

**ПОДСЕКЦИЯ «НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ (АСПИРАНТЫ)»**

**Фазовые равновесия в системе Na, K // SO<sub>4</sub>, CO<sub>3</sub>, F – H<sub>2</sub>O при 0 и 25<sup>0</sup>С**

**Авлоев Шохиддин Хайдарович**

Старший преподаватель химического факультета Таджикского государственного педагогического университета имени С.Айни, Душанбе, Таджикистан

E-mail: shohidin@mail.ru

Таджикский государственный педагогический университет им. С. Айни

Данная пятикомпонентная система является составной частью более сложной шестикомпонентной системы Na, K // SO<sub>4</sub>, CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub>, F–H<sub>2</sub>O, фазовые равновесия в которой определяют условия утилизации жидких отходов алюминиевого производства, а также переработки полиминеральных руд, состоящих из сульфатов, карбонатов, гидрокарбонатов, фторидов калия и натрия.

Значительную информацию о фазовых равновесиях в многокомпонентных системах можно получить путем их прогнозирования методом трансляции [1,2], основанного на топологических свойствах геометрических образов общей и частных систем и их совместимости в одной диаграмме [3].

В данной работе приведены результаты исследования фазовых равновесий в пятикомпонентной системе Na, K // SO<sub>4</sub>, CO<sub>3</sub>, F–H<sub>2</sub>O при 0 и 25<sup>0</sup>С методом трансляции. На основании полученных данных впервые построены полные замкнутые диаграммы фазовых равновесий исследуемой системы при 0 и 25<sup>0</sup>С и построенные диаграммы фрагментированы по областям кристаллизации индивидуальных твёрдых фаз.

Сопоставление строения фазового комплекса исследуемой системы при 0 и 25<sup>0</sup>С показывает, что она при этих изотермах характеризуется следующим количеством геометрических образов, соответственно: дивариантные поля – 18 и 24; моновариантные кривые – 16 и 22; нонвариантные точки – 5 и 7.

Увеличение количества геометрических образов при переходе от 0<sup>0</sup>С к 25<sup>0</sup>С связано с тем, что при 25<sup>0</sup>С в исследуемой системе, кристаллизуются ещё две равновесные фазы, что приводит к усложнению диаграммы. Это согласуется с одним из основных принципов физико-химического анализа – принципом соответствия [4].

**Литература**

1. Солиев Л. Прогнозирование строения диаграмм фазовых равновесий многокомпонентных водно-солевых систем методом трансляции. Деп. ВИНТИ АН СССР 20.12.87г., №8990- В87.М.1987, 28 с.
2. Солиев Л. Прогнозирование фазовых равновесий в многокомпонентной системе морского типа методом трансляции Кн.1. Душанбе: ТГПУ им К.Джураева, 2000. 247 с.
3. Горощенко Я.Г. Массцентрический метод изображения многокомпонентных систем. Киев: Наук. Думка, 1982. 264 с.
4. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 503 с.

**Влияние Au и NiO на взаимодействие нанокристаллического SnO<sub>2</sub> газами:  
O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> и CO**

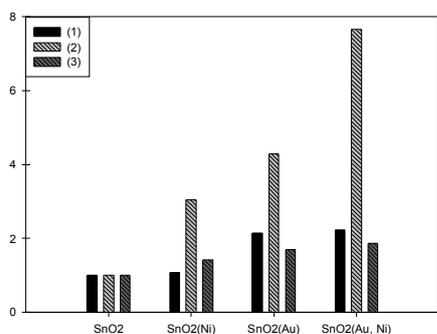
**Бадалян С.М.**

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

*E-mail: [anulbadalyan@gmail.com](mailto:anulbadalyan@gmail.com)*

Одним из путей повышения сенсорного сигнала при детектировании различных газов полупроводниковыми сенсорами на основе SnO<sub>2</sub> является введение в высокодисперсную оксидную матрицу легирующих добавок, как правило, переходных металлов или их оксидов, которые могут влиять на электронные и каталитические свойства поверхности. В настоящей работе в качестве модификаторов поверхности нанокристаллического SnO<sub>2</sub> использовали Au и NiO.

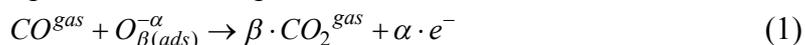
Нанокристаллический SnO<sub>2</sub> синтезирован методом осаждения α-оловянной кислоты из раствора SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, с дальнейшей сушкой и отжигом при 300°C в течение 24 ч. Наноконпозиты SnO<sub>2</sub>(Au), SnO<sub>2</sub>(Ni) и SnO<sub>2</sub>(Au, Ni) получены методом пропитки по влагеомкости SnO<sub>2</sub> с использованием водных растворов Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O и HAuCl<sub>4</sub> соответственно, с дальнейшей сушкой и отжигом при 350°C в течение 3.5 ч. Состав и микроструктура наноконпозитов изучены методами РФА, ПЭМ, ЛМС. Синтезированные наноконпозиты содержат фазы SnO<sub>2</sub> (касситерит), Au<sup>0</sup> и NiO. Из профилей термопрограммируемого восстановления водородом (ТПВ-H<sub>2</sub>) было оценено количество кислорода, хемосорбированного на поверхности материалов.



*Рис. 1. Сравнение сенсорного сигнала наноконпозитов по отношению к 10 ppm CO (1), 1 ppm NO<sub>2</sub> (3) и количества хемосорбированного кислорода (ТПВ-H<sub>2</sub>) (2).*

Установлено, что введение модификаторов приводит к увеличению количества хемосорбированного кислорода. Максимальный эффект наблюдается в случае наноконпозитов SnO<sub>2</sub>(Au, Ni) (Рис. 1) и определяется способностью модификаторов к переносу электронной плотности на кислород.

Сенсорные свойства материалов изучены методом *in situ* измерения электропроводности толстых пленок. Введение модификаторов увеличивает сенсорный сигнал SnO<sub>2</sub> как при детектировании газавосстановителя CO (10 ppm в воздухе), так и газавосстановителя NO<sub>2</sub> (1 ppm в воздухе). Полученные данные коррелируют с количеством хемосорбированного кислорода, оцененным методом ТПВ-H<sub>2</sub>. Увеличение электропроводности SnO<sub>2</sub> в присутствии CO обусловлено окислением последнего хемосорбированным кислородом:



Таким образом, повышение концентрации  $O_{\beta(ads)}^{-\alpha}$  определяет увеличение сенсорного сигнала по отношению к CO.

Сенсорный сигнал материалов на основе SnO<sub>2</sub> при детектировании NO<sub>2</sub> определяется локализацией электронов на образующихся нитрит-ионах:



Введение модификаторов увеличивает сенсорный сигнал диоксида олова по отношению к NO<sub>2</sub> в температурном интервале 100 – 350°C. Одновременное введение Au<sup>0</sup> и NiO в SnO<sub>2</sub> обеспечивает максимальный сенсорный сигнал, который наблюдается в области более низких температур. Такое изменение сенсорных свойств по отношению к NO<sub>2</sub> при модифицировании диоксида олова может быть обусловлено тем же фактором, который определяет характер хемосорбции кислорода, а именно способностью модификаторов к переносу электронной плотности на кислород хемосорбированной акцепторной частицы.

