрический полиэдр $[\text{NiO}_6]$ сформирован тремя терминальными бидентатными оксалатными группами (рис. 1б). Анионы разделены гидратированными катионами калия, кроме того, аналогично анионам SO_4^{2-} в **1**, анионы NO_3^- не входят в ближайшую координационную сферу Ni^{2+} .

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ, грант №19-03-01059 А

[1] P. Roman, C. Guzman-Mirallas, A. Luque, et al. *Inorg. Chem.* 35 (1996) 3741-3751.

[2] M. Narsimhulu, G.A. Kumar, G. Bhargavi, B. Srinivas, K.A. Hussain. *Journal of Molecular Structure.* 1178 (2019) 155-161.



СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ФТОРОТРИФТОРАЦЕТАТОВ ТЕРБИЯ, ИТТЕРБИЯ И ЛЮТЕЦИЯ

Болтков Е.Д.^{*}, Глазунова Т.Ю.^{*}, Белоусов Ю.А.^{*,**}, Лермонтова Э.Х.^{***}

^{*} Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail mr.boltkov@icloud.com

^{**} Физический институт имени П. Н. Лебедева РАН, 119991, Москва, Россия

^{***} Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН,
119991, Москва, Россия

В данной работе синтезированы и охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа три новых изоструктурных фторотрифторацетата тербия, иттербия и лютеция – $[\text{Ln}_2(\mu_2\text{-F})(\eta_2\text{-TFA})_4(\text{H}_2\text{O})_6](\text{TFA})(\text{HTFA})$, Ln = Tb (I), Yb (II), Lu (III), TFA = CF_3COO . Соединения I и II также исследованы методом люминесцентной спектроскопии.

Синтез проводили по общей методике. Карбонат РЗЭ растворяли в 95% трифторуксусной кислоте. К полученному раствору добавляли рассчитанное количество 2% водного раствора HF при интенсивном перемешивании. Реакционную смесь помещали в эксикатор над P_2O_5 , где в течение 2-3 недель происходило образование объемных кристаллов соединений I-III, пригодных для проведения рентгеноструктурного анализа.

По данным РСА, соединения кристаллизуются в триклинной сингонии, пространственная группа $P-1$, с параметрами элементарной ячейки $a=7.9158(19) \text{ \AA}$, $b=21.271(4) \text{ \AA}$, $c=26.307(7) \text{ \AA}$, $\alpha=84.803(11)$, $\beta=87.675(12)^\circ$, $\gamma=85.232(10)^\circ$, $V=4393.6(18) \text{ \AA}^3$, $Z=2$ для III. Полученные комплексы характеризуются цепочечным строением. Каждая цепь образована димерами $\text{Ln}_2(\text{TFA})_4$, в них атомы металла связаны четырьмя бидентатными трифторацетатными группами. Между собой димеры связаны бидентатными ионами фтора. Таким образом, кристаллическая структура объединяет два структурных фрагмента, наиболее характерных для координационной химии карбоксилатов и фторидов лантанидов соответственно [1, 2]. Координационное окружение каждого атома металла дополняют до четырехугольной антипризмы три атома кислорода молекул воды. Координационное число металла – 8.

В структуре присутствуют некоординированные анионы и молекулы кислоты. Каждая сольватная частица участвует в образовании трех водородных связей с двумя атомами кислорода молекул воды, входящих в координационное окружение атома металла одной цепи и с атомом кислорода молекулы воды, координированной атомом металла соседней цепи.

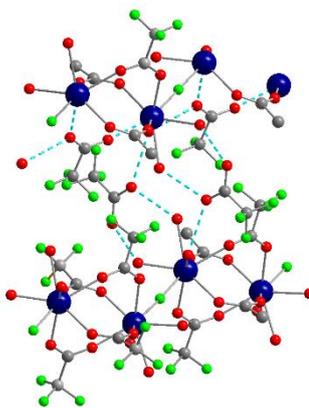


Рис. 1. Кристаллическая структура $[\text{Ln}_2(\mu_2\text{-F})(\eta_2\text{-TFA})_4(\text{H}_2\text{O})_6](\text{TFA})(\text{HTFA})$.

Комплекс тербия $[\text{Tb}_2(\mu_2\text{-F})(\eta_2\text{-TFA})_4(\text{H}_2\text{O})_6](\text{TFA})(\text{HTFA})$ проявляет металл-центрированную люминесценцию при возбуждении УФ-излучением. Спектр возбуждения содержит широкую полосу в области жёсткого ультрафиолета (λ_{max} 250 нм), связанную, по-видимому, с $\pi\text{-}\pi^*$ переходами карбоксилатного лиганда, и существенно более интенсивные полосы, отвечающие f-f переходам иона тербия. В спектре эмиссии присутствуют узкие полосы, отвечающие люминесцентным переходам иона $\text{Tb}^{3+} {}^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_j$, с максимумами при 490 (j=6), 545 (j=5), 589 (j=4), 621 (j=3), а также малоинтенсивные переходы при 648 (j=2), 668 (j=1) и 680 (j=0) нм. Вследствие колебательного тушения, последние три перехода как правило не проявляются в спектрах люминесценции координационных соединений и более характерны для неорганических тербий-содержащих люминофоров. Проявление их в спектре свидетельствует о жёсткости каркаса. Анализ кривой затухания люминесценции тербия показал, что она аппроксимируется моноэкспонентой и характерное время жизни возбужденного состояния (τ_{obs}) Tb^{3+} составило 1.115 мс, что более чем в два раза превосходит τ_{obs} акваиона тербия (442 мкс). Это также свидетельствует о жёсткости координационного окружения тербия. Люминесценция комплекса иттербия $[\text{Yb}_2(\mu_2\text{-F})(\eta_2\text{-TFA})_4(\text{H}_2\text{O})_6](\text{TFA})(\text{HTFA})$ может быть возбуждена только непосредственно через собственный переход Yb^{3+} и проявляется в виде полосы в ИК-диапазоне с максимумом при 980 нм, уширенной вследствие штарковского расщепления.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 19-03-01059 А.

[1] С.Д.Керперт et al. *Australian Journal of Chemistry* 52(1999) 481-498.

[2] Min Luo et al. *Chemistry of Materials* 25(2013) 3147–3153.



НОВЫЕ ВЫСОКОСИММЕТРИЧНЫЕ ФТОРОТРИФТОРАЦЕТАТОМЕТАЛЛАТЫ КАЛИЯ: СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Бузоверов М.Е. *, Глазунова Т.Ю. *, Гончаренко В.Е. *, Терещенко Д.С. *

* *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail agentneopentan@gmail.com*

Изоструктурные фторотрифторацетатокобальтат (II) калия $[K(CF_3COOH)_6][Co_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(THF)_3]$ (**1**) и фторотрифторникелат (II) калия $[K(CF_3COOH)_6][Ni_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(THF)_3]$ (**2**) впервые получены и кристаллографически изучены в данной работе.

В начале XXI века были получены первые представители фторотрифторацетатометаллатов [1]. Основу структуры этого класса соединений составляют планарно расположенные фрагменты $[Me_3(\mu_3-F)]$. Атомы металла дополнительно связаны между собой посредством трех пар трифторацетат-анионов, а их координационное окружение дополняет до октаэдра молекула аксиального лиганда. Для металла обычно характерна степень окисления +2, т.о. вся описанная система имеет заряд -1, который компенсируется однозарядным катионом. Со временем были открыты различные представители этого типа [2]. Соединения были получены для Co, Ni, Zn, в качестве противоионов выступали Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ и NO^+ .

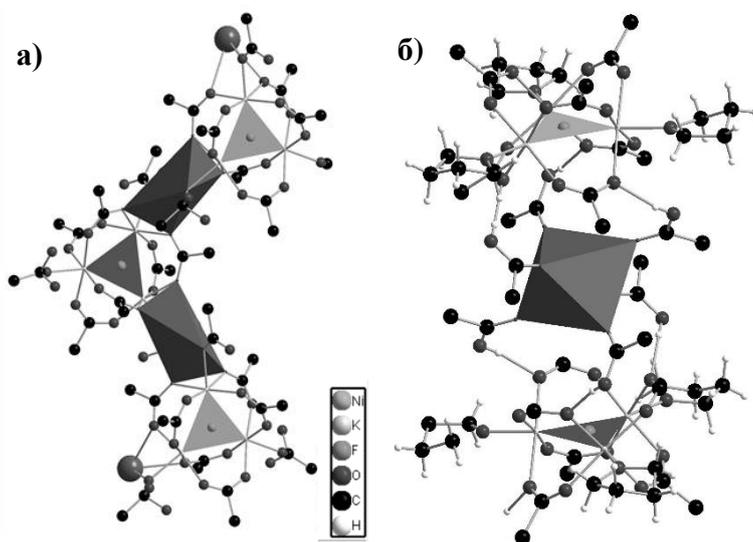
Для синтеза этих соединений к раствору трифторацетата переходного металла в трифторуксусной кислоте прибавляют рассчитанное количество фторида однозарядного катиона и выдерживают реакционную смесь в эксикаторе над фосфорным ангидридом до выпадения кристаллов. Одним из первых по данной методике был получен фторотрифторацетатоникелат (II) калия $K[Ni_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(CF_3COOH)_3]$ (**3**). В нем аксиальные позиции занимают молекулы трифторуксусной кислоты. За счет различного их расположения относительно плоскости атомов металла симметрия соединения низка, оно кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/c$ моноклинной сингонии. Катион K^+ находится в окружении шести атомов O, располагаясь между двумя треугольниками атомов кислорода двух соседних трёхъядерных анионов. Из чередующихся анионов и катионов K^+ образуются зигзагообразные цепи (рис. 1a). [1]

Для высаливания кристаллов **1** к раствору добавляли тетрагидрофуран (ТГФ), который встроился в аксиальные позиции аниона. Позже по аналогичной методике направленно получили кристаллы вещества **2**.

Структуру соединений установили на основании результатов РСА. Вещества кристаллизуется в тригональной сингонии, пространственная группа $R\bar{3}$, для соединения **1** $a=21.7919(7) \text{ \AA}$ $c=24.4987(8) \text{ \AA}$, $V=10075.44(73) \text{ \AA}^3$, $Z=6$, $R-$

фактор 5.58%, для соединения **2** $a=21.6669(9)$ Å $c=24.415(2)$ Å, $V=9926.15(120)$ Å³, $Z=6$, R -фактор 5.62%.

Выделенные соединения **1** и **2** имеют в своем составе фрагмент $[\text{Me}_3(\mu_3\text{-F})(\text{CF}_3\text{COO})_6]^-$. Аксиальные позиции занимают молекулы ТГФ, обладающие большей донорной активностью, чем трифторуксусная кислота. Однако, за счет большего объема аксиального лиганда и отсутствия дополнительных донорных атомов, атом калия не может координироваться лигандами комплексного аниона, как это реализуется в **3**, и реализует свое координационное окружение за счет шести молекул трифторуксусной кислоты, образуя уникальный комплексный почти идеальный октаэдрический катион $[\text{K}(\text{CF}_3\text{COOH})_6]^+$. Такие катионы, связанные системой водородных связей с комплексными анионами, образуют бесконечные прямые цепи, связанные между собой за счет Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий (рис. 1б).



Введение объемного аксиального лиганда для построения комплексного аниона привело к переходу от зигзагообразных цепей из чередующихся катиона и аниона в **I** к прямым в **II**. Это, в свою очередь, отразилось на симметрии соединений. Из-за невозможности реализовать большое количество разупорядочений, сингония повысилась с моноклинной в **3** до тригональной в **1** и **2**.

Рис. 1. Фрагменты структур соединений **2** и **3** с выделением полиэдров К и F.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ, грант 19-03-01059 А.

[1] Терещенко Д.С., Морозов И.В., Болталин А.И., Кемнитц Э., Троянов С.И. *Журнал неорганической химии* 49 (2004) 919-927.

[2] Терещенко Д.С., Морозов И.В., Болталин А.И., Карпова Е.В., Глазунова Т.Ю., Троянов С.И. *Кристаллография* 58(6) (2013) 79-84.



СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИЯДЕРНЫХ ГИДРОКСОТРИФТОРАЦЕТАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Бурлакова М.А.*, Цымбаренко Д.М.*

* *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail ya-botan.12.ru@mail.ru*

В кислых водных растворах ионы РЗЭ существуют в виде аквагидратированных ионов $[Ln(H_2O)]^{3+}$, подвергающихся при повышении pH ступенчатому гидролизу, в ходе которого в растворе образуются гидроксо-комплексы РЗЭ различной архитектуры, в том числе, полиядерные кластеры различного состава [1]. Основным методом стабилизации подобных структур и предотвращения их дальнейшей конденсации является реакция контролируемого гидролиза неорганической соли РЗЭ в присутствии органических лигандов. Кроме того, способность катионов РЗЭ, координированных аминами, вступать в самокаталитические реакции дает возможность получать координационные соединения с дикарбаматными лигандами, при этом сначала происходит образование координационного соединения с исходным амином, который взаимодействует с углекислым газом с образованием соответствующего дикарбамата, координированного атомом РЗЭ [2].

В рамках данной работы в условиях самоконтролируемого гидролиза при взаимодействии трифторацетатов РЗЭ ($Ln = La-Dy$) с раствором диэтилентриамин (deta) на воздухе впервые получены и охарактеризованы методами РСА, РФА, ИК-спектроскопии и элементного анализа полиядерные гидроксокомплексы состава $[Ln_4(deta)_4(OH)_4(tfa)_3(detadcH)_2](Htfa)(H_2O)_n(tfa)_3$ и $[Ln_9(OH)_{12}(tfa)_9(deta)_6(detacH)_2(H_2O)_2](tfa)_4(H_2O)_2$ с диэтилентриамин-N,N'-дикарбамат-анионами ($detadcH^-$), а также координационных полимеров состава $[Ln_4(OH)_4(tfa)_8(H_2O)_4]_{\infty}(H_2O)_n$.

Все полученные соединения содержат четырёхъядерный кубановый остов из атомов РЗЭ, связанных мостиковыми гидроксо-группами (рис.1) [3]. При этом для состава $[Ln_4(deta)_4(OH)_4(tfa)_3(detadcH)_2](Htfa)(H_2O)_n(tfa)_3$ показано существование изолированных четырёхъядерных кластеров, в соединениях состава $[Ln_9(OH)_{12}(tfa)_9(deta)_6(detacH)_2(H_2O)_2](tfa)_4(H_2O)_2$ наблюдается объединение трёх кубановых остовов в кольцо, а в соединениях состава $[Ln_4(OH)_4(tfa)_8(H_2O)_4]_{\infty}(H_2O)_n$ обнаружено связывание отдельных кластеров в полимерные цепи посредством мостиковых трифторацетатных групп.

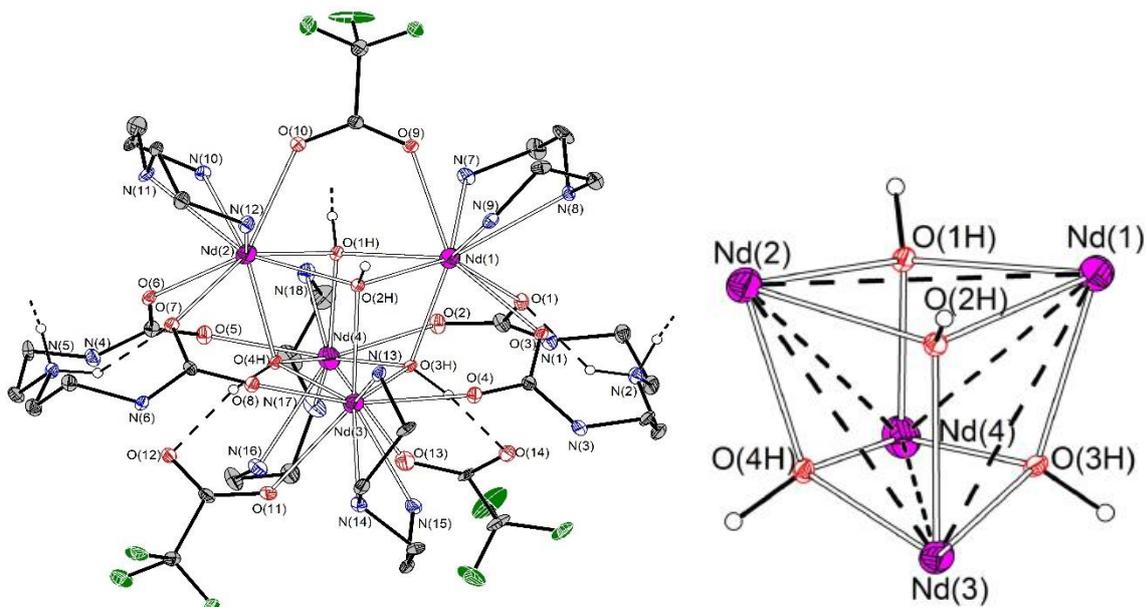


Рис. 1. Структура четырехъядерного комплексного катиона и строение кубанового металл-кислородного остова на примере $[\text{Nd}_4(\text{deta})_4(\text{OH})_4(\text{tfa})_3(\text{detadH})_2]^{3+}$. Атомы водорода для ясности частично не показаны.