## Исследование процесса гидрохлорирования сульфида и оксида цинка хлоридом аммония

**Борисов В.А.**

*Аспирант.*

*Томский политехнический университет. Физико – технический факультет.*

*Томск, Россия.*

*e-mail: borisovtiger86@mail.ru*

В настоящее время окисленные цинковые руды перерабатывают гидрометаллургическим способом [1], сульфидные обогащают, подвергают окислительному обжигу, а затем перерабатывают также как окисленные. Для переработки смешанных руд применяют комбинированные способы переработки в зависимости от соотношения оксидов и сульфидов металлов. Хлорид аммония при нагревании реагирует с оксидами [2] и сульфидами металлов, давая в твёрдом остатке смесь легкорастворимых хлоридов и газообразные аммиак, воду и сероводород. Смесь хлоридов может быть переработана гидрометаллургическими методами.



Термодинамические расчёты возможности протекания реакций 1 и 2 показали, что гидрохлорирование ZnO происходит при температуре 242°C, ZnS не гидрохлорируется в интервале температур 30 – 800°C.

Согласно данным термогравиметрического анализа оксид цинка начинает взаимодействовать с NH<sub>4</sub>Cl при температуре 150°C. При температуре разложения NH<sub>4</sub>Cl – 190°C степень реагирования оксида цинка достигает 71% и дальше не увеличивается в следствие образования плотного слоя продуктов реакции состава – (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>ZnCl<sub>5</sub>·nNH<sub>4</sub>Cl. До температуры 288°C сублимируется избыточный NH<sub>4</sub>Cl и образуется комплекс состава (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>ZnCl<sub>5</sub>. При температуре 307°C (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>ZnCl<sub>5</sub> переходит в комплекс состава (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>, возгоняющийся при температурах от 320 до 514°C. Остаток представляет собой не прореагировавший оксид цинка массой 29 % от исходной. Сульфид цинка начинает взаимодействовать с NH<sub>4</sub>Cl при температуре 190°C. До 320°C возгоняется избыточный NH<sub>4</sub>Cl и происходит реакция образования комплекса (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>. Данный комплекс начинает возгоняться при температуре 365°C и возгоняется до 520°C. Остаток представляет собой не прореагировавший ZnS массой 80 % от исходной.

Для установления лимитирующей стадии гидрохлорирования ZnO и ZnS были проведены кинетические исследования. Экспериментальные данные описываются уравнением сокращающейся сферы, математическая обработка показала, что константы скорости реакций и энергии активации равны для ZnO  $k_0 = 1,29 \text{ с}^{-1}$ ,  $E = 42,5 \text{ кДж/моль}$ , процесс лимитируется в кинетической области; для ZnS  $k_0 = 0,0713 \text{ с}^{-1}$ ,  $E = 35,6 \text{ кДж/моль}$ , процесс лимитируется в переходной области.

На основании результатов термодинамических расчётов, термогравиметрических анализов и кинетических экспериментов можно сделать вывод о том, что NH<sub>4</sub>Cl можно применять в качестве хлорирующего агента для переработки всех типов цинксодержащих руд.

### Литература

1. Гудима Н.В., Шейн Я.П. Краткий справочник по металлургии цветных металлов. М. Металлургия, 1975.
2. Крайденко Р.И. Выделение ценных компонентов из медно-никелевого концентрата хлороаммонийным методом // Химическая промышленность сегодня 2008 № 11 с. 13-17.

# Изучение влияния катионного состава на структуру и свойства соединений в системах $M_2MoO_4 - R_2(MoO_4)_3$ ( $M=Na^+, K^+, Li^+$ ; $R=Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}$ ).<sup>1</sup>

Гейер А.В.

Аспирант

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

E-mail: andrey.geyer@gmail.com

В последние десятилетия, все больший и больший интерес исследователей направлен на получение новых материалов для оптоэлектроники, в частности материалов для твердотельных лазеров и для излучающих белый свет диодов (**WLED** = white light-emitting diodes). Особый интерес исследователей вызывают соединения со структурой шеелита ( $CaWO_4$ ), среди которых найдены перспективные люминофоры, лазерные материалы, пьезо- и сегнетоэлектрики. Начиная с 2005 года, более чем 2000 публикаций посвящено исследованию соединений со структурой шеелита, в подавляющем большинстве из которых исследованы соединения стехиометричного состава  $M_n(XO_4)_n$ , т.е. соотношение  $M:(XO_4)=1:1$ , исключающего возможность вакансий, как в катионной, так и анионной подрешётках. Однако интенсивность люминесценции для шеелитоподобного  $CaLa_{0.6}Eu_{1.4}(MoO_4)_4$  (25% вакансий в катионной подрешетке) в «красной» области спектра в четыре раза выше, чем для  $CaS:Eu^{2+}$ , используемого в настоящее время в производстве WLED [1]. Исследование строения молибдата  $Ag_{1/8}Pr_{5/8}MoO_4$ , содержащего также 25% вакансий в катионной подрешетке, показало, что соединение имеет несоразмерно модулированную шеелитоподобную структуру [2].

**Целью работы** стало изучение влияния катионного состава на структуру и свойства соединений в системах  $M_2MoO_4 - R_2(MoO_4)_3$  ( $M=Na^+, K^+, Li^+$ ;  $R=Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}$ ).

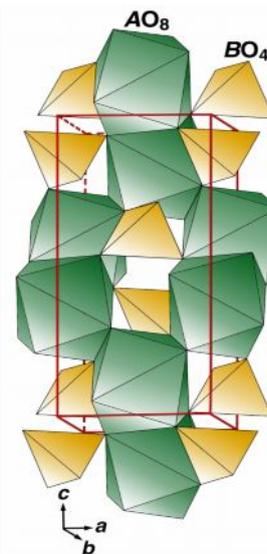
Соединения, образующиеся в системах  $M_2MoO_4 - R_2(MoO_4)_3$  ( $M=Na^+, K^+, Li^+$ ;  $R=Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}$ ) были синтезированы твердофазным методом при температуре 700-750°C. Полученные соединения исследованы методами порошковой рентгеновской дифракции, просвечивающей электронной микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и локального рентгеноспектрального анализа.

Во всех исследованных системах  $M_2MoO_4 - R_2(MoO_4)_3$  наряду с уже известными ранее соединениями составов  $MR(MoO_4)_2$  и  $M_5R(MoO_4)_4$ , установлено образование соединений состава  $MR_5(MoO_4)_8$ , кристаллизующихся аналогично  $Ag_{1/8}Pr_{5/8}MoO_4$ . На примере системы  $Na_2MoO_4 - Eu_2(MoO_4)_3$  показано, что появление слабых сателлитных рефлексов, связанных с формированием фазы с несоразмерной структурой, начинается в твердых растворах  $Na_{1-3x}Eu_{1+x}□_{2x}(MoO_4)_2$  с  $x \geq 0.143$ .

## Литература

1. Md. Masuqul Haque, Dong-Kuk Kim «Luminescent properties of  $Eu^{3+}$  activated  $MLa_2(MoO_4)_4$  based ( $M = Ba, Sr$  and  $Ca$ ) novel red-emitting phosphors» // Materials Letters, 63, Issues 9-10, 15 April 2009, Pages 793-796.

2. V.A. Morozov, A.V. Mironov, B.I. Lazoryak, E.G. Khaikina, O. M. Basovich, M.D. Rossell, G. Van Tendeloo  $Ag_{1/8}Pr_{5/8}MoO_4$ : An incommensurately modulated scheelite-type structure // Journal of Solid State Chemistry, 179 (2006), 1172–1180.



Структура шеелита

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 08-03-00593).

## Оптические стекла для световодов

Дяденко М.В.

Аспирант

УО Белорусский государственный технологический университет, Минск, РБ

E-mail: [dyadenko-mihail@mail.ru](mailto:dyadenko-mihail@mail.ru)

Оптическое стекловолокно представляет собой систему, состоящую из световедущей жилы и одной или двух светоотражающих оболочек.

В Республике Беларусь производство оптического стекловолокна осуществляется на РУП «Оптик», г. Лида. Для световедущей жилы предприятие производит стекло марки ТБФ-10. Однако данный состав не в полной мере отвечает требованиям, предъявляемым к стеклам для световодов. В частности наблюдается поверхностная кристаллизация стекла в интервале температур 850–1000 °С с выделением в качестве кристаллических образований  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  (рутил) и  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$ .

Целью настоящей работы является разработка составов оптических стекол, устойчивых к кристаллизации в температурном интервале формования с комплексом требуемых физико-химических характеристик (показатель преломления, ТКЛР и «длина» стекла).

Проведенными нами исследованиями [1] установлено, что оптимальное содержание  $\text{TiO}_2$ , при котором отсутствуют титансодержащие фазы в продуктах кристаллизации, составляет 9–11 мол. %, а оксида лантана – 8–10 мол. % (серия «Т»). Однако уменьшение содержания оксида титана до указанного количества приводит к снижению показателя преломления опытных стекол и увеличению их «длины», что нарушает стабильность процесса вытягивания волокна.

С целью предупреждения появления в продуктах кристаллизации фаз  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  и  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$ , а также уменьшения «длины» и увеличения показателя преломления опытных стекол синтезировано несколько серий на основе оптимального состава стекла Т7 серии «Т», модифицированных оксидами СаО (серия «С») и  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (серия «У»).

Установлено, что введение оксида кальция в состав опытных стекол вместо ВаО в количестве 1–6 мол. % (серия «С») предотвращает появление кристаллической фазы  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$ , но вместе с тем обеспечивает некоторое уменьшение показателя преломления и смещение температурного хода кривой вязкости в высокотемпературную область.

Для корректирования «длины» опытных стекол и повышения их показателя преломления в составе стекла С3 серии «С» осуществлена частичная замена  $\text{SiO}_2$  оксидом вольфрама в количестве 1–6 мол. %. Результатами исследований установлено, что введение  $\text{WO}_3$  в интервале 1–6 мол. % вызывает повышение показателя преломления и уменьшение «длины» опытных стекол. Однако его присутствие в составе стекол не повышает устойчивость стекол к кристаллизации: добавки  $\text{WO}_3$  в количестве 1–3 % вызывают поверхностную кристаллизацию, а в количестве 3–6 % – объемную.

В связи со значительным сходством химических свойств редкоземельных металлов, обусловленных одинаковым числом электронов на двух внешних слоях, проведена частичная замена  $\text{La}_2\text{O}_3$  оксидом иттрия в количестве 1–6 мол. %. Опытным путем определено, что добавки  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в количестве 2–4 мол. % придают стеклам устойчивость к кристаллизации в температурном интервале 850–1000 °С, повышенное значение показателя преломления ( $n_D=1,7950$ ) и требуемый ход кривой вязкости.

Разработанные составы оптических стекол с использованием оксида  $\text{Y}_2\text{O}_3$  соответствуют требованиям, предъявляемым к стеклам для световодов, по кристаллизационной способности и вязкостным показателям.

1. Дяденко М.В., Левицкий И.А. Влияние оксидов-модификаторов на кристаллизационную способность и свойства оптических стекол// VIII Международная конференция «Прикладная оптика–2008»: материалы конференции [Электронный ресурс]. – Электрон. текстовые данные (97 Мб). – СПб.: Научно-исследовательский технологический институт оптического материаловедения, 2008.– 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – С. 45–48.

## Нанокластеры из атомов переходных элементов в электронно-ионных проводниках на основе галлата лантана.

**Жарикова Э. В., Чежина Н. В., Сидорова Н. Ю.**

*Аспирант, д. х. н., студент*

*Санкт-Петербургский Государственный Университет*

*химический факультет, Санкт-Петербург, Россия*

*Aketi-M@yandex.ru*

Соединения на основе галлата лантана, допированного стронцием и переходными элементами привлекают все более широкое внимание исследователей благодаря их уникальным свойствам, а именно, наличием в них электронно-ионной проводимости. Это позволяет использовать эти соединения в качестве катодов в твердооксидных топливных элементах (SOFC), кислородных сит и в других областях электроники. Однако до сих пор не вполне понятна природа проводимости, а также причины стабилизации кислородных вакансий в таких системах. Предлагаемое объяснение стабилизации структуры перовскита при одновременном введении стронция в позиции лантана и переходного элемента в позиции галлия за счет увеличения степени окисления последнего [1] не выдерживает критики, поскольку в таком случае в структуре не должно быть вакансий в кислородной подрешетке, и ионная проводимость не может иметь места.

Системы типа  $\text{La}_{1-0.2x}\text{Sr}_{0.2x}\text{M}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_3$  представляют собой разбавленные твердые растворы, поэтому была предпринята попытка исследовать их методом магнитного разбавления, т.е. изучения магнитных свойств разбавленных твердых растворов изоморфного замещения. При этом мы меняем переходный элемент ( $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ), сохраняя соотношение переходный металл:стронций равным 5:1, как это в большинстве случаев происходит на практике [2]. Исследование хромсодержащих твердых растворов

$\text{La}_{1-0.2x}\text{Sr}_{0.2x}\text{Cr}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_3$  и  $\text{LaCr}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_3$  показало [3], что в системе не происходит окисления Cr(III) до Cr(IV), и стабилизация структуры перовскита, очевидно, связана с образованием нанокластеров из атомов хрома, включающих в себя кислородные вакансии.