Разработана методика синтеза соединений состава $[\text{Ln}_4(\text{deta})_4(\text{OH})_4(\text{tfa})_3(\text{detadH})_2](\text{Htfa})(\text{H}_2\text{O})_n(\text{tfa})_3$ и $[\text{Ln}_9(\text{OH})_{12}(\text{tfa})_9(\text{deta})_6(\text{detadH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{tfa})_4(\text{H}_2\text{O})_2$, а также выделения их порошков из раствора и очистки от образующегося геля.

[1] Xiu-Ying Zheng, Jing Xie, Xiang-Jian Kong, La-Sheng Long, Lan-Sun Zheng. *Coord. Chem. Rev.* 378 (2019) 222-236

[2] Hui Zhang, Li-Ming Yang, Hui Pan, Eric Ganz. *Cryst. Growth Des.* 20, 10 (2020) 6337–6345.

[3] Д.М. Цымбаренко, Д.И. Гребенюк, М.А. Бурлакова, А.С. Шуркина, Коорд. Химия 48, 3 (2022) в печати.



ГАЛОГЕНИДНЫЕ И ПОЛИГАЛОГЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Vi И Sb(III) С ГОМОПИПЕРАЗИНОМ

Быков А.В.^{*}, Шестимерова Т.А.^{*}, Шевельков А.В.^{*}

^{*} Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail bykov.andrey.sw@gmail.com

В последнее время благодаря бурному развитию перовскитной фотовольтаники значительно возрос интерес к гибридным галогенидным комплексам металлов 14 и 15 группы. Помимо светопоглощающих свойств для соединений этого класса были обнаружены перспективные полупроводниковые, нелинейно-оптические и люминесцентные свойства, а также термо- и фотохромизм. [1] Огромное разнообразие анионных подструктур галогенметаллатов достигается, в первую очередь, за счет различных способов соединения октаэдров MX_6 (M – различные металлы, чаще 14-15 группы, X = Cl, Br, I). [2] Однако до сих пор окончательно не установлена взаимосвязь условий синтеза и природы органического катиона со структурой получаемого неорганического аниона.

В данной работе на примере одного катиона исследуется влияние условий синтеза на тип образующихся соединений, а также подробно анализируется функция катиона. Нами было выбрано сильное азотистое основание – гомопиперазин (1,4-диазациклогептан, Hpipe). В структурах йодидов, полийодидов и йодовисмутатов гомопиперазин образует четыре водородные связи с атомом кислорода воды или йодом [3], выступая в качестве темплата. В дополнение к известным полигалогенидам (HpipeH_2)₃I₆·H₂O, (HpipeH_2)₃(H₃O)I₇ и (HpipeH_2)I(I₃) [3], в нашей работе получены два новых: (HpipeH_2)(I₅)I(I₂) и (HpipeH_2)Br₂.

Синтезы целевых иодометаллатов и полийодометаллатов проводили кристаллизацией из растворов HI, варьируя концентрацию и количество добавляемого I₂. В отсутствие йода образуются соединения состава (HpipeH_2)₂[M₂I₁₀]·2H₂O (M = Bi, Sb), содержащие дискретные кластеры-биоктаэдры M₂I₁₀⁴⁻. Соединение сурьмы имеет две полиморфные модификации, одна из которых образуется только при нагревании. Добавление йода позволяет получить изоструктурные соединения (HpipeH_2)₄M₆(I₃)(I₄)·2H₂O (M = Bi, Sb). Их структуры представляют собой слои [(HpipeH_2)₄(I₄)·2H₂O]⁴⁺, образованные водородными связями, между которыми располагаются изолированные анионы M₆³⁻ и I₃⁻. Кроме того, было обнаружено соединение (HpipeH_2)₄[Bi₂I₁₀][BiI₆]₂(I₃)₂·4H₂O, в котором наблюдается сочетание структурных фрагментов Bi₂I₁₀⁴⁻ и BiI₆³⁻ – I₃⁻.

При проведении синтезов в HBr независимо от исходного стехиометрического соотношения для Bi и Sb получено по одному соединению: (HpipeH_2)₂BiBr₆(Br)·H₂O и (HpipeH_2)₃{Sb₂I₉}₂. Кристаллическая структура



$(\text{HpipeH}_2)_2\text{ViBr}_6(\text{Br})\cdot\text{H}_2\text{O}$ представляет собой дискретные октаэдры ViBr_6^{3-} , встроенные в матрицу из катионов, которые связаны друг с другом через водородные связи с Br^- и H_2O . Анионная подструктура $(\text{HpipeH}_2)_3\{\text{Sb}_2\text{I}_9\}_2$ представляет собой цепи $\{\text{Sb}_2\text{I}_9\}^{3-}$, образованные биоктаэдрами $[\text{Sb}_2\text{I}_{10}]$ с общими вершинами и связанные через молекулы гомопиперазина посредством $\text{N-H}\cdots\text{Br}$ контактов.

Во всех представленных в работе соединениях мы проанализировали систему слабых взаимодействий в кристаллических структурах. Водородные связи гомопиперазина $\text{N-H}\cdots\text{X}$ с анионами и $\text{N-H}\cdots\text{O}$ с водой формируют трехмерную сеть слабых взаимодействий. Во всех описываемых соединениях, где $\text{X} = \text{I}$, в структурах можно выделить схожие фрагменты включающие молекулы гомопиперазина, тогда как в трех полученных на данный момент соединениях, где $\text{X} = \text{Br}$, такие фрагменты отличны от иодосодержащих, но сходны между собой. Все это позволяет нам предполагать наличие темплатного эффекта катиона, влияющего на формирование кристаллических структур исследуемых соединений.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-03-00280.

- [1] S.A. Adonin, M.N. Sokolov, V.P. Fedin. *Coordination Chemistry Reviews* 312 (2016) 1–21.
- [2] N. Mercier, N. Louvain, W. Bi. *CrystEngComm* 5 (2009) N 5 720-734.
- [3] T.A. Shestimerova, A.V. Mironov, M.A. Bykov, A.V. Grigorieva, Z. Wei, E.V. Dikarev, A.V. Shevelkov. *Molecules* 25(12) (2020) 2765.



ИОДИДНЫЕ И ПОЛИИОДИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Sb(III) С ГИДРОКСИПИПЕРИДИНАМИ

Васильев А.А.* , Быков А.В.* , Шестимерова Т.А.* , Шевельков А.В.*

* Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail ArsAV2003@yandex.ru

В последнее время все больший интерес вызывает химия галогенидных соединений металлов 14-15 групп с органическими катионами ввиду разнообразия их строения и различных функциональных свойств, таких как поглощение, нелинейно-оптическая активность и люминесценция [1]. Помимо этого, иодантимонаты(III) и иодвисмутаты рассматриваются как замена токсичных и быстро деградирующих соединений Pb(II), применяющихся в перовскитной фотовольтаике. Одним из факторов, влияющих на свойства галогенметаллатов, является природа катиона. Аминоспирты в этом качестве интересны по причине наличия в молекуле двух функциональных групп, способных образовывать водородные связи, одна из которых не увеличивает заряд катиона, что позволяет сформироваться системе слабых взаимодействий. Галогенметаллаты(III) аминоспиртов практически не исследованы, поэтому в данной работе в качестве катионов были выбраны 3- и 4-гидроксипиперидины (3- и 4-Piperidinol).

Для гидроксипиперидинов были получены 4 полииодида: [(3-PiperidinolH)₅I₃]; (3-PiperidinolH)₃I₃; (4-PiperidinolH)₃I₃; (4-PiperidinolH)₂(I₃)₂(I₂)], для которых были установлены структуры, проведен термогравиметрический анализ и записаны КР-спектры. В структурах полииодидов 4-гидроксипиперидинов наблюдаются цепи I₃⁻ и цепи катионов, связанных посредством N-H...O контактов. В случае (3-PiperidinolH)₃I₃ структура состоит из отдельных анионов I₃⁻, связанных с катионом связями O-H...I. Структура (3-PiperidinolH)₅I₃ состоит из сложных одномерно-бесконечных лент. Существенное различие строения соединений 3- и 4-гидроксипиперидина вызвано отличием в расположении функциональных групп катионов, ведущим к принципиально разной системе водородных связей, формирующихся, по-видимому, сначала в растворе, а затем в кристаллических структурах.

Синтез иодантимонатов проводился кристаллизацией из растворов HI, при этом варьировалось соотношение SbI₃ и x-Piperidinol и концентрация кислоты. Для 3-Piperidinol и 4-Piperidinol были получены соединения, отвечающие формуле (x-PiperidinolH)₄Sb₄I₁₆·2H₂O с одинаковыми анионными подструктурами из дискретных [Sb₄I₁₆⁴⁻], состоящих из четырёх октаэдров SbI₆, соединённых между собой общими рёбрами, но различным взаимным расположением анионов, как следствие разной системы водородных связей для двух разных катионов. (3-PiperidinolH)₄Sb₄I₁₆·2H₂O (P-1; a=11.2367(5)Å b=11.3313(6)Å c=13.3484(5)Å α=100.144(2)° β=114.693(1)° γ=90.084(2)° V=1514.69(12)Å³ Z=1; R=4.09%); (4-



PiperidinolH)₄Sb₄I₁₆·2H₂O (P-1(2); a=11.4404(6)Å b=11.6987(6)Å c=23.4846(12)Å α=86.370(2)° β=78.404(2)° γ=88.135(2)° V=3072.17(30)Å³ Z=2 R=3.78%).

Для получения полииодидов, в раствор так же добавлялось стехиометрическое количество I₂. Для 4-гидроксипиперидина был получен полииодид, отвечающий формуле [(4-PiperidinolH)₂(SbI₅)][(4-PiperidinolH)₃H₃O⁺][SbI₅(I₃)](I₃). (P-1; a=8.8870(31)Å b=16.8212(57)Å c=21.9124(74)Å α=108.073(8)° β=92.420(9)° γ=98.138(8)° V=3069.77(183)Å³ Z=2 R= 3.07%) Анионная подструктура состоит из зигзагообразных цепочек [SbI₅²⁻] октаэдров SbI₆, соединенных общими вершинами, дискретных анионов [SbI₅(I₃)³⁻] с октаэдрическим окружением атома сурьмы и отдельных анионов I₃⁻. Для 3-гидроксипиперидина был получен полииодид, отвечающий формуле (3-PiperidinolH)₃Sb₂I₉(I₂), анионная подструктура которого представляет собой дискретные анионы [Sb₂I₉⁻], связанные молекулами I₂ галогенной связью в бесконечные цепи (P2₁/c; a=10.1316(4)Å b=17.9498(6)Å c=22.6298(7)Å β=98.433(2)° V=4070.96(2)Å³ Z=8 R=4.78%). Так же обнаружено соединение, содержащее зигзагообразные цепи [SbI₅²⁻] и дискретные анионы I₃⁻, но пока удалось установить только модель структуры, а также провести термогравиметрический анализ.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-03-00280

[1] S.A. Adonin, M.N. Sokolov, V.P. Fedin. *Coordination Chemistry Reviews* 312 (2016) 1–21.



ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКЗО-ПОЛИЭДРИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В-Ф В ФТОР-ЗАМЕЩЕННЫХ КЛОЗО-БОРАТНЫХ АНИОНАХ

Власова Ю.С.* , Клюкин И.Н.** , Новиков А.С.***

* *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail zenziver61@gmail.com*

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

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

Настоящее теоретическое исследование направлено на изучение особенностей структуры монозамещенных производных клозо-боратных анионов $[B_nH_{n-1}F]^{2-}$ ($n = 6, 10, 12$) и их перфторированных аналогов $[B_nF_n]^{2-}$ ($n = 6, 10, 12$). Для сравнения были также рассчитаны основные дескрипторы связей в BH_nF_{3-n} ($n = 0-2$). Основной фокус данной работы был направлен на исследование феномена экзо-полиэдрической связи В-Ф.

Расчеты выполнены с помощью программного обеспечения ORCA 4.2.1 на уровне теории $\omega B97XD3/6-311++G(d,p)$ [1]. Для исследования экзо-полиэдрической связи В-Ф были использован метод QТAIM [2].

Была выявлена корреляция между длинами экзо-полиэдрических связей В-Ф и размерами кластерного остова. Для монозамещенных производных $[B_nH_{n-1}F]^{2-}$ ($n = 6, 10, 12$) длина связи уменьшается с увеличением размеров кластера, и самое короткое взаимодействие наблюдается для аниона $[B_{12}H_{11}F]^{2-}$. Для перфторированных замещенных анион также характерен данный тренд и $[B_{12}F_{12}]^{2-}$ обладает самым коротким контактом В-Ф. При этом для $[B_nF_n]^{2-}$ ($n = 6, 10, 12$) производных длины связей короче, чем для соответствующих монозамещенных производных. Для молекул общего вида BH_nF_{3-n} ($n = 0-2$) длина связи В-Ф уменьшается с увеличением количества атомов фтора в молекуле. Полученные данные по длинам связей хорошо коррелируют с анализом кратности связи по Вайбергу. Изучение основных дескрипторов электронной плотности с помощью метода QТAIM также показало, что прочность контакта В-Ф увеличивается с увеличением размеров кластера. Для перфторированных анионов также характерен данный тренд. Для молекул общего вида $BH_nF_{3-n}^{2-}$ ($n = 0-2$) наблюдается большее орбитальное взаимодействие чем для моно- и перфторированных производных клозо-боратных анионов.

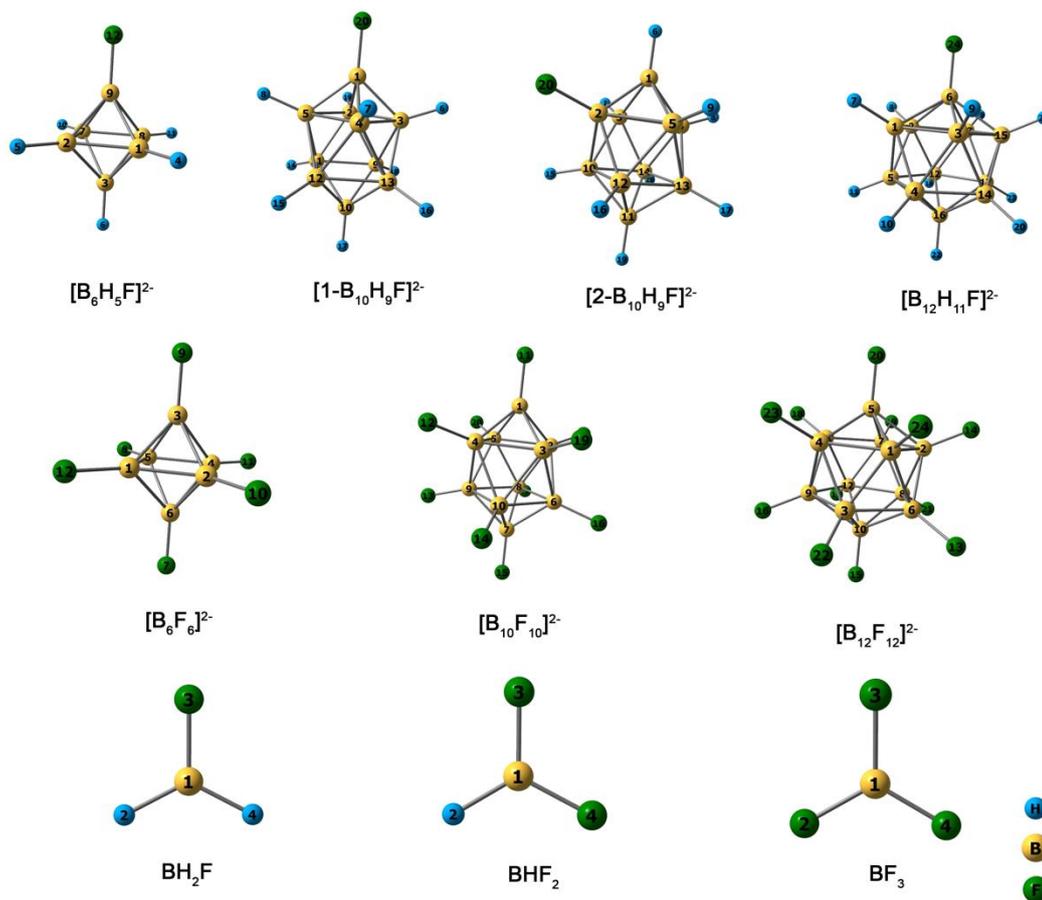


Рис. 1. Оптимизированные клозо-боратные анионы $[B_nH_{n-1}F]^{2-}$ ($n = 6, 10, 12$), ниже $[B_nF_n]^{2-}$ ($n = 6, 10, 12$), в самом низу замещенные молекулы боранов BH_nF_{3-n} ($n = 0-2$).