При допировании галлата лантана никелем ( $\text{LaNi}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_3$ ) оказывается, что одиночные атомы никеля(III) в твердых растворах находятся в состоянии спинового равновесия  ${}^4\text{T}_{1g} \leftrightarrow {}^2\text{E}_g$ , причем основным состоянием является низкоспиновое  ${}^2\text{E}_g$ . С ростом концентрации увеличивается доля кластеров из атомов никеля(III) в низкоспиновом состоянии. При этом растет электропроводность n-типа. FLAPW-GGA расчеты полностью подтвердили выдвинутую на основании эксперимента модель электронного строения галлатов лантана, допированных никелем. [4]

При введении стронция в систему с никелем на бесконечном разбавлении часть никеля оказывается, так же как и в системах без стронция, в состоянии спинового равновесия, а часть в низкоспиновом состоянии. С ростом концентрации увеличивается доля кластеров с ферромагнитным обменом между атомами никеля(III) [5].

Исследование галлатов, допированных кобальтом, показало что кобальт, так же как и никель находится в состоянии спинового равновесия, причем в галлате, допированном только кобальтом, доля низкоспинового кобальта оказывается выше, чем в галлате, допированном кобальтом и стронцием. В галлатах же допированных марганцем даже на бесконечном разбавлении остаются кластеры из атомов марганца, что подтверждает наличие тенденции к усилению кластеризации атомов переходного элемента в галлатах по сравнению с алуминатами. Возможно последнее обстоятельство и лежит в основе необычных электропроводящих свойств, демонстрируемых именно допированными галлатами лантана.

1. Baker R.T., Gharbage B., Marques F.J. // J. Eur. Cer. Soc. 1998. Vol. 18. P. 105.

2. Litty S., Shukla A.K., Gopalakrishnan J. // Bull. Mater. Sci. 2000. Vol. 23. 3. P. 169.

3. Чежина Н.В., Пийр И.В., Золотухина Н.В. // Журн. Общ. Хим. 2006. Т.76. №10. С.1585.

4. Чежина Н.В., Бодрицкая Э.В., Жук Н.А., Банников В.В., Ивановский А.Л. // ФТТ. 2008. Т.50. Вып. 11. С. 2032.

5. Чежина Н.В., Бодрицкая Э.В., Жук Н.А. // Журн. Общ. Хим. 2008. Т.78. Вып. 6. С.899.

## Влияние сурьмы на морфологию, структуру и сенсорные свойства нитевидных кристаллов SnO<sub>2</sub>.

Жукова А.А.

аспирантка 2-го года

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

E-mail: anyazhu@inbox.ru

Одномерные кристаллы (нити, ленты, трубки) полупроводниковых оксидов являются новым типом материалов, который интенсивно исследуется в настоящее время с целью создания новых химических и биохимических сенсоров, катализаторов. В настоящее время существует много работ, посвященных нитевидным кристаллам (НК) SnO<sub>2</sub>, концентрация свободных носителей заряда в которых определяется отклонением состава от стехиометрии. Такие кристаллы обладают высоким сопротивлением ( $> 10^8$  Ом), что делает их непригодными для использования в качестве чувствительного материала для газовых сенсоров. Введение сурьмы позволяет значительно понизить сопротивление нитевидных кристаллов SnO<sub>2</sub>, однако механизм влияния примеси на структуру, морфологию, проводимость и сенсорные свойства таких кристаллов еще не был исследован.

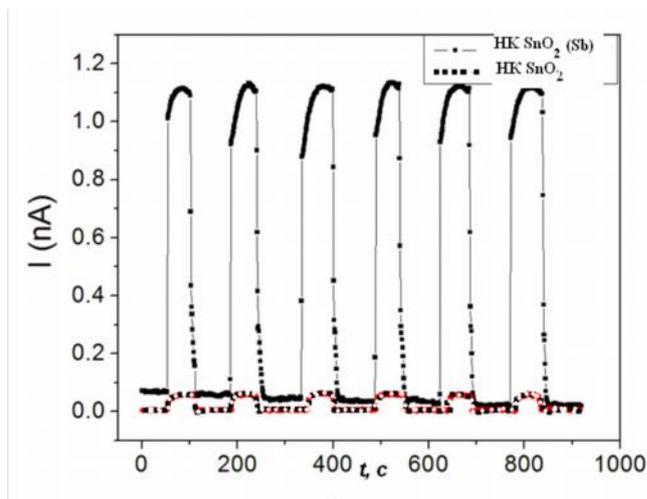


Рис. 1 Сенсорный отклик НК SnO<sub>2</sub> и НК SnO<sub>2</sub>(Sb) при изменении влажности с RH=58,1 до RH=84,3 % при T=25С.

кристаллах. Методом Оже-электронной спектроскопии установлено, что сурьма преимущественно распределена по поверхности НК.

Морфология, микроструктура и фазовый состав были определены методами СЭМ, ПЭМ, РФА. Доказано, что рост кристаллов происходит по механизму ПЖК. Образцы являются монокристаллическими и содержат одну фазу (SnO<sub>2</sub>, касситерит). Рост кристаллов происходит преимущественно в кристаллографическом направлении  $\langle 101 \rangle$ . Для нитевидных кристаллов с наибольшим содержанием Sb (0,25 ат.%), обнаружено увеличение параметров и объема элементарной ячейки.

Введение сурьмы позволяет понизить электрическое сопротивление НК в  $10^6$  раз по сравнению с НК чистого SnO<sub>2</sub>. Величина удельного сопротивления НК SnO<sub>2</sub>(Sb) уменьшается с ростом общей концентрации Sb.

НК, допированные сурьмой, демонстрируют высокую чувствительность по отношению к изменению влажности (Рис. 1) и аммиаку, что, по-видимому, связано с появлением новых активных поверхностных центров при введении сурьмы в НК SnO<sub>2</sub>. Сенсоры на основе таких кристаллов обладают стабильностью базовой линии во времени и низкими временами отклика (порядка 8-12 с).

В данной работе нитевидные кристаллы SnO<sub>2</sub> и SnO<sub>2</sub>(Sb) были выращены из пара, без затравки в трубчатой печи в потоке газовой смеси аргон-кислород при постоянной температуре испарения. Сурьму вводили в процессе роста. Содержание Sb в исходной шихте варьировали в диапазоне: 0-33,3 ат.%.

Общее содержание сурьмы в полученных кристаллах по данным лазерной масс-спектрометрии (ЛМС) изменяется от 0 до 0,25 ат.%, Таким образом, количество сурьмы в

исходной шихте намного превосходит ее концентрацию в полученных

кристаллах.

## Физико-химические и электрические свойства

$Gd_{0.5}Ba_{0.5}Co_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$  ( $x=0.0 - 1.0$ )

Журавлева Т.А., Медведев Д.А.

аспирант, студент

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,

г. Екатеринбург, Россия

E-mail: [dimonmedv@rambler.ru](mailto:dimonmedv@rambler.ru)

Кобальтиты щелочноземельных и редкоземельных элементов вызывают в настоящее время повышенный интерес, так как могут применяться в различных электрохимических устройствах: в качестве электродов среднетемпературных твердооксидных топливных элементов [1], кислородных мембран [2], сенсорах кислородосодержащих газов [3] и др. Допирование оксидами переходных элементов позволяет широко варьировать кристаллические, физические, электрические и другие свойства этих систем. В настоящей работе проведены измерения общей электропроводности и коэффициента термического расширения кобальтита гадолиния-бария, допированного железом.

Ряд  $Gd_{0.5}Ba_{0.5}Co_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$  ( $x = 0.0, 0.1 \dots 1.0$ ) был получен по стандартной методике твердофазного синтеза с промежуточной механоактивацией. В качестве исходных реагентов использовали  $Co_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $BaCO_3$ . Смесь измельченных порошков синтезировали при  $950^\circ C$  в течение 10 ч, спечены при  $1250^\circ C$  в течение 3 часов. Образцы имели относительную плотность не меньше 92%. Все полученные образцы аттестовали методом РФА. Установлено, что данная система обладает достаточно широкой областью гомогенности: примесные фазы были обнаружены при  $x > 0.7$ .

Общая электропроводность была измерена с помощью четырехзондового метода на постоянном токе на воздухе в температурном интервале  $600-900^\circ C$ . Добавка оксида железа уменьшает общую электропроводность системы на воздухе. Измерения термического расширения были проведены на кварцевом дилатометре при температурах  $25-900^\circ C$ . Добавление оксида железа значительно снижает ТКЛР образцов в интервале температур  $450-900^\circ C$  с  $20.1 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  для  $x=0.0$  до  $16.3 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  для  $x=0.7$ .

### Литература

1. Na Li, Zhe Lü, Bo Wei, Xiqiang Huang, Kongfa Chen, Yaohui Zhang, Wenhui Su. (2008) Characterization of  $GdBaCo_2O_{5+\delta}$  cathode for IT-SOFCs // Journal of Alloys and Compounds, V. 454, N. 1-2, P. 274-279.
2. Y. Wang, H. Hao, J. Jia, D. Yang, X. Hu (2008) Improving the oxygen permeability of  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  membranes by a surface-coating layer of  $GdBaCo_2O_{5+\delta}$  // J. of the European ceramic Society, V. 28. N. 16. P. 3125-3130.
3. Emilio Delgado, Carlos R. Michel. (2006)  $CO_2$  and  $O_2$  sensing behavior of nanostructured barium-doped  $SmCoO_3$  // Materials Letters, V. 60, N. 13-14, P. 1613 – 1616.

## Бисциклометаллированные комплексы Pt(II) и Pd(II) на основе

### 4,6-дифенилпиримидина с пространственным переносом энергии фотовозбуждения

*Иванова Е.В.<sup>1</sup>*

*аспирант кафедры неорганической химии*

*Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, химический факультет, Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: evgenyaviv@yandexl.ru*

Специфика электронного строения комплексов платиновых металлов, характеризующихся возникновением долгоживущих электронно-возбужденных состояний и обратимым характером лиганд-центрированных процессов внешнесферного переноса электрона, позволяет рассматривать их в качестве перспективных компонентов оптоэлектронных устройств на основе молекулярно-организованных металлокомплексных систем [1].

В работе представлены результаты синтеза, а также сравнительного исследования строения, спектроскопических и электрохимических свойств моно-  $[M(Hdphpm)(N^{\wedge}N)]^{+}$  и бисциклометаллированных гомо-  $[(M(N^{\wedge}N))_2(\mu-dphpm)]^{2+}$  и гетероядерных комплексов  $[(N^{\wedge}N)Pt(\mu-dphpm)Pd(N^{\wedge}N)]^{2+}$  на основе 4,6-дифенилпиримидина ( $H_2dphpm$ ) с хелатирующими ( $N^{\wedge}N$ )-лигандами, такими как этилендиамин, 2,2'-бипиридил и 1,10-фенантролин.

Проведено отнесение резонансов в ЯМР  $^1H$  спектрах комплексов и рассчитаны величины координационно-индуцированных химических сдвигов ( $\Delta\delta = \delta_{\text{комплекса}} - \delta_{\text{лиганда}}$ ), отражающие изменение электронной плотности лигандов при комплексообразовании. Показано, что замещение Pd(II) на Pt(II) приводит к увеличению донорно-акцепторного взаимодействия металла как с циклометаллированным, так и хелатирующим лигандом.

В рамках модели локализованных молекулярных орбиталей, проведено отнесение максимумов электронных спектров поглощения и одноэлектронных квазиобратимых волн восстановления комплексов. Установлено увеличение анодного смещения лиганд-центрированных волн восстановления комплексов по сравнению со свободными гетероциклическими лигандами как при переходе от моно- к биядерным комплексам, так и при изменении природы металла Pd→Pt. Показано, что низшая свободная молекулярная орбиталь (НСМО), ответственная за низкоэнергетические фото- и электростимулированные процессы бисциклометаллированных комплексов с этилендиамином, не зависимо от природы металла обусловлена переносом электрона на  $\pi^*$ -орбиталь, преимущественно локализованную на пиримидиновой части мостикового циклометаллированного лиганда. Для комплексов с хелатирующими ( $N^{\wedge}N$ )-лигандами замещение одного или двух палладиевых металлических центров  $[(Pd(N^{\wedge}N))_2(\mu-dphpm)]^{2+}$  на платиновые приводит к изменению природы НСМО на  $\pi^*$ -орбиталь, локализованную на периферийном  $\{Pt(N^{\wedge}N)\}$ -фрагменте комплекса. Спектрально-люминесцентные свойства рассматриваемых металлокомплексных систем отнесены к спин-запрещенным оптическим переходам, локализованным на мостиковом  $\{M_2(\mu-dphpm)\}$ - или периферийных  $\{M(N^{\wedge}N)\}$ -фрагментах.

Таким образом, экспериментально установлено, что изменение природы металла в бисциклометаллированных комплексах с хелатирующими ( $N^{\wedge}N$ )-лигандами сопровождается изменением природы низшего по энергии электронно-возбужденного состояния, которое локализуется на мостиковом или периферийном металлокомплексном фрагменте и приводит к направленному изменению пространственного переноса энергии фотовозбуждения комплексов.

### Литература

1. Balzani V., Bergamini G., Ceroni P. From the photochemistry of coordination compounds to lightpowered nanoscale devices and machines. (2008). // *Coord. Chem. Rev.* Vol. 252. P. 2456-2469.

<sup>1</sup>Автор выражает признательность профессору Балашеву К.П. за помощь в подготовке тезисов.

## СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО СЛОЖНОГО ОКСИДА



Калюжная А.С., Абакумов А.М., Розова М.Г., Антипов Е.В.

Аспирант; в.н.с., к. х.н.; доцент, к.х.н.; профессор, д.х.н.