[1] Hehre, W.J.; Ditchfield, K.; Pople, J.A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257–2261.

[2] Bader R.F.W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Oxford University Press: Oxford. 1990.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 21-13-00450).

НИЗКОРАЗМЕРНЫЙ МАГНЕТИЗМ ОКСИБРОМИДА МОЛИБДЕНА(V)

Воробьева А.А.¹, Болталин А.И.¹, Волкова О.С.², Морозов И.В.¹

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

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

vorobyova.anna9@gmail.com

В настоящее время поиск соединений, демонстрирующих такие явления как сверхпроводимость, экзотический магнетизм, бозе-эйнштейновская конденсация, а также их всестороннее изучение являются одними из ключевых задач химии твердого тела и современной физики конденсированного состояния вещества. Повышенный интерес к таким соединениям объясняется тем, что в магнитных системах с пониженной размерностью могут реализоваться как упорядоченные, так и неупорядоченные, фрустрированные состояния.

Одним из перспективных объектов для изучения является оксидбромид молибдена(V) MoOBr_3 (пр. гр. $R4_2/mnm$), структура которого состоит из цепей октаэдров $[\text{MoBr}_4\text{O}_2]$, соединенных через общие атомы кислорода с образованием лент [1]. Несмотря на то, что MoOBr_3 был впервые синтезирован еще в 1965 г. [2], магнитные свойства данного соединения до настоящего времени оставались неизученными. Кроме того, имеются серьезные сомнения в правильности выбора пространственной группы [1], а синтез однофазного образца MoOBr_3 является нетривиальной задачей.

В настоящей работе был разработан удобный метод синтеза оксидбромид молибдена(V) MoOBr_3 и впервые проведено изучение магнитных свойств этого вещества. Показано, что магнитное поведение соединения отвечает модели спиновой лестницы ($S = 1/2$).

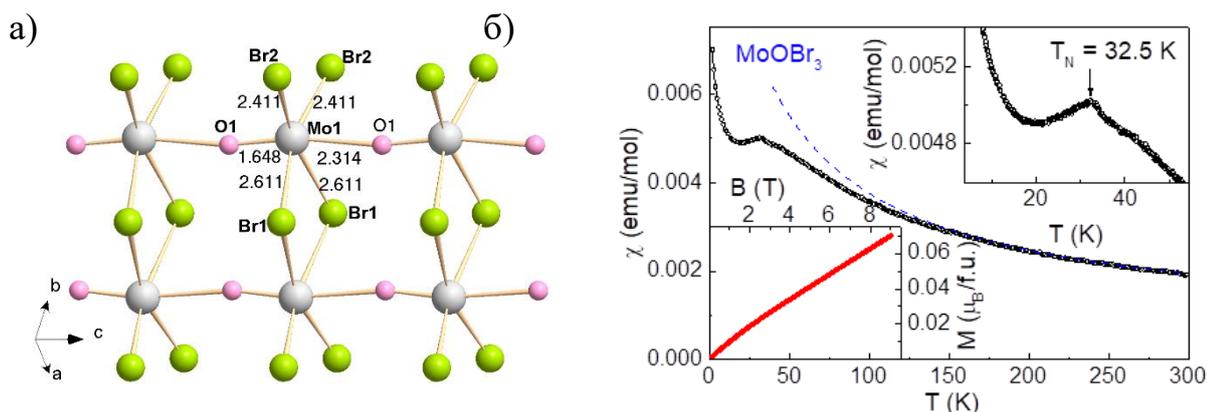


Рис. 5. а) Фрагмент лестницы в структуре MoOBr_3 , указаны длины связей в Å. б) Температурная зависимость магнитной восприимчивости. На вставке красным цветом представлена кривая намагниченности.

Работа выполнена при поддержке гранта НИТУ «МИСиС» № К2-2020-039.

[1] M. G. Drew et. al. *Acta Cryst. B*, 1970, 26 (8), 1161.

[2] R. Colton, *Australian J. of Chem.*, 1965. 18. 4. 447-452.

УПРАВЛЕНИЕ РАЗМЕРНОСТЬЮ β -ДИКЕТОНАТОВ ЛАНТАНИДОВ ИЗМЕНЕНИЕМ ПОЛЯРНОСТИ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ

Гончаренко В.Е.*

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
e-mail victo.goncharenko@gmail.com

Синтезированы и структурно охарактеризованы 6 новых комплексов редкоземельных элементов (преимущественно европия). Соединения были получены посредством кипячения суспензии гидроксида лантанида в растворе лиганда L - β -дикетона различной полярности (Рис. 1.).

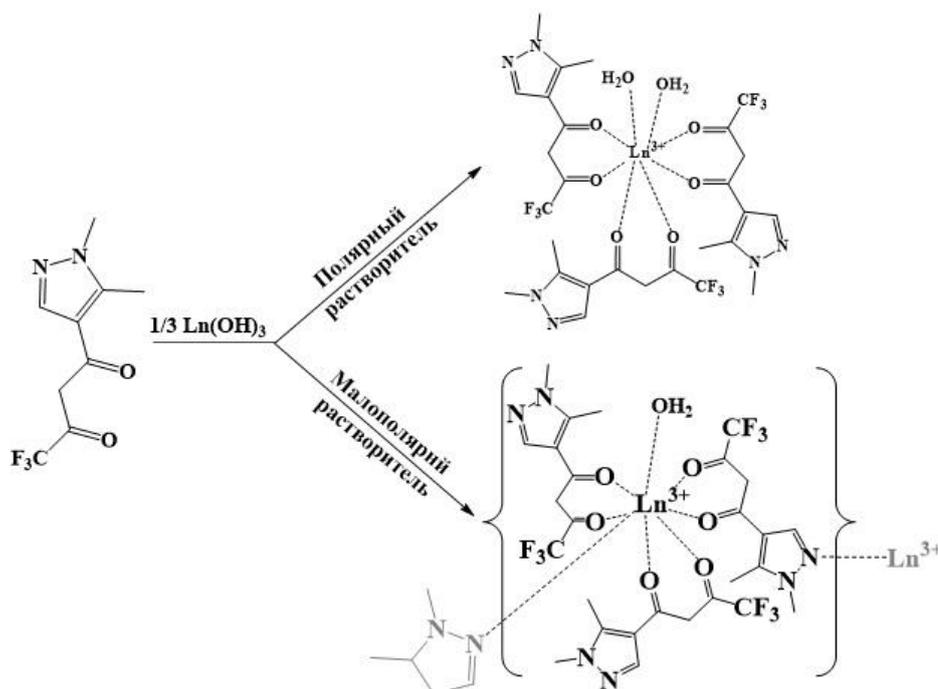


Рис. 1. Схема синтеза комплексов, полученных в работе.

При использовании растворов лиганда в водном этаноле, этилацетате и ацетонитриле кристаллизуются комплексы, имеющие полимерное строение, причем в случае ацетонитрильного раствора структура представляет собой кристаллосольват [1]. Стоит отметить, что при одинаковых условиях ($\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}$ 1:1), образующиеся комплексы тербия и гадолиния неизоструктурны комплексу европия, однако синтез в этилацетате приводит к получению изоструктурному тербию и гадолинию комплекса европия (Табл. 1.).

Использование более полярных реакционных сред (диоксан, ацетон) приводит к образованию неполимерных комплексов – кристаллосольватов. Стоит отметить, что использование водного метанола в качестве растворителя приводит также к неполимерному комплексу, в котором вместо двух молекул воды координационная сфера атома тербия насыщается двумя молекулами метанола, что возможно из-за малого размера молекул растворителя [2]. Стоит добавить, что образующиеся кристаллосольваты ацетона и диоксана также



отличаются взаимным расположением координированных к атому европия молекул воды, что связано с влиянием растворителя.

Таким образом, изменение полярности реакционной среды позволяет регулировать размерность образующегося комплекса (0D, 1D). Полученные координационные соединения обладают характеристической для атомов лантанидов люминесценцией (кроме комплекса гадолиния) при возбуждении светом длиной волны 350 нм.

Табл. 1. Зависимость структуры комплекса лантанида от полярности реакционной среды.

| Растворитель | Индекс полярности | Формула |
|-------------------------------|-------------------|--|
| EtOAc | 4,4 | $[\text{Eu}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})]_n P2_1/n$ |
| EtOH:H ₂ O 4:1 | 5,48 | $[\text{Eu}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})]_n P2_12_12_1$ $[\text{Ln}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})]_n P2_1/n$ (Ln=Gd, Tb) |
| MeCN [1] | 5,8 | $[\text{Eu}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})]_n * 1,2(\text{MeCN})$ |
| Dioxane:H ₂ O 1:1 | 7,5 | $[\text{Eu}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_2] * 1,5(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ |
| Acetone:H ₂ O 1:1 | 7,65 | $[\text{Eu}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_2] * 1(\text{H}_2\text{O}) * 1(\text{C}_3\text{H}_8\text{O})$ |
| | | |
| MeOH:H ₂ O 1:1 [2] | 7,65 | $[\text{Tb}(\text{L})_3(\text{MeOH})_2]$ |

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ [20-33-70208](#).

- [1] I. V. Taidakov, A. N. Lobanov, A. G. Vitukhnovskii, and Z. A. Starikova. *Russ. J. Coord. Chem.*, 39(6), 2013, 437–441.
- [2] I. V. Taydakov, R. I. Avetisov, and N. P. Datskevich. *Russ. J. Coord. Chem.*, 45(12), 2019, 883–888.



НОВЫЕ СМЕШАННОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ФОРМИАТТРИАЗОЛДИКАРБОКСИЛАТЫ САМАРИЯ, ГАДОЛИНИЯ И ТЕРБИЯ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Иванова А.А.*, Белоусов Ю.А.* , Гончаренко В.Е.* , Лунёв А.М.*

* Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail rusitur2@gmail.com

Синтезированы новые комплексы РЗЭ $[NMe_2H_2][Sm_xLn_{1-x}(TDA)(HCOO)]$, (Ln: Gd, Tb) путем взаимодействия $Ln(NO_3)_3$ (Ln = Sm, Gd, Tb) и 1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновой кислоты (H_3TDA) в смеси вода–ДМФ (1 : 1). Были определены оптимальные условия получения монокристаллов $\{(NMe_2H_2)[Sm(TDA)(HCOO)] \cdot nH_2O\}$. Показано, что pH раствора должен составлять 1.5, а оптимальная температура синтеза $160^\circ C$. Для комплекса самария методом РСА определена кристаллическая структура. Данное соединение представляет собой трехмерный каркасный координационный полимер, содержащий молекулы воды и катионы диметиламмония в полостях. Изучены кинетика затухания и спектры эмиссии и возбуждения смешаннометаллических производных $\{[NMe_2H_2][Sm_xLn_{1-x}(TDA)(HCOO)] \cdot 0.5H_2O\}$ (Ln: Gd, Tb). Показано, что при увеличении концентрации гадолиния увеличивается интенсивность люминесценции самария, однако вместе с тем увеличивается полоса фосфоресценции лиганда. В случае тербий-самариевых соединений проявляется эмиссия обоих ионов. Это свидетельствует о полноте процесса передачи энергии с тербия на самарий, то есть о сенсбилизации люминесценции самария тербием.

Были измерены времена жизни для самария и тербия в смешаннометаллических комплексах. Для описания кинетики затухания люминесценции тербия можно применить биэкспоненциальную модель, для самария – триэкспоненциальную модель, в которой третий член включен со знаком минус.

[1] Belousov Yu.A., Goncharenko V.E., Lunev A.M., Sidoruk A.V., Bezzubov S.I., Taydakov I.V. *Russian Journal of Coordination Chemistry* 46 (2020) 1-8

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



КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИТРАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С КАРБАМИДОМ КАК ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ПРОЯВЛЯЮЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ

Караваев И.А.^{*}, Савинкина Е.В.^{*}, Пастухова Ж.Ю.^{*}, Брук Л.Г.^{*}, Давыдова М.Н.^{*}, Бузанов Г.А.^{**}, Григорьев М.С.^{***}

^{*} *МИРЭА-Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова)*
119454, Москва, Россия, e-mail: mister.karavaev@inbox.ru; karavaev@mirea.ru

^{**} *Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН,*
119991, Москва, Россия

^{***} *Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН,*
119071, Москва, Россия

Синтезировано и охарактеризовано 14 комплексных соединений нитратов редкоземельных элементов с карбамидом (Ur). Выбор условий синтеза осуществляли на основе данных о растворимости в системах $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{Ur} - \text{H}_2\text{O}$ [1]. Состав и строение выделенных комплексов были определены на основе элементного анализа, ИК-спектроскопии, РФА, РСА, комплексного термического анализа (термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия). Совокупностью методов анализа было установлено, что все полученные комплексные соединения имеют состав 1:4.

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что комплексы нитрата празеодима и неодима имеют молекулярное строение – $[\text{Ln}(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_3]$, в которых КЧ центрального иона равно 10. Координационный полиэдр можно описать как сильно искаженную пентагональную бипирамиду [2]. Комплексы в ряду Sm-Er, а также Y, Sc имеют ионное строение – $[\text{Ln}(\text{Ur})_4(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$, в которых КЧ центрального иона понижается до 9. Тип полиэдра сложный – переходный между трехшпачной тригональной призмой и искаженной одношпачной квадратной антипризмой. Для тулия и лютеция получены комплексы ионные комплексы - $[\text{Ln}(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$ с КЧ = 8. Во всех исследуемых комплексах молекулы карбамида координированы монодентатно через атом кислорода, а нитрат-ионы – как бидентатно-хелатирующие лиганды.

Методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии изучено их термическое разложение. Показано, что стадией, предшествующей образованию оксида, является стадия образования основного карбоната. Для дальнейшего получения оксидной фазы требуется дополнительное нагревание. Состав конечных продуктов термического разложения был исследован методом РФА.



В настоящей работе было проведено исследование, в рамках которого изучена каталитическая активность координационных соединений нитратов редкоземельных элементов с карбамидом, а также соответствующих им оксидов на примере реакции эпоксидирования соединений с кратными связями. Выяснено, что оксиды работают селективнее комплексных соединений, тем не менее, и те и другие, по предварительным данным, позволяют получить целевой продукт процесса. Для дальнейших заключений необходимо проведение дополнительного исследования.

[1] S. Siekierski, M. Salomon and T. Mioduski (Editors), Solubilities Data Series—Volume 13: Scandium, Yttrium, Lanthanum and Lanthanide Nitrates, Pergamon, London, 1983.

[2] E.V. Savinkina, I.A. Karavaev, M.S. Grigoriev, Polyhedron. 192 (2020) 114875, <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114875>.



ТРЕХМЕРНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПРОПИОНАТОВ МЕДИ И МЕТАЛЛОВ S-БЛОКА: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Кендин М.П.^{*}, Никифоров А.В.^{*}, Цымбаренко Д.М.^{**}

^{*} Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail mr.kendin@mail.ru

^{**} Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail tsymbarenko@gmail.com

В настоящее время в научной литературе большое внимание уделяется координационным соединениям переходных металлов, в частности, карбоксилатам, которые находят широкое применение в качестве функциональных материалов (каталитических, люминесцентных, магнитных и т.д.). В качестве объектов исследования настоящей работы были выбраны гетерометаллические соединения на основе пропионатов меди и металлов s-блока, представляющие интерес благодаря возможности реализации магнитного обмена между катионами меди. Целью работы является установление зависимости состава и структуры гетерометаллических координационных соединений на основе вышеуказанных систем от природы s-катиона.

В рамках работы были синтезированы гетерометаллические соединения общего состава $[\text{M}\text{Cu}_2\text{Prop}_6]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$). Состав и кристаллическая структура полученных веществ были охарактеризованы совокупностью методов ТГА, ИК-спектроскопии, РФА и РСА. Дополнительно было установлено, что замещение s-катиона на ион аммония приводит к образованию соединения $[\text{H}(\text{NH}_4)\text{Cu}_2\text{Prop}_6]$, изотипного $[\text{M}\text{Cu}_2\text{Prop}_6]$.

Согласно данным РСА, все синтезированные соединения $[\text{M}\text{Cu}_2\text{Prop}_6]$ построены из димеров $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$, связанных через протяженные ленты $[\text{M}_2(\text{Prop}\cdots\text{H}\cdots\text{Prop})_2]$ в полимерную структуру, которая, однако, не обладает выраженной пористостью и не подразумевает включение дополнительных молекул растворителя. Установлено, что природа конкретного M-катиона практически не оказывает влияния на общий структурный мотив $[\text{M}\text{Cu}_2\text{Prop}_6]$, за исключением длин координационных и/или водородных связей внутри лент $[\text{M}_2(\text{Prop}\cdots\text{H}\cdots\text{Prop})_2]$. Следует отметить, что общей структурной особенностью всех соединений в данной серии является низкотемпературное сверхструктурное упорядочение мартенситного типа, выражающееся в сдвигах и искажениях структурных единиц и наблюдаемое ниже точки перехода, уникальной для конкретного соединения [1]. Так, согласно данным политермических экспериментов по рентгеновской дифракции на монокристаллах и порошках, все соединения состава $[\text{M}\text{Cu}_2\text{Prop}_6]$ демонстрируют структурное разупорядочение при комнатной температуре, которое исчезает при охлаждении, что, в свою

очередь, приводит к периодическим искажениям каркаса и возникновению сверхструктуры.

Согласно данным магнитных измерений, наблюдаемые фазовые переходы не оказывают влияния на магнитные свойства $[\text{HMCu}_2\text{Prop}_6]$. Первоочередный интерес для дальнейшей работы представляет расширение серии М-Сu карбоксилатов и интерпретация их магнитных свойств.

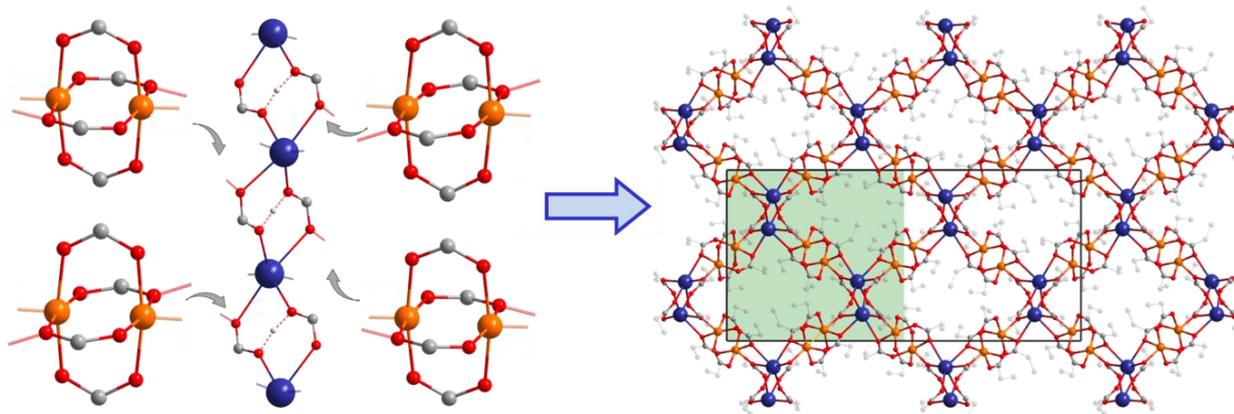


Рис. 1. Кристаллическая структура соединений $[\text{HMCu}_2\text{Prop}_6]$: бесконечные цепи $[\text{M}_2(\text{Prop}\cdots\text{H}\cdots\text{Prop})_2]$ связываются друг с другом через димеры $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$ (слева), образуя трехмерный каркас (справа).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 20-33-70096).

[1] Mikhail Kendin, Artem Nikiforov, Roman Svetogorov, Pavel Degtyarenko, Dmitry Tsymbarenko. *Crystal Growth & Design* Статья в печати (2021) doi: 10.1021/acs.cgd.1c00637.



СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КС ЛАНТАНИДОВ С 2-ТОЗИЛАМИН-(4-АЗИДОМЕТИЛ)БЕНЗИЛИДЕН-БЕНЗОИЛ-ГИДРОЗОНОМ

Кошелев Д.С.*, Мустакимов Р.Э. **, Уточникова В.В. **

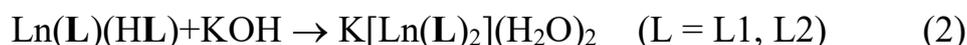
* *Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail dan_kosh@mail.ru*

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

Координационные соединения (КС) лантанидов (Ln) сочетают в себе как особенности люминесценции лантанидов, а именно постоянное положение полос излучения, высокие времена жизни (τ_{obs}), высокие квантовые выходы (QY), так и высокие коэффициенты молярного поглощения органических лигандов (ϵ), что позволяет достичь высокой яркости. КС Yb^{3+} широко известны как эффективные ИК люминофоры, которые попадают во второе окно прозрачности живых тканей и демонстрируют рекордные квантовые выходы (до 2,5% [1]). Применение КС иттербия в качестве ИК биометки требует наличия функциональной группы, при помощи которой можно в мягких условиях провести присоединение к биологически-активному пептиду, а также растворимость в воде и нетоксичность. В качестве основы была выбрана система КС лантанидов с 2-тозиламин-N-бензилиден-бензоил гидрозоном обладающая высокими квантовыми выходами в ИК области (1.4% для Yb^{3+}) и значительным поглощением (до $20000 \text{ (M}\cdot\text{cm)}^{-1}$), а также широким простором для дизайна соединения. Для повышения растворимости в полярных растворителях, в том числе в воде, предлагается ввести галоген-заместитель в бензилиденновый фрагмент лиганда и получить калиевую соль КС, а введение метил-азидного заместителя позволит по реакции азид-алкильного циклоприсоединения катализируемого медью в мягких условиях прикреплять биологически активные пептиды.

Таким образом в данной работе предлагается рассмотреть люминесцентные и фотофизические свойства КС лантанидов с азид-замещённым 2-тозиламин-N-бензилиден-(4-азидометил)бензоил-гидразоном и его бромированным аналогом.

КС лантанидов состава Ln(L)(HL) были получены по гидроксидной методике для обоих лигандов. Калиевые соли состава $\text{K}[\text{Ln(L)}_2](\text{H}_2\text{O})_2$ были получены добавлением стехиометрического количества KOH:



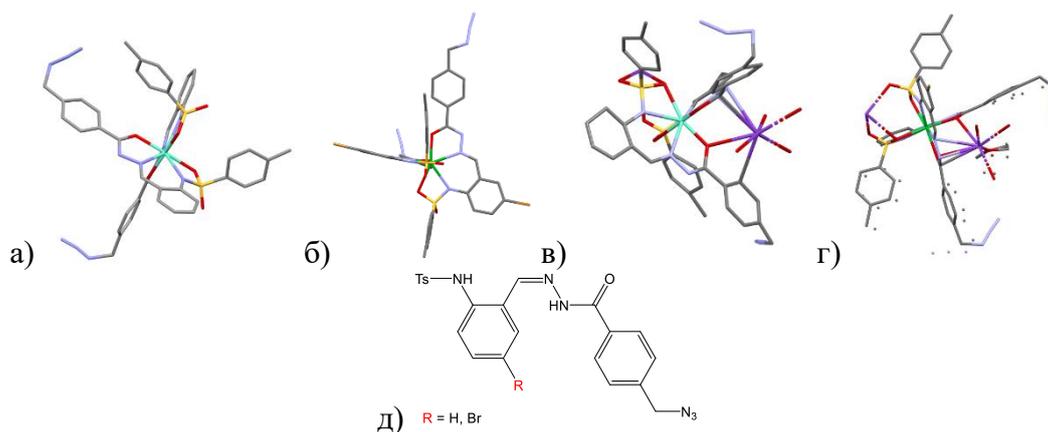
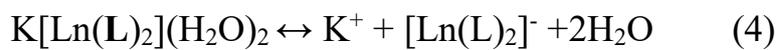
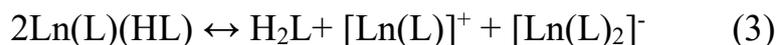


Рис. 1. Структуры а) $Yb(L1)(HL1)$ б) $Yb(L2)(HL2)$, в) $K[Yb(L1)_2]$, г) $K[Yb(L2)_2]$, д) Структурная формула H_2L1 ($R = H$) и H_2L2 ($R = Br$)

Состав полученных соединений был подтвержден совокупностью методов ТГА с масс-спектрометрией выделяющихся газов, MALDI масс-спектрометрией и ИК спектроскопией. Изучение стабильности в растворе ДМСО методом 1H ЯМР спектроскопии показало, что в отличие от $Ln(L)(HL)$, которые диссоциирует на три фрагмента (3), в растворе $K[Ln(L)_2](H_2O)_2$ наблюдается только один фрагмент (4), что позволяет увеличить эффективность сенсбилизации ИК люминесценции Yb^{3+} .



Оказалось, что все полученные КС обладают значительной растворимостью в полярных растворителях, при этом бром-замещённое производное демонстрирует растворимость выше (растворимость $Ln(L)(HL)$, где $L = L1$ до 4,5 г/л, а $L2$ до 21 г/л в ТГФ). Растворимость калиевых солей вырастает еще до 33 г/л для $K[Ln(L1)_2](H_2O)_2$ в ТГФ, к примеру, а у $K[Ln(L2)_2]$ появляется растворимость в воде (до 0.15 г/л).

Сравнение фотофизических характеристик КС в растворе показало, что максимальные ϵ и QY наблюдается у $K[Ln(L)_2](H_2O)_2$ и достигают $45300 (M \cdot cm)^{-1}$ и 1.5% при $L=L1$, и $39000 (M \cdot cm)^{-1}$ и 1.64% для $L=L2$. Это превышает значения ϵ и QY для $Ln(L)(HL)$ на $6000 (M \cdot cm)^{-1}$ и в 1.5 раза, соответственно, что связано с диссоциацией $Ln(L)(HL)$ в растворе. Это подтверждается оценкой внутреннего квантового выхода, которые оказались для всех полученных КС в диапазоне 2.4-2.7%.

Измерение цитотоксичности показало, что соединения $K[Ln(L)_2](H_2O)_2$ ($L=L1, L2$) нетоксичны до концентраций 0.25 мМ и по совокупности данных о ϵ , QY и нетоксичности могут быть рекомендованы для биовизуализации в ИК диапазоне.

- [1] V. V. Utochnikova, A.S. Kalyakina, I.S. Bushmarinov, A.A. Vashchenko, L. Marciniak, A.M. Kaczmarek, R. Van Deun, S. Bräse, N.P. Kuzmina, *J Mater Chem C* 4 (2016) 9848–9855.



ПРОТИВОТУБЕРКУЛЕЗНАЯ И ПРОТИВОРАКОВАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Cu(II) С ПИРОСЛИЗЕВОЙ КИСЛОТОЙ И N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Кошенкова К.А.^{*}, Луценко И.А.^{**}, Кискин М.А.^{**}, Беккер О.Б.^{***},
Еременко И.Л.^{**}

** Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Россия, e-mail ksenia-18.11.99@mail.ru*

*** Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, Москва, Россия*

**** Институт общей генетики им. Н.И. Вавилова РАН,
119333, Москва, Россия*

В современной медицине основной задачей является противостояние вирусным и инфекционным заболеваниям. Проблема туберкулеза остается второй после ВИЧ среди инфекционных заболеваний, терапия которого блокируется благодаря быстрой выработке микобактериями различных видов резистентности: лекарственная устойчивость, множественная лекарственная устойчивость (МЛУ), вич-ассоциированная и другие. Одним из путей решения данной проблемы является создание биологически активных веществ с новым механизмом действия. Возможно, такими молекулами могут стать координационные соединения с эссенциальными (жизненнонеобходимыми) металлами (Cu, Zn, Co, Fe, Mg и др.)

В качестве комплексообразователя была выбрана медь, поскольку является важным микроэлементом для живых организмов, участвует во всех аспектах метаболизма, включая митохондриальное окислительное фосфорилирование, детоксикацию свободных радикалов и метаболизм железа.

Основной органической молекулой выступала 2-фуранкарбоновая кислота, органическое ядро которой является основой ряда антибактериальных препаратов, таких как фуразолидон, фурадонин, хинифурил и др. Чтобы усилить биологическую активность использовались N-донорные лиганды (пиридин (py), 2,2'- и 4,4' бипиридин (bpy), 1,10-фенантролин (phen), некупроин (neocup), 4-фенилпиридин (phpy), 3-аминопиридин (NH₂py)).

Целью данного исследования являлась разработка способов получения координационных соединений меди(II) с N-донорными лигандами, определение их структуры, физико-химических характеристик и биологической активности.



Были получены моноядерные комплексы состава $[\text{Cu}(\text{Fur})_2\text{L}(\text{H}_2\text{O})]$ и $[\text{Cu}(\text{Fur})_2\text{L}]$ ($\text{L} = \text{py}$ (**1**), bpy (**2**), phen (**3**), neocup (**4**), phpy (**5**), $\text{NH}_2\text{-py}$ (**6**)); и биядерные $[\text{Cu}_2(\text{Fur})_4(\text{L})_x]$ ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}$ (**7**), CH_3CN (**8**), py (**9**); $x = 1, 2$) [1,2].

Все комплексы были протестированы на биологическую активность *in vitro* в отношении непатогенного штамма *M. smegmatis*. Наибольшую активность показали комплексы **3** с 1,10-фенантролином $[\text{Cu}(\text{fur})_2(1,10\text{-phen})]$ (2 мкг/диск) и **4** с неукупроином $[\text{Cu}(\text{fur})_2(\text{neocup})\text{H}_2\text{O}]$ (12,5 мкг/диск). Биологическая активность в случае комплекса с фенантролином в несколько раз превышает активность рифампицина (10 мкг/диск) и изониазида (100 мкг/диск) – препараты первого ряда лечения туберкулеза.

Кроме того, для наиболее активного комплекса **3** $[\text{Cu}(\text{fur})_2\text{phen}]$ была измерена противотуберкулезная активность на патогенном штамме H_{37}Rv и противораковая активность на опухолевых клетках яичников. Результаты экспериментов показали высокие значения МИК – 1,48-4,44 $\mu\text{моль/мл}$ и IC_{50} – 3.3 $\mu\text{моль}$, что в 2 раза превышает активность цисплатина (6.2 $\mu\text{моль}$).

Также был проведен анализ транскриптомных профилей штамма *M. smegmatis mc² 155* под давлением $[\text{Cu}(\text{fur})_2(\text{phen})]$, который выявил 185 генов с изменениями по уровню экспрессии транскрипции, 84 дифференциальных гена с пониженной регуляцией и 101 дифференциальных генов с повышенной регуляцией.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (20-13-00061).

[1] И. А. Луценко, Д. С. Ямбулатов, М. А. Кискин и др. *Координационная химия* 46(12) (2020) 715-722.