Химический факультет МГУ имени Ломоносова, Москва, Россия

*Kalyuzhnaya@icr.chem.msu.ru*

Сложный оксид  $\text{Ca}_7\text{Mn}_{2.14}\text{Ga}_{5.86}\text{O}_{17.93}$  синтезирован путем твердофазной реакции в запаянной вакуумированной кварцевой ампуле при 1000 °С. Кристаллическая структура  $\text{Ca}_7\text{Mn}_{2.14}\text{Ga}_{5.86}\text{O}_{17.93}$  определена с использованием электронной дифракции и порошковой рентгеновской дифракции (пр. гр.  $F432$ ,  $a = 15.12072(4)\text{Å}$ ,  $R_I = 0.024$ ,  $R_P = 0.013$ ). Химический состав соединения устанавливали по данным количественного рентгенофазового анализа методом Ритвельда и согласовывали с данными уточнения кристаллической структуры и локального рентгеноспектрального анализа. Структура может быть представлена в виде тетраэдрического каркаса - полианиона  $[(\text{Mn}_{0.285}\text{Ga}_{0.715})_{15}\text{O}_{29.86}]^{19-}$ , стабилизированного внедренным поликатионом  $[\text{Ca}_{14}\text{GaO}_6]^{19+}$ . В состав поликатиона входят октаэдр  $\text{GaO}_6$ , окруженный атомами Ca, располагающимися по мотиву куба с шапкой над каждой гранью. Тетраэдрический каркас является частично разупорядоченным из-за присутствия тетраэдров с двумя возможными ориентациями в позициях (0,0,0) и (x,x,x) с  $x \approx 0.15, 0.17$ . Октаэдрически координированная позиция и две из тетраэдрически координированных позиции заняты галлием, а тетраэдрические позиции с координатами (x,x,x)  $x \approx 0.15, 0.17$  заняты совместно галлием и марганцем в соотношении 0.54/0.46.

По результатам уточнения структуры  $\text{Ca}_7\text{Mn}_{2.14}\text{Ga}_{5.86}\text{O}_{17.93}$  и анализа структур родственных соединений можно предположить, что возможность образования неупорядоченной структуры с пространственной группой  $F432$  и упорядоченной структуры с пространственной группой  $F23$  зависит от кислородного содержания, точнее - от заселенности позиции O2 с координатами ( $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ ). В упорядоченных структурах, - например, в  $\text{Ca}_7\text{Al}_5\text{Zn}_3\text{O}_{17.5}$  [1], - эта позиция заселена ровно на 1/2. Неупорядоченную структуру с такой симметрией имеют соединения данного семейства, у которых  $g(\text{O}_2) > 1/2$  и индекс при кислороде  $> 17.5$ : например,  $\text{Ca}_{6.3}\text{Mn}_3\text{Ga}_{4.4}\text{Al}_{1.3}\text{O}_{18}$  [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 07-03-00664-а, 06-03-90168-а, 05-03-34812-МФ-а)

### Литература

1. V. D. Barbanyagre, T. I. Timoshenko, A. M. Ilyinets, V. M. Shamshurov, *Powder diffraction*, 1997, **12**, 22. M. Weck, R. Fink, H. Ringsdorf, *Langmuir* 1997, **13**, 3515.
2. A.M. Abakumov, J. Hadermann, A.S. Kalyuzhnaya, M.G. Rozova, M.G. Mikheev, G. Van Tendeloo, E.V. Antipov, *J. Solid State Chem.* 2005, **178**, 3138.

**Тензиметрическое исследование фазовых равновесий в системе “индий - сера” с использованием водорода как вспомогательного компонента**

**Косяков Андрей Викторович, Завражнов Александр Юрьевич, Березин Сергей Сергеевич.**

*аспирант*

*Воронежский государственный университет, химический факультет, Воронеж, Россия*

*E-mail: lavchukb@mail.ru*

Сульфиды индия имеют большое значение для современной оптоэлектроники как самостоятельные соединения, а также – как исходные вещества в направленном синтезе CIS – материалов ( $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuInSe}_2$ ). Вместе с тем, фазовая диаграмма системы “индий - сера” изучена недостаточно. Достоверно установлено присутствие 6 твердых фаз на  $T$ - $x$  – диаграмме: по две модификации для  $\text{InS}$  и  $\text{In}_2\text{S}_3$  и по одной – для  $\text{In}_6\text{S}_7$  и  $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$  ( $\text{In}_{2,8}\text{S}_4$ ). Однако сведения по  $P$ - $T$  – диаграмме системы – за исключением данных по высокотемпературной модификации  $\text{In}_2\text{S}_3$  – практически отсутствуют. Частично этот пробел обусловлен низкой летучестью богатых индием соединений.

Целью настоящей работы является разработка методики исследования указанных фаз. Проблему, связанную с малой летучестью, обходили благодаря использованию метода вспомогательного компонента. Установлено, что газообразный водород при температурах выше  $400\text{ }^\circ\text{C}$  вступает в обратимую селективную реакцию с сульфидами индия с образованием сероводорода:



где символ ' относится к газу, а '' - к конденсированному состоянию. Так,  $\text{S}''$  означает серу, находящуюся в составе твердых или расплавленных сульфидов индия. Величина  $\kappa_p$  с точностью до множителя, зависящего только от температуры, отражает химический потенциал серы в конденсированных сульфидах индия. По этой причине нахождение величины дает обширную термодинамическую информацию об исследуемой фазе. Кроме того, указанная величина позволяет рассчитать парциальное давление паров серы ( $p_{\text{S}_2}$ ) над сульфидами. Поскольку стехиометрия равновесия (1) исключает использование прямых тензиметрических исследований, основанных на изменении общего давления пара, нами был использован спектрофотометрический метод определения содержания сероводорода в паровой фазе. Работу проводили в соответствии со следующим алгоритмом:

1. Готовили сплавы системы “In-S” различных составов, которые далее растирали до порошка. Навески сплавов (0.3-0,8 г) помещали в цельные оптические кварцевые кюветы.
2. Кюветы заполняли водородом до давления  $10^4$ - $10^5$  Па и отпаивали.
3. Проводили отжиг при фиксированной температуре, завершаемый закаливанием. (Было установлено, что для установления равновесия достаточно 6-8 часового отжига, а при закаливании водой равновесие не успевает заметно сместиться).
4. Проводили исследование концентрации (давления) сероводорода на спектрофотометрах СФ-2000 и СФ-56 в ультрафиолетовой области ( $\lambda = 190$ - $340$  нм). Давление  $\text{H}_2\text{S}$  вычисляли исходя из оптической плотности  $D$  на длине волны максимального поглощения ( $\approx 197$  нм) и по площади пика в координатах  $D$ - $\lambda$ . Для расчетов использовали данные предварительной калибровки с заполнением кюветы сероводородом при различных известных давлениях. Рассчитывали величины  $\kappa_p$  и  $p_{\text{S}_2}$ .
5. Изменяли температуру отжига и повторяли шаги 3-5.

В результате проведенных исследований намечена  $P$ - $T$  – диаграмма системы “индий - сера” в области температур  $375$  -  $850\text{ }^\circ\text{C}$  и составов 48-61 мол. % S. Установлено, что при температурах до  $725\text{ }^\circ\text{C}$  давление паров серы ( $p_{\text{S}_2}$ ) не превышает 1 мм.рт.ст. для сплавов с  $x_{\text{S}} \leq 59,9$  мол.% S.

Влияние состава диаминового «моста» на свойства полимерных комплексов никеля с основаниями Шиффа

**Красикова С.А.**

Аспирант

Российский государственный педагогический университет им. А.И.Герцена,  
факультет химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Skrasikova@yandex.ru

В предшествующих исследованиях было показано, что свойства полимерных комплексов переходных металлов с четырехдентатными ( $N_2O_2$ ) основаниями Шиффа (поли-[M(Schiff)]) можно контролировать путем направленного изменения природы металлического центра, природы заместителей в фенильной части лигандов, а также условий электрохимического синтеза данных полимеров. В настоящей работе приводятся результаты исследования влияния состава диаминового «моста» Y (рис.) на свойства полимерных комплексов.

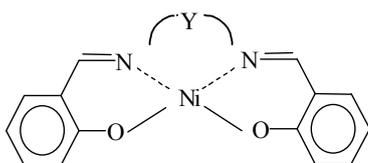
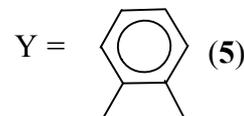


Рис. Исходные соединения и их условные обозначения

Y =  $-CH_2-CH_2-$  (1); Y =  $-CH(CH_3)-CH_2-$  (2);

Y =  $-C(CH_3)_2-C(CH_3)_2-$  (3)



С применением методов вольтамперометрии, *in situ* кварцевой микрогравиметрии и электронной спектроскопии установлены следующие факты:

- увеличение донорной способности группы Y смещает область потенциалов полимеризации исходных комплексов в отрицательном направлении (4), увеличение акцепторных свойств «моста» приводит к обратному смещению значений потенциалов полимеризации (5);
- донорные и акцепторные свойства группы Y оказывают влияние на область потенциалов, в которой полимерные комплексы проявляют редокс-активность;
- лимитирующей стадией процесса транспорта заряда в полимерах является движение заряд-компенсирующих ионов. Введение в структуру «моста» метильных групп (2, 3) приводит к образованию менее плотной полимерной пленки и способствует увеличению скорости транспорта заряда в полимере. При увеличении толщины пленки полимера возрастает ее пористость, что также способствует увеличению скорости транспорта заряда.

Таким образом, наряду с перечисленными выше факторами, состав диаминового «моста» в основании Шиффа также позволяет существенным образом влиять на свойства полимерных комплексов поли-[M(Schiff)].

## **Модификация химических свойств поверхности нанокристаллического диоксида олова и её влияние на сенсорные свойства SnO<sub>2</sub>**

***Кривецкий Валерий Владимирович***

*Аспирант 2 г. о.*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: vkrivetsky@gmail.com*

Диоксид олова в форме толстых пленок ультрадисперсных порошков считается наиболее подходящим чувствительным материалом для изготовления полупроводниковых газовых сенсоров резистивного типа. Единственным существенным недостатком SnO<sub>2</sub> является низкая селективность по отношению к различным газам. Добиться увеличения селективности отклика таких сенсоров на различные газы можно с помощью модификации поверхности кристаллитов, формирующих чувствительный слой каталитическими добавками переходных металлов и их оксидов. Несмотря на большое количество работ, механизмы влияния многих модификаторов поверхности SnO<sub>2</sub> на сенсорные свойства по отношению к различным газам остаются неизвестными.

Целью нашей работы стало определение механизма влияния кластеров оксидов переходных элементов – Fe, La, Mo и металлических катализаторов – Au, Pd, Pt нанесенных на поверхность кристаллитов SnO<sub>2</sub> на сенсорные свойства по отношению к ацетону.

Нанокристаллический SnO<sub>2</sub> был синтезирован методом осаждения α-оловянной кислоты из раствора SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, с дальнейшей сушкой и отжигом при 500°C в течение 24 ч. Наноконпозиты, содержащие 5 кат.% La, Fe, Mo, а так же 1 масс.% Pt и Pd были получены методом пропитки SnO<sub>2</sub> водными растворами La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O и спиртовыми растворами Pt(acac)<sub>2</sub> и Pd(acac)<sub>2</sub> соответственно с дальнейшей сушкой и отжигом при 500°C (700°C в случае La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) в течение 24 ч. Наноконпозиты двойной модификации, содержащие 0.3 масс.% Ni и 1 масс.% Au, были получены методом пропитки по влагеомкости SnO<sub>2</sub> водными растворами Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> соответственно, с дальнейшей сушкой и отжигом при 500°C в течение 3.5 ч.

Фазовый состав полученных материалов, а так же размер зерна был определен методом РФА, удельная поверхность образцов определена методом низкотемпературной адсорбции азота. Кислотно-основные свойства поверхности материалов определены методом термодесорбции аммиака, количество кислорода, адсорбированного на поверхности материалов, определили методом термопрограммируемого восстановления водородом.

Сенсорные свойства материалов были изучены методом DC измерения электропроводности толстых пленок материалов в газовой смеси заданного состава.

Продукты взаимодействия ацетона с сенсорным материалом определены методом газовой хроматографии/масс-спектрокопии.

Установлено, что рабочая температура, при которой чувствительность к ацетону максимальна, соответствует температуре начала каталитического окисления ацетона. При этом в случае всех модификаторов поверхности продукты окисления ацетона остаются одними и теми же. Это позволяет говорить о том, что модификация поверхности SnO<sub>2</sub> катализаторами к смене механизма сенсорной чувствительности не приводит. Кроме того, увеличение отклика сенсоров коррелирует с увеличением доли пропилена среди продуктов неполного окисления ацетона.

**Синтез, строение и физико-химические свойства соединений  
состава  $M^I VWO_6$  ( $M^I - Li, Na$ )  
Кузнецова Н.Ю.<sup>2</sup>**

*аспирант*

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, химический  
факультет, Нижний Новгород, Россия  
E-mail: cum-grano-salis@yandex.ru*

Соединения со структурой минерала браннерита ( $UTi_2O_6$ ), содержащие в своем составе щелочные металлы, используются в качестве электродов в автономных источниках питания. Среди них наиболее интересны литийсодержащие соединения вида  $LiVMoO_6$  и  $LiVWO_6$  и информация об их использовании в ион-литиевых аккумуляторах известна в научной литературе.

В данном сообщении представлены результаты структурного и физико-химического исследования соединений  $LiVWO_6$  и  $NaVWO_6$ . Образцы были синтезированы методом реакций в твердой фазе при температуре 600 °С.