[2] И. А. Луценко, М. А. Кискин, К. А. Кошенкова и др. *Известия Академии наук. Серия химическая* 3 (2021) 463-467.



БИЯДЕРНЫЕ АЦИЛПИРАЗОЛОНАТЫ ЛАНТАНИДОВ [Ln₂(Q_nQ)₃] (Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy; n=3, 5)

Логинов И.В., Белоусов Ю.А., Кискин М.А., Гончаренко В.Е.

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail: loginov.ivan.victorovich@yandex.ru*

Соединения редкоземельных элементов в наше время приобретают все большую важность в связи с расширением возможностей их практического применения. Комплексы лантанидов с органическими лигандами используют в качестве катализаторов, сенсоров, при создании люминесцентных слоев OLED, что связано с уникальными спектральными свойствами ионов Ln³⁺. Однако неорганические соединения РЗЭ не обладают достаточно хорошей люминесценцией. Гораздо лучше это свойство проявляется у органических комплексов лантанидов, где органическая молекула выступает в роли «антенны».

Для эффективной сенсбилизации люминесценции лиганд должен отвечать нескольким требованиям, в числе которых высокое поглощение (за счёт сопряженной ароматической структуры) и прочность связывания лантанида (за счёт хелат-эффекта и использования для координации донорных атомов кислорода). Указанным требованиям отвечают 4-ацил-пиразол-5-оны, гетероциклические аналоги дикетонов. Эти соединения обладают рядом преимуществ: большие возможности модификации лиганда за счет присоединения заместителей к гетероциклу, хорошая растворимость в лигандах и комплексов в большинстве растворителей, упрощающая синтез и выращивание монокристаллов. 4-ацил-5-пиразолонаты РЗЭ считаются хорошо изученной группой комплексов, повышенный интерес к которой вызван поиском высокоэффективных люминофоров.

Большой интерес для химии координационных соединений лантанидов представляет влияние расстояний металл-металл в структуре, на люминесцентные свойства вещества. Для детального изучения этого фактора важно синтезировать комплексы с возможностью варьирования расстояния между центральными атомами, например, с помощью изменения длины мостикового лиганда.

В данной работе синтез проводили реакцией гидроксида лантанида с H₂Q_nQ, где HQ – 3-метил-1-фенил-4-ацилпиразол-5оны, связанные между собой (CH₂)_n цепью, позволяющей варьировать длину лиганда. Синтезированы комплексы [Ln₂(Q_nQ)₃] (Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy; n = 3, 5) Полученные комплексы охарактеризованы методами РСА, ИК, ДТА. Изучены спектры их фотолюминесценции

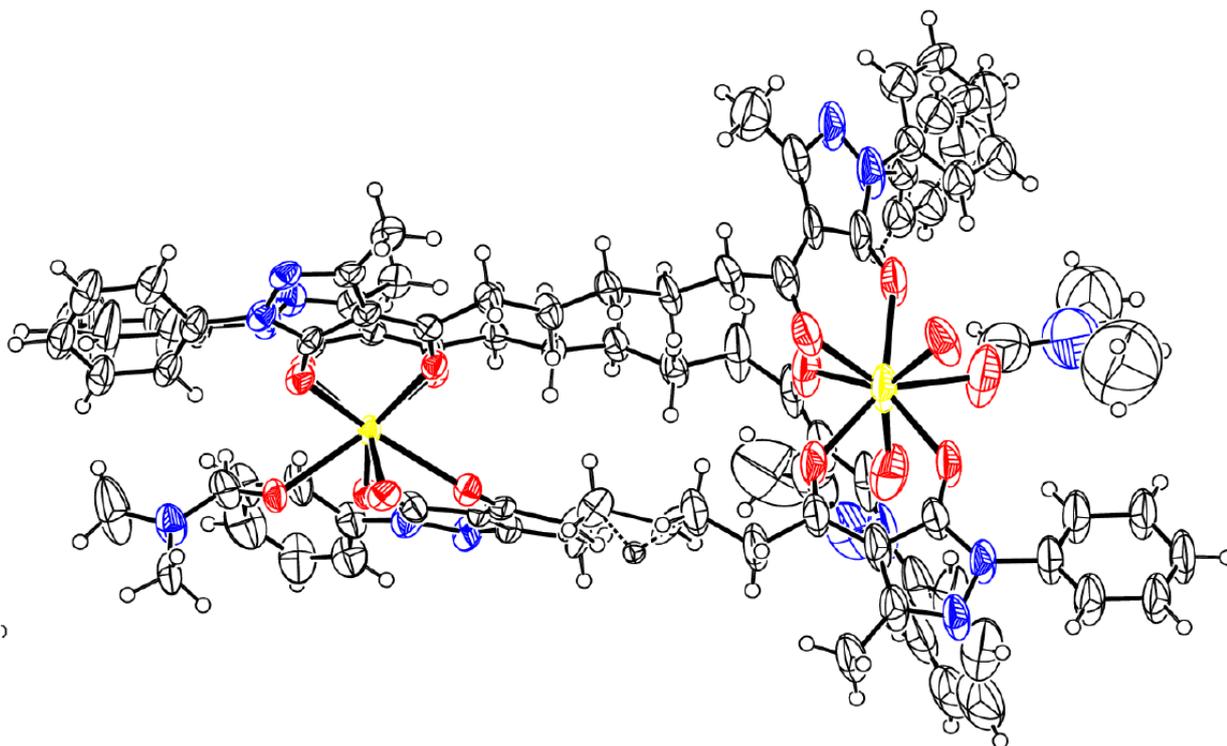


Рис. 1. Строение комплекса $[Dy_2(Q_nQ)_3(DMF)_2(H_2O)_2]$ по данным РСА

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант №19-03-00263



НОВЫЙ ТРОЙНОЙ ФОСФИД $\text{Sr}_5\text{Pt}_{12}\text{P}_9$ С КЛАТРАТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ

Маханёва А.Ю.*, Захарова Е.Ю.***, Нестеренко С.Н.* , Лысенко К.А.* , Кузнецов А.Н.**,**

* *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail nastya.makhaneva@mail.ru*

** *Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова,
119991, Москва, Россия*

Методом высокотемпературного ампульного синтеза из простых веществ с использованием свинца в качестве флюса при температуре 1050°C были получены кристаллы нового тройного фосфида стронция-платины $\text{Sr}_5\text{Pt}_{12}\text{P}_9$. Кристаллы отделяли от флюса с помощью центрифугирования при температуре 550°C. Без применения металлического флюса, то есть прямым синтезом из простых веществ, данное соединение получить не удается.

Полученные кристаллы представляют собой тонкие пластинки, которые были исследованы на сканирующем электронном микроскопе JSM JEOL 6490 LV и по данным локального рентгеноспектрального анализа имеют следующий состав: $\text{Sr}_{5.0(1)}\text{Pt}_{13.7(2)}\text{P}_{9.2(2)}$. Для полученных в системе Sr-Pt-P кристаллов также был проведен рентгеноструктурный анализ (дифрактометр Bruker d8 quest, излучение MoK_α), который показывает, что соединение $\text{Sr}_5\text{Pt}_{12}\text{P}_9$ кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. гр. $P2_1/m$, $a = 6.1472(3) \text{ \AA}$, $b = 25.1713(13) \text{ \AA}$, $c = 6.4635(3) \text{ \AA}$, $\beta = 99.604(2)^\circ$, $V = 968.10(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $R_1 = 0.0367$, $wR_2 = 0.0849$).

Проведенный анализ литературных данных показывает, что обнаруженное нами соединение не имеет аналогов в системах R-M-Pn ($R = \text{Ca, Sr, Ba, Eu}$; $M = \text{Ni, Pd, Pt}$; $\text{Pn} = \text{P, As}$), причем ни одно из известных соединений не похоже на полученный фосфид стронция-платины ни по стехиометрии, ни по мотиву структуры. Таким образом, соединение $\text{Sr}_5\text{Pt}_{12}\text{P}_9$ является первым представителем нового структурного типа.

Структуру нового тройного фосфида можно рассматривать как каркас из атомов платины и фосфора, в полостях которого находятся атомы стронция, но нагляднее структура соединения $\text{Sr}_5\text{Pt}_{12}\text{P}_9$ описывается с помощью условных полиэдров: четырех- и пятивершинников из атомов платины, в центре которых находятся атомы фосфора Pt_4P и Pt_5P (Рис. 1). Условно в структуре можно выделить два типа слоев, направленных вдоль плоскости ac . Первый из них (на рисунках полиэдры выделены розовым цветом) образован тремя разными полиэдрами - четырехвершинниками Pt_4P , которые представляют собой искаженные тетраэдры. Между фрагментами этих полиэдров в слое можно выделить каналы, направленные вдоль оси a , которые занимают атомы стронция Sr1. Второй слой (на рисунках полиэдры выделены синим цветом) образован

двумя видами полиэдров: четырехвершинниками PPt_4 и пятивершинниками PPt_5 . Пятивершинники представляют собой сильно искаженные тригональные бипирамиды, а в четырехвершинниках центрирующий атом сильно смещен в сторону одной из граней. На стыке двух слоев образуется ещё один тип каналов, в которых располагаются атомы стронция Sr2 и Sr3.

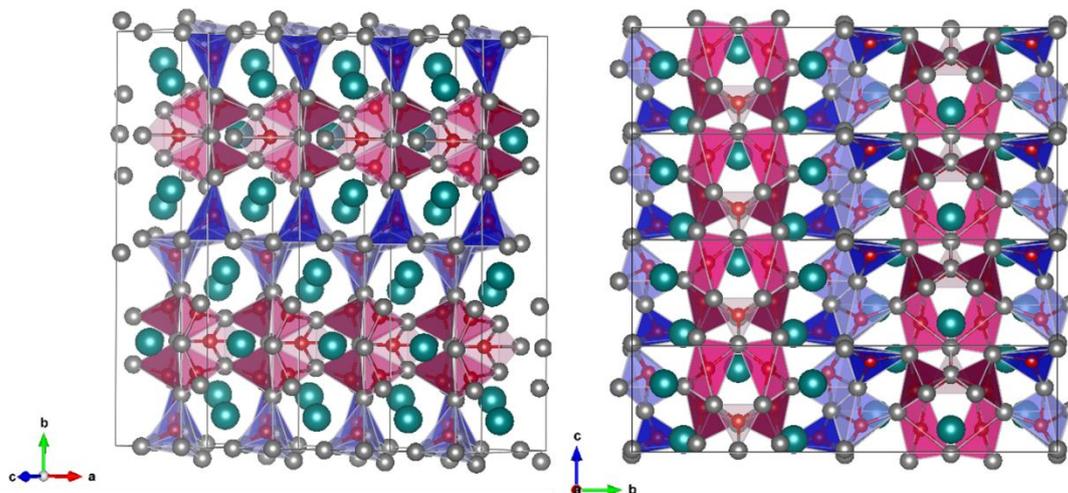


Рис. 1. Атомы стронция Sr2 и Sr3 в каналах между двумя видами слоев (слева), атомы стронция Sr1, расположенные в каналах в слое из полиэдров фосфора, обозначенных розовым цветом (справа). Атомы стронция показаны зеленым цветом, платины – серым, фосфора – красным.

Помимо наличия каналов в нескольких направлениях в новом тройном фосфиде практически все расстояния Sr-Pt существенно больше, чем таковые в бинарных соединениях Sr_xPt_y . Все это свидетельствует о том, что структура соединения $Sr_5Pt_{12}P_9$ относится к клатратоподобным, то есть схожа со структурой клатратов, которые также можно встретить среди тройных фосфидов. Например, к клатратам относят соединения $SrNi_2P_4$ и $BaNi_2P_4$ [1].

В данной работе также было охарактеризовано электронное строение полученного фосфида и химическая связь в нем. Квантовохимические расчеты зонной структуры периодических кристаллов проводились на уровне теории функционала плотности (DFT) с использованием метода псевдопотенциалов (PAW).

Работа выполнена при поддержке РФФИ и Немецкого научно-исследовательского общества (грант 21-53-12015 ННИО_a).

[1] J.-A. Dolyniuk, J. Wang, K. Lee, K. Kovnir. Chem. Mater. 27 (2015) 4476 – 4484.



НОВЫЕ ХАЛЬКОГЕНИТ-ХАЛЬКОГЕНАТЫ И ИХ СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ

Муртазоев А.Ф.^{*}, Бердоносков П.С.^{**} Долгих В.А.^{**}

^{*} Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail: alisher@inorg.chem.msu.ru

^{**} Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия

Халькогениды металлов представляют собой на сегодняшний день обширный класс неорганических соединений, характеризующихся разнообразием кристаллических структур, специфические особенности которых в значительной степени обусловлены стереохимическим эффектом неподелённой электронной пары халькогена (IV), благодаря которому в этих фазах велика вероятность возникновения нелинейно оптических, низкоразмерных магнитных, термоэлектрических и пьезоэлектрических свойств.

В последнее семилетие были синтезированы представители нового семейства халькогенид-халькогенатов $Ln_2M(TeO_3)_2(SO_4)_2$ (где $Ln = Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$; $M = Co, Cu, Zn$) [1, 2] и $Ln_2(Te_2O_5)(SO_4)_2$ (где $Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb$) [3], в котором очевидны некоторые пробелы, а имеющийся по этим фазам структурный материал недостаточен для обобщающих кристаллохимических заключений. В этой связи возникает задача расширения ряда халькогенид-халькогенатов и изучения их кристаллохимических и функциональных свойств.

Состав первого из упомянутых подсемейств дает основание предполагать наличие никельсодержащего аналога, а координационное окружение теллура в нём соответствующего селенитного аналога. В свою очередь, для второго семейства соединений можно предположить наличие селенатного аналога. Опираясь на изложенные постулаты, мы провели поиск соединений следующих составов $Ln_2Ni(ChO_3)_2(SO_4)_2$ (где $Ln = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Dy, Er, Tm, Yb$; $Ch = Se, Te$) и $Ln_2(Te_2O_5)(SeO_4)_2$ (где $Ln = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$).

Соединения состава $Ln_2Ni(TeO_3)_2(SO_4)_2$ (где $Ln = Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$) удалось получить гидротермальным методом из шихты состава $NiSO_4 \cdot 7H_2O : 2TeO_2 : Ln_2O_3$ с добавлением 1М H_2SO_4 и дистиллированной воды. Синтез проводили в автоклавах объемом 25мл. с тефлоновыми вкладышами при температуре 220°C, степень заполнения автоклава составляла примерно 16%. Формирование искоемых соединений во всех случаях сопровождалось выделением примеси TeO_2 и не идентифицированной фазы. Рассчитанные параметры элементарных ячеек диспрозий и гольмий содержащих фаз приведены в (табл. 1.).



Соединения состава $Ln_2(Te_2O_5)(SeO_4)_2$ (где $Ln = La, Pr$) удалось получить гидротермальным методом из шихты состава $TeO_2 : 2LnCl_3 \cdot 6H_2O$ с добавлением 2М H_2SeO_4 и дистиллированной воды, при температуре 220°C и со степенью заполнения примерно 20%. По данным рентгенофазового анализа оба образца являются однофазными, их рентгенограммы могут быть проиндексированы с параметрами элементарных ячеек, приводимых в (табл. 1.).

Табл. 1. Параметры ячейки полученных образцов.

| Состав | Пр. гр. | a, Å | b, Å | c, Å | α | β | γ |
|---------------------------|-------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|
| $Dy_2Ni(TeO_3)_2(SO_4)_2$ | <i>P-1</i> | 5.2525(3) | 7.7576(5) | 8.0319(4) | 64.419(4) | 72.572(3) | 86.012(4) |
| $Ho_2Ni(TeO_3)_2(SO_4)_2$ | <i>P-1</i> | 5.2601(3) | 7.7658(6) | 8.0370(6) | 64.416(5) | 72.624(5) | 86.065(5) |
| $La_2(Te_2O_5)(SeO_4)_2$ | <i>P2₁/c</i> | 9.7514(5) | 7.2195(5) | 8.4478(5) | 90 | 105.857(2) | 90 |
| $Pr_2(Te_2O_5)(SeO_4)_2$ | <i>P2₁/c</i> | 9.686(2) | 7.235(1) | 8.497(2) | 90 | 104.40(1) | 90 |

Попытка введения в структуру типа $Ln_2Ni(ChO_3)_2(SO_4)_2$ селенит аниона вместо теллурит аниона оказалась безуспешной и привела к образованию различных селенитов и гидроселенитов соответствующих редкоземельных элементов. Результаты серии экспериментов с целью получения $Ln_2(Te_2O_5)(SeO_4)_2$ (где $Ln=Eu-Er$) привели к выводу о том, что в указанных условиях образуется неизвестная фаза, содержащая редкоземельный элемент.

С целью получения однофазных и монокристаллических образцов пригодных для структурного анализа на сегодняшний момент производится варьирование исходных компонентов и изменение методики синтеза.

[1] Jian Lin, Kariem Diefenbach, Mark A. Silver, Naresh S. Dalal, Thomas E. Albrecht-Schmitt. *Cryst. Growth Des.* 15, 9, (2015) 4606–4615.

[2] Jian Lin, Ping Chai, Kariem Diefenbach, Michael Shatruk, Thomas E. Albrecht-Schmitt. *Chem. Mater.* 26, 6, (2014) 2187–2194.

[3] Jian Lin, Kariem Diefenbach, Naoki Kikugawa, Ryan E. Baumbach, Thomas E. Albrecht-Schmitt. *Inorg. Chem.* 53 (2014) 8555–8564.

НОВЫЕ СЕЛЕНАТЫ МЕДИ (II): СИНТЕЗ, СТРУКТУРА

Пашков Г. А.*, Бердоносков П. С.*

*Химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail grigorii.pashkov@chemistry.msu.ru

Природные минералы линарит $\text{PbCuSO}_4(\text{OH})_2$ и хлоротионит $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$ известны как низкоразмерные магнетики – вещества, содержащие фрустрированные спиновые цепочки, образованные атомами меди в конфигурации $3d^9$. Такие вещества проявляют любопытные физические эффекты и могут оказаться полезными, например, в качестве материалов для носителей информации и направленного теплопереноса. Поскольку магнитная подсистема весьма чувствительна к межатомным расстояниям и углам связей, представляют интерес селеновые аналоги данных минералов [1–3].

Гидротермальным путём синтезированы и методом рентгеновской дифракции охарактеризованы неизвестные ранее $\text{PbCuSeO}_4(\text{OH})_2$, $\text{M}_2\text{CuSeO}_4\text{Cl}_2$, $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$.

Соединение $\text{PbCuSeO}_4(\text{OH})_2$ является структурным аналогом линарита $\text{PbCuSO}_4(\text{OH})_2$. В структуре обоих веществ можно выделить зигзагообразные цепи плакеток CuO_4 (Рис. 6) связанных общими кислородными ребрами, параметры которых, существенные для магнетиков, немного различаются (Табл. 2).

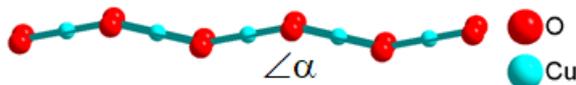


Рис. 6. Цепи плакеток CuO_4 , вытянутые вдоль оси a или c .

Табл. 2. Параметры цепочек CuO_4 .

| | $\text{PbCuSO}_4(\text{OH})_2$ | $\text{PbCuSeO}_4(\text{OH})_2$ |
|--|--------------------------------|---------------------------------|
| $d_{\text{Cu}-\text{Cu}}$ в цепях, Å | 2,825 | 2,873(1) |
| $d_{\text{Cu}-\text{Cu}}$ между цепей, Å | 4,700 | 4,748(2) |
| $\angle \alpha, ^\circ$ | 156,06 | 159,3(3) |

Соединение $\text{K}_2\text{CuSeO}_4\text{Cl}_2$ изоструктурно хлоротиониту $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$, в то время как в случае $\text{Rb}_2\text{CuSeO}_4\text{Cl}_2$ произошло понижение симметрии (с ромбической до моноклинной), что отразилось на параметрах цепочек, составленных из расположенных зигзагообразно плакеток CuO_2Cl_2 (Рис. 7, Табл. 3).

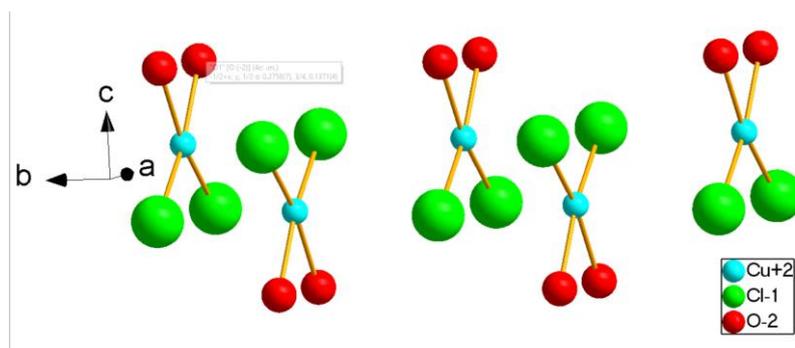


Рис. 7. Цепи CuO_2Cl_2 , вытянутые вдоль оси b .

Табл. 3. Параметры цепочек CuO_2Cl_2 .

| | $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$ | $\text{K}_2\text{CuSeO}_4\text{Cl}_2$ | $\text{Rb}_2\text{CuSeO}_4\text{Cl}_2$ |
|--|--------------------------------------|---------------------------------------|--|
| $d_{\text{Cu}-\text{Cu}}$ в цепях, Å | 3,78 | 3,80 | 3,87; 3,93 |
| $d_{\text{Cu}-\text{Cu}}$ между цепей, Å | 6,72 | 6,80 | 7,01; 8,07 |
| $\angle\alpha$, ° | 106,84 | 107,13 | 111,41; 112,22 |

В настоящее время проводятся измерения магнитных характеристик синтезированных кристаллов на Кафедре низких температур и сверхпроводимости Физического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова и интерпретация полученных данных. За эту работу авторы выражают благодарность к.ф.-м.н., доценту Маркиной М. М.

Литература:

1. Inosov D.S. Quantum magnetism in minerals // *Adv. Phys.* 2018. Vol. 67, № 3. P. 149–252.
2. Soldatov T.A. et al. Spin gap in the quasi-one-dimensional $S=1/2$ antiferromagnet $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$ // *Phys. Rev. B. American Physical Society*, 2018. Vol. 98, № 14. P. 144440.
3. Hälg M. et al. Quantum spin chains with frustration due to Dzyaloshinskii-Moriya interactions // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2014. Vol. 90, № 17. P. 1–10.

ПЯТИЯДЕРНЫЕ ГАЛОГЕНАЦЕТАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ И РЗЭ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Пушихина О.С., Карпова Е.В.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail pushikhina_chem@mail.ru

Полиядерные гетерометаллические комплексы представляют особый интерес в отношении изучения природы обменных взаимодействий между ионами переходных и редкоземельных элементов, связанных между собой мостиковыми лигандами. В данной работе проведены синтез и характеристика новых изоструктурных пятиядерных гетерометаллических комплексов, имеющих формулу $\text{Cu}_3\text{M}_2(\text{L})_{12}(\text{H}_2\text{O})_8$, где $\text{M} = \text{Nd}, \text{Er}$ и $\text{L} = \text{CH}_2\text{ClCOO}^-$, CHF_2COO^- . Карбоксилаты с подобным металлическим остовом Cu_3M_2 ранее изучались в ряде работ [1-3].

Соединения были получены методами растворной химии. Кристаллическая структура была установлена методом РСА монокристалла (табл. 1). Комплекс представляет собой centrosymmetric цепочечные молекулярные фрагменты (рис. 1), в которых медь имеет различные полиэдры. Концевые атомы меди находятся в классической квадратно-пирамидальной координации, а центральный атом меди – в плоско-квадратной. Между каждой парой ионов меди расположено по иону РЗЭ. Каждый атом РЗЭ соединен с терминальным ионом меди четырьмя мостиковыми карбоксилат-лигандами, образуя «фонарик». Каждый «фонарик» связан с центральным ионом меди через один карбоксилатный мостик. Еще два карбоксилатных лиганда координированы центральным ионом меди до завершения плоско-квадратного полиэдра. В квадратно-пирамидальных полиэдрах меди в апикальном положении находятся молекулы воды. Координационная сфера ионов РЗЭ также дополнена тремя молекулами воды до КЧ = 8.

Табл. 1. Кристаллографические параметры фазы $\text{Cu}_3\text{Er}_2(\text{CHF}_2\text{COO})_{12}(\text{H}_2\text{O})_8$.

| Пр.гр. | $a, \text{Å}$ | $b, \text{Å}$ | $c, \text{Å}$ | $\beta, ^\circ$ | Z | $R, \%$ |
|-----------|---------------|---------------|---------------|-----------------|-----|---------|
| $P 2_1/c$ | 10.2339(5) | 17.2025(8) | 15.6227(8) | 97.281(4) | 4 | 6,26 |

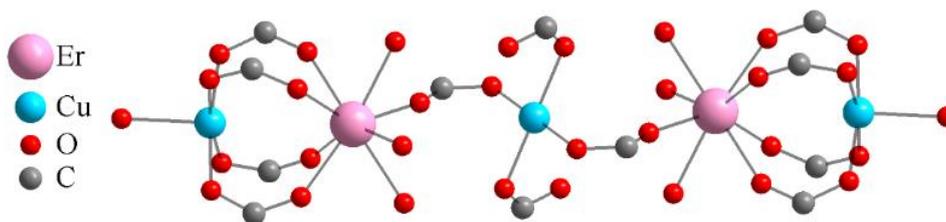


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры соединения $\text{Cu}_3\text{Er}_2(\text{CHF}_2\text{COO})_{12}(\text{H}_2\text{O})_8$. Атомы водорода и дифторметильные группы скрыты.



Формирование предшественников молекулярной формы в растворе изучалось с помощью метода ESI-MS в режиме регистрации положительных и отрицательных ионов. Температурные зависимости магнитной восприимчивости измерялись в постоянном магнитном поле в диапазоне температур 2 – 300 К. Анализ термического поведения показал, что основная потеря массы происходит до 310 °С (66,5%).

Характеризация с помощью дифракционных методов, а также анализ термической устойчивости полученного вещества проведены в центре коллективного пользования МГУ имени М.В. Ломоносова. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-01059 А).

[1] Xiao-Ming Chen, Ming-Liang Tong, Yu-Luan Wu Yu-Ji Luo. *Dalton Transactions* (1996) 2181-2182.

[2] Cun-Gen Zhang, Deyue Yan, Yilin Ma, Fengyue Yang. *Journal of Coordination Chemistry* 51 (2000) 261-269.

[3] V. K. Voronkova, R. T. Galeev, S. Shova, G. Novitchi, C. I. Turta, A. Caneschi, D. Gatteschi, J. Lipkowski, Yu. A. Simonov. *Applied Magnetic Resonance* 25 (2003) 227-247.



РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПИВАЛАТОВ РЗЭ С ТРИЭТАНОЛАМИНОМ

Сабитова И.А.*, Николаева А.А.*, Цымбаренко Д.М.*

* *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail i_sabitova@yahoo.com*

В настоящее время активно развивается химия редкоземельных элементов (РЗЭ), координационные соединения которых находят широкое применение в оптике и электронике, а также в качестве сверхпроводящих и люминесцентных материалов. Разнолигандные комплексы РЗЭ с аминоспиртами привлекают внимание своими физическими и химическими свойствами, разнообразием структур.

В рамках данной работы на воздухе несколькими способами синтезированы разнолигандные комплексы пивалатов (Piv⁻, соли пивалево́й, 2,2-диметилпропановой кислоты) РЗЭ с триэтаноламином (TeaH₃). Состав и строение полученных веществ подтверждены методами РСА, РФА, ТГА и ИК-спектроскопией. Полученные соединения устойчивы на воздухе.

Первый способ синтеза включает в себя две стадии. Сначала по уже известной методике получают трис-пивалаты лантанидов [Ln(Piv)₃]_∞ через промежуточный сольват пивалатов [Ln₂(Piv)₆(HPiv)₆] [1]. Затем в ходе реакции трис-пивалатов с триэтаноламином в ацетонитриле и дальнейшем упаривании образуются монокристаллы и мелкокристаллический порошок. По данным РСА полученных кристаллов было установлено образование изоструктурных комплексов [Ln₂(Piv)₄(TeaH₂)₂] (Ln = Gd, Dy), в которых триэтаноламин выступает в качестве хелатно-мостикового анионного лиганда. По данным РФА установлено, что в образовавшихся порошках для ряда РЗЭ (Gd, Tb, Dy, Er) содержатся рассматриваемые комплексы.

При реакции сольватов пивалатов РЗЭ с триэтаноламином в пиридине получены монокристаллы и мелкокристаллический порошок. По данным РСА была установлена структура [Gd₂(Piv)₄(TeaH₂)₂]·2Py, в которой триэтаноламин также выступает в качестве хелатно-мостикового анионного лиганда. Однако наличие в структуре пиридина приводит к образованию новых водородных связей и изменению расположения пивалатных лигандов в координационной сфере Gd, по сравнению с [Gd₂(Piv)₄(TeaH₂)₂]. По данной реакции для Er был получен чистый порошкообразный [Er₂(Piv)₄(TeaH₂)₂].

При взаимодействии карбоната Dy с пивалево́й кислотой и триэтанолamina в ацетонитриле был получен кристаллический порошок. По данным РФА в образце присутствует комплекс [Dy₂(Piv)₄(TeaH₂)₂].

Интересно, что полученные комплексы являются алкоголятами, которые в большинстве случаев не устойчивы на воздухе. Однако из-за наличия



хелатирующего эффекта данные соединения устойчивы к гидролизу и могут храниться на воздухе.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №20-33-70096).

[1] D. Tsymbarenko, I. Martynova, D. Grebenyuk, V. Shegolev, N. Kuzmina. *Journal of Solid State Chemistry* 258 (2018) 876-884



НОВЫЙ ТРИФТОРАЦЕТАТ МЕДИ

Стещенко Д.А.*, Глазунова Т.Ю.***, Терещенко Д.С.*, Лермонтова Э.Х.**

* *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия; e-mail dmitrii.steshenko@chemistry.msu.ru*

** *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, 119991; Москва, Россия*

Структурные особенности трифторацетатных комплексов меди обусловлены двумя основными факторами. Во-первых, d^9 конфигурация иона Cu^{2+} обуславливает проявление эффета Ян-Тейлера, во-вторых, за счет влияния трифторметильной группы донорные свойства карбоксилат-аниона в меньшей степени оказывают влияние на формирование структуры [1].

Как и в случае других карбоксилатов среди трифторацетатных комплексов меди наиболее распространенным структурным элементом является дидерный комплекс "китайский фонарик", содержащий структурный мотив $[\text{Cu}(\text{TFA})_2(\text{L})]_2$ ($\text{TFA}^- - \text{CF}_3\text{COO}^-$). При этом в случае избытка донорного растворителя для трифторацетатных комплексов возможно формирование моноядерных комплексов $\text{Cu}(\text{TFA})_2\text{L}_4$, а при отсутствии донорного растворителя координационное окружение каждого атома меди дополняют до квадратнопризматического атомы кислорода бидентатных групп соседнего дидерного фрагмента $[\text{Cu}(\text{TFA})_2]_2$, формируя структуру из бесконечных протяженных лент [1].

В данной работе нами синтезирован и охарактеризован методом РСА дигидрат трифторацетата меди $\text{Cu}(\text{TFA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, являющийся первым примером карбоксилата меди, характеризующегося цепочечным строением. Параметры элементарной ячейки $\text{Cu}(\text{TFA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: $a = 6.4465(11) \text{ \AA}$, $b = 10.8385(17) \text{ \AA}$, $c = 13.4665(20) \text{ \AA}$, $\beta = 90.602(6)^\circ$, $V = 940.86(26) \text{ \AA}^3$.

Соединение $\text{Cu}(\text{TFA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ было получено случайно совместной перекристаллизацией тетрагидрата трифторацетата меди и акридина из 99% трифторуксусной кислоты с последующим добавлением в реакционную смесь 50 мкл 49% плавиковой кислоты.

Координационное окружение каждого атома меди представляет собой вытянутый октаэдр, построенный из атомов кислорода анионов трифторуксусной кислоты и молекул воды, два наиболее длинных расстояния ($\text{Cu}(2)-\text{O}(5)$) равны $2.3820(3) \text{ \AA}$, четыре наиболее коротких расстояния близки между собой и составляют $1.9656(2) \text{ \AA}$ для $\text{Cu}(2)-\text{O}(2)$ и $1.9648(3) \text{ \AA}$ для $\text{Cu}(2)-\text{O}(4)$, соответственно. Все трифторацетат анионы и координированные молекулы воды являются бидентатно-мостиковыми, связывая атомы меди в бесконечные цепи (рис.1), расположенные в структуре вдоль оси a . Расстояние между атомами меди в цепи составляет $3.2233(5) \text{ \AA}$.

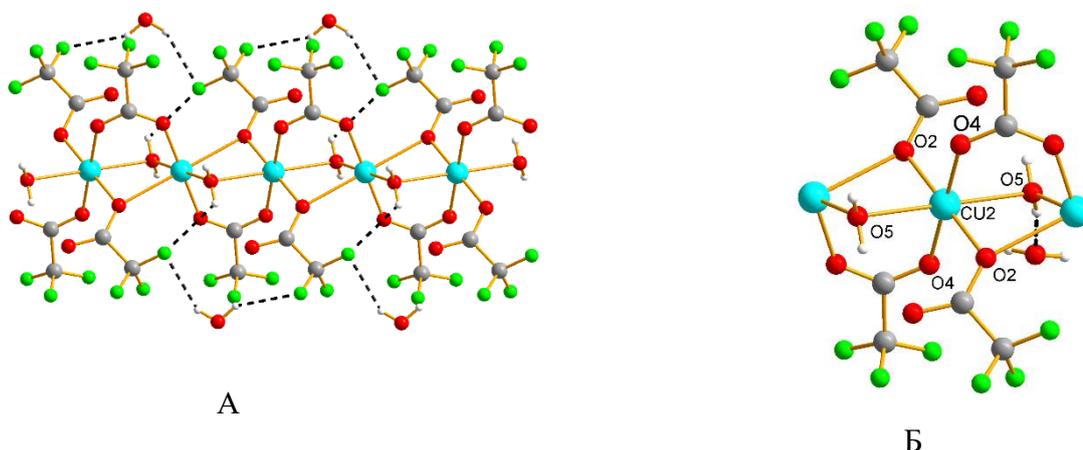


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры $\text{Cu}(\text{TFA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. **А)** Цепь, расположенная вдоль оси a . **Б)** Координационное окружение атома Cu .

Между собой цепи связаны в структуре через сольватные молекулы воды водородными связями $\text{F} \cdots \text{H}$ (2.3152(2) Å) и $\text{O} \cdots \text{H}$ (2.4414 (4) Å) (рис. 2).

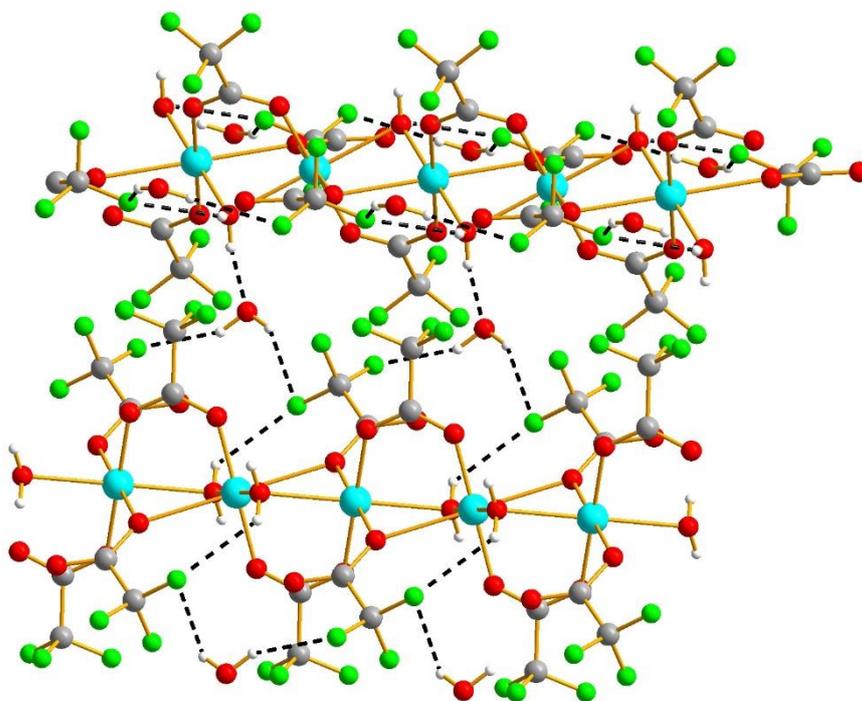


Рис. 2. Две цепи в кристаллической структуре $\text{Cu}(\text{TFA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, соединенные водородными связями (пунктирные).

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ, грант №19-03-01059 А.

[1] И. В. Морозов, Е. В. Карпова, Т. Ю. Глазунова, А. И. Болталин, М. А. Захаров, Д. С. Терещенко, А. А. Федорова, С. И. Троянов // Коорд. химия, 2016, Т. 42, № 10, С. 609.

НОВЫЙ ТРИФТОРАЦЕТАТНЫЙ КОМПЛЕКС МЕДИ С АКРИДИНОМ

Хлопкина Е.В.*, Терещенко Д.С.*, Гончаренко В.Е.*

* *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail l.khlopkina@gmail.com*

Структурно охарактеризован новый трифторацетатный комплекс меди, полученный в результате взаимодействия тетрагидрата трифторацетата меди с акридином в среде метанола. Соединение представляет собой устойчивые на воздухе кристаллы темно-зеленого цвета.

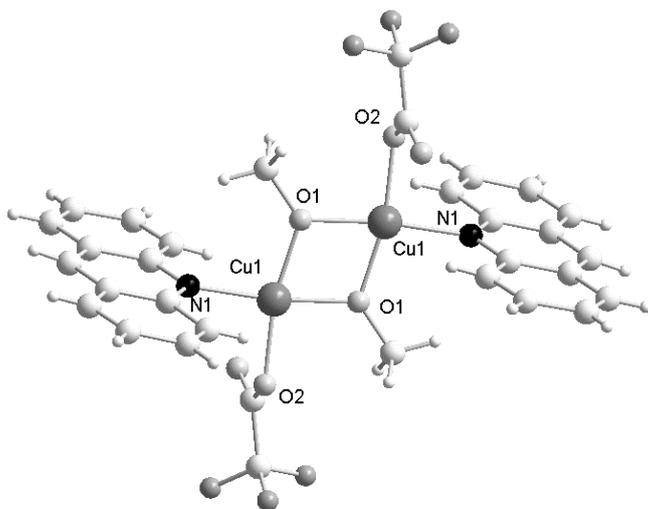


Рис. 1. Строение комплекса $[\text{Cu}_2(\text{TFA})_2(\text{MeO})_2(\text{Acr})_2]$

Соединение кристаллизуется в триклинной сингонии в пространственной группе $P-1$ с параметрами элементарной ячейки $a = 8.0986(7) \text{ \AA}$, $b = 9.5025(8) \text{ \AA}$, $c = 10.9531(8) \text{ \AA}$. Структура образована молекулярными димерными фрагментами состава $[\text{Cu}_2(\text{TFA})_2(\text{MeO})_2(\text{Acr})_2]$ (рис.1). Атомы меди находятся в искаженном квадратном окружении атомов кислорода двух мостиковых метокси-групп, монодентатных трифторацетатных групп и атомов азота молекул акридина. Расстояние $\text{Cu}\dots\text{Cu}$ составляет $3.0203(5) \text{ \AA}$, что значительно больше суммы металлических радиусов меди (2.56 \AA) [1].

Ароматические системы соседних молекул расположены в параллельных плоскостях, что способствует возникновению стэкинг-эффекта и, как следствие, стабилизации кристаллической структуры. Расстояние между плоскостями конденсированных систем соседних молекул составляет $3.332(5) \text{ \AA}$. Особенность образования данного соединения заключается в депротонировании молекул метанола в слабоосновной среде, вызванным, по всей видимости, энергетическим выигрышем при формировании биядерного фрагмента $[\text{Cu}(\text{MeO})_2\text{Cu}]$.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ, грант № 19-03-01059А.

[1] Н.Я. Турова. Неорганическая химия в таблицах. М. 1997.



НОВЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ НИТРАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Чистяков Г.Д.¹, Воробьева А.А.¹, Гончаренко В.Е.¹, Лысенко К.А.¹,
Морозов И.В.¹

¹ Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия,
chistyakov.gd2002@gmail.com

Нитратные комплексы переходных металлов благодаря разнообразию способов координации нитратной группы характеризуются весьма разнообразным составом и строением. Среди них особое место занимают нитратные комплексы, в которых атомы металла связаны мостиковыми нитратными группами с образованием протяженных структур различной размерности: цепей, лент, слоев и трехмерных каркасов. Благодаря своему необычному строению такие протяженные нитратные комплексы представляют особый интерес с точки зрения неорганической кристаллохимии, кроме того, они могут являться перспективными объектами физики низких температур. В настоящей работе представлены результаты исследования в области синтеза и кристаллического строения 4 новых нитратометаллатов с протяженной структурой.

Синтез нитратных комплексов d- и f-элементов проводили путем растворения смеси нитрата органического катиона и гидрата нитрата металла в предварительно полученной безводной HNO_3 и выдерживания реакционной смеси в течение двух-трех недель в вакуумированном эксикаторе над P_2O_5 . В ряде случаев гигроскопичные вещества, полученные в эксикаторе, подвергали перекристаллизации в запаянной ампуле в присутствии безводной HNO_3 и N_2O_4 .

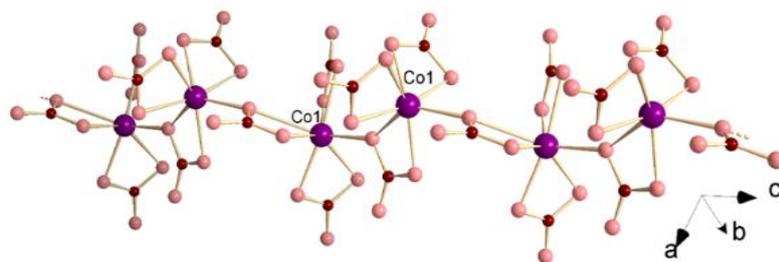
Так, впервые был получен комплекс состава $(\text{NO}_2\text{-VzIm})[\text{Co}(\text{NO}_3)_3]$ (**1**), где $\text{NO}_2\text{-VzIm}$ – катион 6-нитробензимидазолия. Согласно данным РСА **1** имеет протяженную цепочечную структуру, состоящую из катионов $(\text{NO}_2\text{-VzIm})^+$ и анионов состава $[-\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{-O-N(O)-O-}]_n^{n-}$ (рис. 1.а). Атом кобальта координирует 4 моно- и бидентатных NO_3 -групп с образованием полиэдра, который можно описать как искаженную тригональную одношапочную призму (к.ч. 7). Упаковка в параллельные слои катионов $(\text{NO}_2\text{-VzIm})^+$ обусловлена взаимодействием π -систем ароматических колец (стекинг-эффектом). Бесконечные цепи из анионов $\text{Co}(\text{NO}_3)_3^-$ имеют сходство с цепями в структуре $\text{Ag}[\text{Co}(\text{NO}_3)_3]$ [1].

В аналогичной системе был синтезирован ранее неизвестный тринитратоманганат пиридиния $\text{PyH}[\text{Mn}(\text{NO}_3)_3]$ (**2**), кристаллическая структура которого состоит из слоев $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_3]^-$ (рис. 1.б), параллельных плоскости (yOz) , и катионов пиридиния, размещающихся между слоями и образующих колонки в направлении оси b . Слои $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_3]^-$ состоят из чередующихся атомов Mn двух кристаллографически независимых типов, связанных мостиковыми нитратными группами в ажурную гексагональную сетку. Интересно отметить, что в другом тринитратоманганате – $\text{NO}[\text{Mn}(\text{NO}_3)_3]$, – также присутствуют слои $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_3]^-$, однако в отличие от **2** они представляют собой тетрагональную сетку.

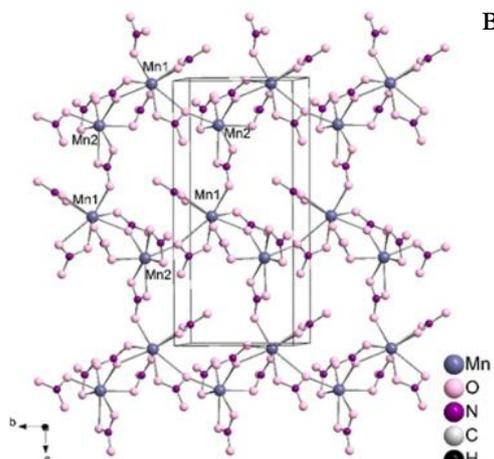
В ряде случаев кристаллизация была сильно затруднена или приводила к образованию солей нитрозония, что, по-видимому, связано с кристаллохимическими проблемами взаимной упаковки катионов и анионов. Так, было получено новое соединение $\text{NO}[\text{Mn}_6(\text{NO}_3)_{13}]$ (**3**), в котором атомы марганца связаны мостиковыми нитратными группами в трёхмерный анионный каркас $[\text{Mn}_6(\text{NO}_3)_{13}]^-$ (рис. 1.в), а катионы нитрозония располагаются в полостях этого каркаса. Так как стехиометрический состав **3** приближается к составу безводной соли $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ [2], то в этих структурах можно выделить схожие структурные элементы.

При выдерживании в эксикаторе азотнокислого раствора нитрата гадолиния с катионом пиридиния образовался вязкий раствор, который впоследствии перекристаллизовывали в запаянной ампуле в присутствии HNO_3 и N_2O_4 . В результате образовались кристаллы $(\text{NO})_3[\text{Gd}_2(\text{NO}_3)_9]$ (**4**), изоструктурные полученному ранее производному лантана $(\text{NO})_3[\text{La}_2(\text{NO}_3)_9]$. Атомы гадолиния объединяются мостиковыми нитратными группами с образованием трехмерного каркаса. При этом каждый атом гадолиния координирует 6 нитратных бидентатных групп, с образованием искаженного икосаэдрического координационного полиэдра ($\text{КЧ}(\text{Gd}^{3+})=12$).

а)



б)



в)

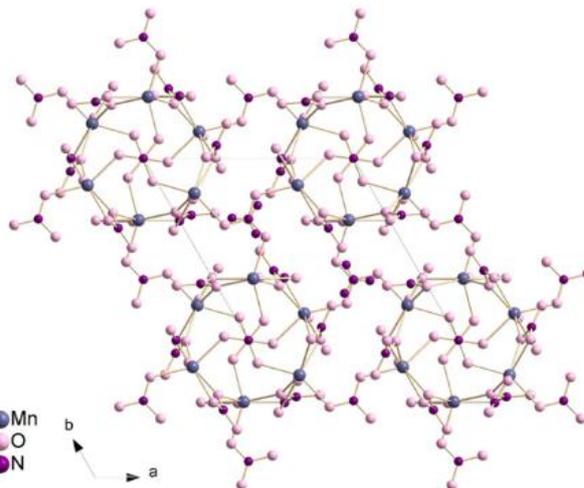


Рис. 8. а) Фрагмент цепи $[\text{Co}(\text{NO}_3)_3]^-$ в структуре **1**; б) строение слоя $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_3]^-$ в структуре **2**, в) трёхмерный анионный каркас $[\text{Mn}_6(\text{NO}_3)_{13}]^-$ в структуре **3**.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ, грант №19-03-01059 А.

[1] I.V. Morozov et al. *Crystallogr. Reports*, 2008, V. 53, 2, pp. 237–245.

[2] G. A. Tikhomirov et al. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2002. 628, pp. 269-273



ИЗУЧЕНИЕ НОВОГО СЕМЕЙСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ АНИОННЫХ КАРКАСОВ

Шаульская М.Д.*, Гребенюк Д.И.* , Цымбаренко Д.М.*

* *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail mariia.shaulskaia@chemistry.msu.ru*

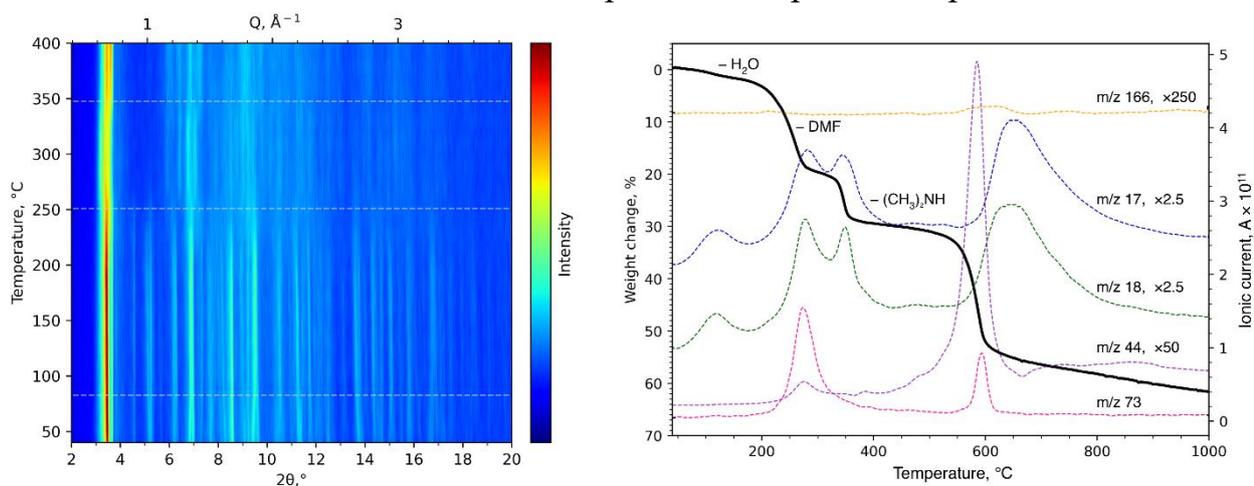
Появление металл-органических каркасов (Metal-Organic Frameworks, MOFs) как нового класса материалов вызвало резонанс в химическом обществе, интерес исследователей к гибридным полимерам не угасает уже на протяжении более 20 лет. Такое пристальное внимание связано с широким спектром возможных применений, который главным образом следует из пористой структуры. MOF – очень гибкий в инженерном плане материал, и при правильном подборе прекурсоров и условий синтеза становится возможным сочетание пористости с адсорбционными, электронными, магнитными свойствами.

Например, создание MOFs на основе редкоземельных элементов, обладающих уникальным электронным строением, приводит к материалам с возможностью применения в качестве температурных датчиков, детекторов ионов, молекул, излучателей белого света, катализаторов, биовизуализаторов.

Ранее мы исследовали систему карбоксилатов церия - четырехъядерного гидроксокарбоксилата церия (III) $\text{Ce}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2$ (piv^- — 2,2-диметилпропаноат, пивалат), шестиядерного оксокарбоксилата церия (IV) $\text{Ce}_6\text{O}_8(\text{piv})_8(\text{deta})_4$ (deta — диэтиленetriамин) - и терефталевой кислоты H_2bdc в сольвотермальных условиях, с использованием DMF (диметилформамид) как растворителя. Установлено, что в широком диапазоне условий синтеза основным продуктом является ранее описанный в литературе каркас $\text{Ce}_5(\text{bdc})_{7.5}(\text{DMF})_4$. Однако при наличии катионов $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$, образованных в результате гидролиза DMF или протонирования преднамеренно добавленного $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, образуется анионный каркас $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_2[\text{Ce}_2(\text{bdc})_4(\text{DMF})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ce-MOF). Таким образом, получение нового соединения обусловлено темплатным эффектом катионов $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$, контроль над которым позволил установить воспроизводимый путь синтеза нового MOF для большинства лантанидов (La-No). Такой необычный для химии каркасов подход открывает перспективу создания множества новых анионных MOF.

Важным фактором, влияющим на потенциал использования конкретного MOF, является его термическая устойчивость. Было изучено термическое поведение Ce-MOF с помощью *in situ* порошковой рентгеновской дифракции, термогравиметрического анализа с масс-спектрометрией отходящих газов и методом полного рентгеновского рассеяния с анализом функции парного распределения (PDF, pair distribution function). Совокупность полученных данных позволяет выделить несколько этапов удаления молекул-гостей из пор, отследить структурные перестройки, отметить сохранение основного структурного мотива до как минимум 500°C (рис.1).

Рис. 1. Слева – *in situ* порошковая рентгенограмма Ce-MOF при



нагревании в капилляре, запаянном в вакууме, справа - кривая ТГА Ce-MOF в аргоне с ионными токами ионов в выделяющемся газе с соответствующими значениями m/z .

Площадь поверхности Ce-MOF изучали методом капиллярной конденсации азота. Установлено, что при неизменном количественном и фазовом составе образцов Ce-MOF, существует зависимость площади поверхности от прекурсора, использованного при синтезе образца ($\text{Ce}_2(\text{ac})_6(\text{H}_2\text{O})_3$, $\text{Ce}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2$ или $\text{Ce}_6\text{O}_8(\text{piv})_8(\text{deta})_4$). Максимальное зарегистрированное значение составляет 222 $\text{m}^2/\text{г}$ для Ce-MOF, синтезированного из $\text{Ce}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2$, что является третьим по величине значением среди всех исследованных каркасов Ce(III) с дикарбоксилатными линкерами.

На данный момент начато изучение люминесцентных свойств нового типа каркасов на основе различных смесей лантанидов и их потенциальное применение в качестве датчиков, излучателей - исследована зависимость спектра люминесценции от наличия молекул-гостей в порах исследуемого MOF. В рамках дальнейшей работы планируется продолжение изучения функциональных свойств нового семейства MOF для всего ряда лантанидов.

ИНФОРМАЦИЯ О СПОНСОРАХ



СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

www.spectro-systems.ru

Сухие герметичные перчаточные боксы СПЕКС ГБ

- основа любой современной химической, физической лаборатории или производства.

Они собрали в своей конструкции последние достижения фундаментальной науки и инженерной мысли.

В несколько раз дешевле европейских аналогов, они существенно превосходят их по качеству и стоимости обслуживания.

Современная элементная база, сенсорная панель управления системами откачки, автоматический запуск и регенерация позволяют автоматизировать процесс работы с боксом по заданной программе.

Инновационное собственное производство компании позволяет изготавливать их в любых типоразмерах, с различными конфигурациями шлюзов, соединять между собой, интегрировать вакуумные камеры, напылительные установки, пневматические системы, оптическое и электронное оборудование.

Базовые типоразмеры (мм) боксов СПЕКС ГБ и систем очистки СПЕКС ГБСО:

1. Одна сторона (две стороны) 2 перчатки
2. Одна сторона (две стороны) 3 перчатки
3. Одна сторона (две стороны) 4 перчатки
4. Одинарная система газоочистки
5. Двойная система газоочистки

- ~ 1200*760*900
- ~ 1500*760*900
- ~ 1900*760*900
- ~ 600*800*850
- ~ 600*900*850



Рабочие характеристики:

| | |
|--|--|
| Блок питания | - 220 В (АС), 50 Гц |
| Предельная мощность | - 3000 Вт |
| Рабочий газ | - N ₂ , Ar, He, инертные газы |
| Управляющий газ | - сжатый воздух или инертный газ |
| Регенерационный газ | - смесь рабочего газа с водородом |
| Содержание воды и кислорода при стандартных условиях (20°C, 1 атм) | - не более 1 ppm |
| Вакуумирование шлюза | - до 100 Па |
| Датчик содержания воды | MITCHELL |
| Датчик содержания кислорода | GNL-B5 |



Реализованные проекты



АО "Спектроскопические системы"
119071, г.Москва, Ленинский проспект, д 31
тел/факс: +7 (495) 926-38-48
info@spectro-systems.ru
www.spectro-systems.ru



ООО «СокТрейд Ко»
Офис: Москва, ул. Орджоникидзе 11,
стр. 3
Адрес для корреспонденции:
119071, г. Москва, а/я 22
Тел.+7(495) 604-44-44
Факс: +7(495) 234-47-66
info@soctrade.com, soctrade@mail.ru
www.soctrade.com

Уважаемые коллеги!

Компания SocTrade является одним из крупных поставщиков лабораторного и диагностического оборудования на территории России и стран СНГ. Мы работаем на российском рынке с 1986 года и являемся эксклюзивными представителями более 30 лидирующих мировых поставщиков лабораторного оборудования.

Миссия нашей компании – гибко, оперативно и эффективно решать проблемы и задачи наших клиентов, устанавливая долгосрочные взаимовыгодные отношения.

Мы предоставляем полный спектр услуг:

- консультации по выбору типа оборудования, подбору комплектации и т.п.,
- поставка оборудования и расходных материалов,
- запуск оборудования в эксплуатацию,
- техническая поддержка, сервис, гарантийное и послегарантийное обслуживание,
- постановка методик, помощь в решении проблем поверки, аттестации и валидации оборудования.

Наши возможности, опыт и квалификация сотрудников позволяют решать практически любые задачи, связанные с оснащением лабораторий контроля качества и научно-исследовательских центров высокотехнологичными надежными приборами, которые наилучшим образом подходят под задачи наших заказчиков и обладают оптимальным соотношением цена/качество.

В специализированных каталогах и на веб-сайте SocTrade представлено оборудование для всех стадий осуществления аналитического контроля и исследования материалов:

- оборудование для исследования, счета и фракционирования нано- и микрочастиц,
- оборудование для анализа поверхностных явлений и изучения процессов смачивания,
- трибомашины – оборудование для изучения процессов трения и износа,
- муфельные и другие печи, в том числе специализированные,
- реакторы химические, в том числе для сверхкритических процессов,
- термостаты лабораторные, сушильные шкафы, инкубаторы,
- оборудование для контроля качества в нефтегазовой промышленности, агро-секторе, фармацевтической промышленности
- титраторы, плотномеры, вискозиметры, рефрактометры,
- общелабораторное аналитическое оборудование.

Мы ведем активный диалог с производителями лабораторного оборудования, представителями сертификационных органов, ведущими учёными, специалистами предприятий, постоянно следим за новыми разработками приборов и изменениями в нормативной базе. Все это позволяет нам в течение многих лет обеспечивать наших партнёров высококачественным оборудованием и поддерживать стабильно высокое качество наших услуг.

Будем рады видеть Вас среди наших заказчиков!



Сервис
ЛАБОРАТОРНОЕ
ОБОРУДОВАНИЕ **Лаб**

Оборудование для научных исследований и химического анализа ведущих мировых производителей

Спектроскопия

оборудование для молекулярной, атомной спектроскопии и рентгеновского анализа

Микроскопия

оптические микроскопы, микроспектрофотометры

Хроматография

системы для газовой хроматографии и ВЭЖХ, приставки для ввода проб, специализированные анализаторы

Термоанализ

приборы для калориметрии, термогравиметрии и термомеханического анализа

Криогеника

сверхпроводящие магниты и системы измерения физических свойств материалов

Электрохимия

Электрохимические анализаторы, потенциостаты, гальваностаты, ...

www.servicelab.ru

Тел./факс: (495) 933 3601, 663 9963

PerkinElmer
For the Better

AB SCIEX

RAIC
TECHNOLOGIES

CRYOGENIC
CRYOGENIC LIMITED

**СПИСОК УЧАСТНИКОВ,
ПРЕДСТАВЛЯЮЩИХ
ДОКЛАДЫ**



| | | | | | |
|--------------------|-----|------------------|-----|---------------------|-----|
| Акулинин П.В. | 110 | Кендин М.П. | 218 | Посохова С.М. | 189 |
| Андреев М.Д. | 24 | Колоколова Н.Д. | 97 | Постников П.С. | 18 |
| Антропов А. В. | 164 | Корников А.И. | 28 | Преображенский И.И. | 191 |
| Анучин Н.М. | 77 | Костиков И.А. | 124 | Прихно И.А. | 71 |
| Арабов Р.И. | 43 | Кочнев Н.Д. | 30 | Приходченко П.В. | 19 |
| Арбанас С. | 166 | Кошелев Д.С. | 220 | Пушихина О.С. | 232 |
| Ахмедов М.М. | 112 | Кошенкова К.А. | 222 | Ратовский В.Ю. | 136 |
| Бандурист П.С. | 45 | Кривецкий В.В. | 14 | Рахманов Е.О. | 193 |
| Бахтиярова Л.К. | 198 | Ксёэнз А.С. | 55 | Родина Л.С. | 138 |
| Беликова Д.Е. | 114 | Кузнецов А.С. | 99 | Рублева А.А. | 140 |
| Белокозенко М.А. | 79 | Кузнецов К.М. | 126 | Румянцева М.Н. | 20 |
| Бешкарева Т.С. | 81 | Кульчу А.Н. | 176 | Рыжов И.А. | 73 |
| Битанова В.А. | 83 | Куранов Д.Ю. | 32 | Сабитова И.А. | 234 |
| Блинникова Д.А. | 116 | Кутуков П.С. | 34 | Савельева И.А. | 40 |
| Болтков Е.Д. | 200 | Лебедев В.Н. | 178 | Садыков В.А. | 21 |
| Бузоверов М.Е. | 202 | Левкевич Е.А. | 101 | Симонова А.А. | 75 |
| Бурлакова М.А. | 204 | Логинов И.В. | 224 | Слепцова А.Е. | 143 |
| Быков А.В. | 206 | Лопатин М.Ю. | 57 | Стешенко Д.А. | 236 |
| Васильев А.А. | 208 | Львова Е.В. | 59 | Судариков Д.А. | 145 |
| Васильев Р.Б. | 11 | Ляпин И.А. | 128 | Тимофеев Г.М. | 147 |
| Вилков И.В. | 85 | Малкин Н.А. | 61 | Тошев О.У. | 149 |
| Власова Ю.С. | 210 | Мальшев С.А. | 179 | Умедов Ш.Т. | 151 |
| Воробьева А.А. | 212 | Марикуца А.В. | 15 | Федичкина А.Д. | 152 |
| Галлямов Э.М. | 168 | Матвеева А.С. | 130 | Хлопкина Е.В. | 238 |
| Главинская В.О. | 87 | Маханёва А.Ю. | 226 | Чистяков Г.Д. | 239 |
| Гладких А.Ю. | 118 | Машкин М.Ю. | 63 | Шаульская М.Д. | 241 |
| Гончаренко В.Е. | 213 | Меньшиков М.А. | 65 | Шахтарин Ю.А. | 154 |
| Гончаров Т.А. | 26 | Мороз Д.С. | 181 | Шевченко А. А. | 195 |
| Гудилин Е.А. | 12 | Муравьев Д.В. | 103 | Ширин Н.А. | 155 |
| Гурьянов К.Е. | 47 | Мурашко А.М. | 132 | Шлыков М.А. | 157 |
| Добровольский Ю.О. | 120 | Муртазоев А.Ф. | 228 | Шмычков Н.В. | 159 |
| Долгова В.К. | 122 | Мусоев Ш.А. | 134 | Шуркина А.С. | 161 |
| Дьяконов А.К. | 170 | Напольский К.С. | 16 | Яшина Л.В. | 22 |
| Елисеев Е.А. | 89 | Насриддинов А.Ф. | 36 | | |
| Ефремов Д.В. | 13 | Никитина Н.А. | 135 | | |
| Жупанов В.О. | 172 | Никифоров И.В. | 183 | | |
| Зоирова З.О. | 91 | Орлов А.К. | 67 | | |
| Иванова А.А. | 215 | Панченко А.А. | 105 | | |
| Ильина Е.В. | 174 | Пашков Г. А. | 230 | | |
| Каймонов М.Р. | 93 | Перанидзе К.Х. | 107 | | |
| Кан А.С. | 49 | Петухов Д.И. | 17 | | |
| Капелюшников А.С. | 95 | Подголин С.К. | 69 | | |
| Каплин А.В. | 51 | Подлягин.В.А. | 185 | | |
| Караваев И.А. | 216 | Полевик А.О. | 187 | | |
| Карпов И.А. | 53 | Попеленский В.М. | 38 | | |