Кристаллическая структура данных соединений уточнена методом Ритвельда (пространственная группа  $C 2/m$ ). Установлено, что данные соединения кристаллизуются в структурном типе минерала браннерита. Показано, что кристаллическая структура данных соединений имеет слоистый характер. Слои состава  $VWO_6^-$  построены из связанных ребрами искаженных октаэдров, образованных атомами ванадия и вольфрама. Атомы щелочных металлов расположены в межслоевом пространстве, образуя координационные полиэдры  $M^I O_6$ , построенные из трех атомов кислорода одного и трех аналогичных атомов соседнего слоя. В соединении  $NaVWO_6$  натрий имеет координационное окружение близкое к октаэдрическому, хотя уже в данной структуре наблюдается незначительное сжатие октаэдра вдоль аксиальной оси и стремление его к тетрагонально-бипирамидальному. В ванадатовольфрамате лития полиэдр  $LiO_6$  явно выраженная тетрагональная бипирамида, в которой разница длин экваториальных и аксиальных связей составляет 0.472 Å. Координационные полиэдры щелочных металлов связаны между собой по ребру образуя линейные цепи. Производное натрия получено и идентифицировано впервые.

Проведено ИК и КР спектроскопическое исследование указанных соединений в интервале 50-1200  $cm^{-1}$ . Полученные данные хорошо согласуются со структурными.

С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии было установлено, что исследуемые соединения обладают высокой термической стабильностью и конгруэнтно плавятся при температуре 749.0 и 757.6 °С для производных лития и натрия соответственно.

Методом адиабатической вакуумной и динамической калориметрии в интервале 7 - 630 К для  $LiVWO_6$  и  $NaVWO_6$  изучена теплоемкость. Температурная зависимость теплоемкости монотонно возрастает, не проявляя видимых аномалий. Теплоемкость в интервале 0 – 7 К получена экстраполяцией экспериментальных данных по функции теплоемкости твердых тел Дебая. Экспериментальные данные были использованы для расчета стандартных термодинамических функций: теплоемкости, энтальпии, энтропии и функции Гиббса в температурном интервале 0 - 630 К.

По полученной величине  $S^\circ(298.15 K)$  и соответствующим абсолютным энтропиям простых веществ вычислили стандартную энтропию образования изученного соединения при 298.15 К. Полученный результат закладывает основы термодинамики ванадийсодержащих браннеритов.

---

<sup>2</sup> Автор выражает признательность профессору, д.х.н. Чернорукову Н.Г. и доценту, к.х.н. Князеву А.В. за помощь в подготовке тезисов.

## Фотохимический синтез коллоидов палладия.

*Лифанова Елена Александровна*

*Аспирант*

*Российский государственный педагогический университет им. А.И.Герцена,  
факультет химии, Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: chemist\_2004@mail.ru*

Среди методов получения коллоидов палладия, основанных на воздействии высокоэнергетических излучений, особое место занимает фотохимический метод. Фотохимический синтез коллоидов палладия осуществлён при облучении растворов тетрафенилборат бисэтилендиаммин палладия (II) в различных растворителях: N,N-диметилформамид, ацетонитрил, диметилсульфоксид, пропиленкарбонат, N-метилформамид, а также в их смесях. В качестве дополнительных компонентов использованы спирты и метилен хлорид. При выборе растворителей во внимание принималось их собственное поглощение, а также диэлектрическая проницаемость. Концентрация фотолита варьировалась от  $5 \cdot 10^{-3}$  до  $5 \cdot 10^{-2}$  М. Сравнение спектральных свойств коллоидного палладия в растворе и в твёрдой фазе, представленной в виде плёнки на кварцевой поверхности, показывает, что в спектрах растворов возникают широкие полосы поглощения, тогда как в спектрах твёрдой фазы наблюдается тонкая структура полос. Вне зависимости от используемого растворителя спектры поглощения плёнок палладия характеризуются одинаковой формой.

Характер спектров поглощения коллоидных растворов определяется характеристиками растворителя. В ходе экспериментов установлено, что эффективность образования коллоидных форм в растворе понижается с увеличением диэлектрической проницаемости используемого растворителя.

Анализ эффективности осаждения металлического палладия на поверхности кварца показывает, что наиболее эффективно хемосорбция происходит при облучении системы, содержащей  $10^{-2}$  М комплекса в смеси ДМФ : спирт в соотношении 1 : 1 (по объёму). При этом по результатам сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) при облучении УФ светом с длиной волны 254 нм в течение 30 минут формируются островковые плёнки с размером частиц от 50 до 200 нм.

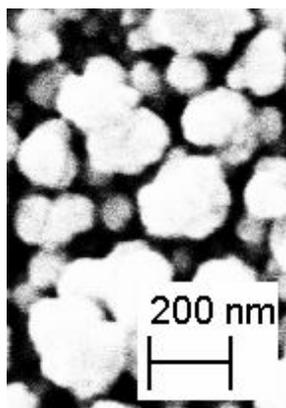


Рис. СЗМ изображение палладиевой плёнки на кварце, полученной при облучении тетрафенилборат бисэтилендиаммин палладия (II) в ДМФ в течение 30 минут,  $\lambda_{\text{возб}}$  254 нм.

## Процессы переноса электрона с участием комплексов благородных металлов с водорастворимыми порфиринами

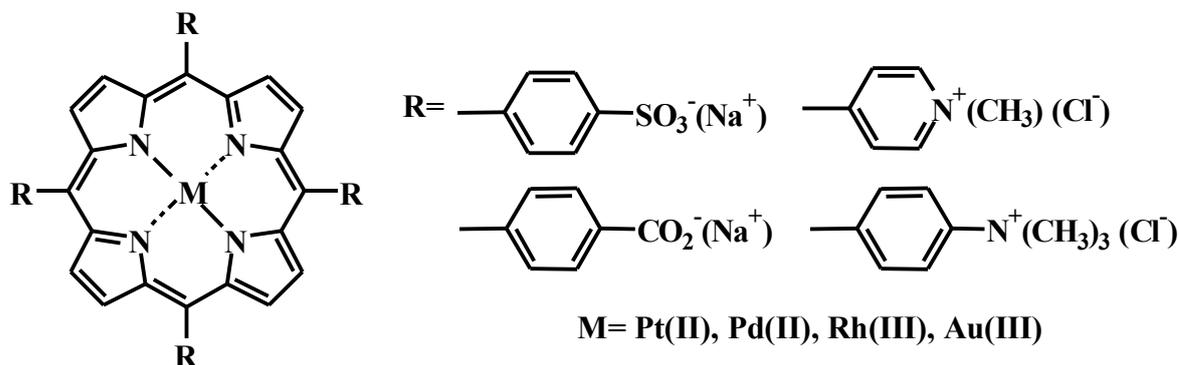
Лобановская А.А.<sup>3</sup> Аспирант

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,  
факультет химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: velveeta@mail.ru

Порфирины играют исключительно важную роль в живой природе. Можно упомянуть лишь о двух природных биологически активных соединениях – хлорофилле и геме, функционирование которых в зеленых листьях растений и в крови человека и животных определяет возможность их существования и развития. Наряду с природными порфиринами, большой интерес представляют синтетические водорастворимые порфирины и их комплексы с металлами. Координационные соединения металлов платиновой группы с водорастворимыми порфиринами образуют новое перспективное семейство фотосенсибилизаторов, т.к. благодаря эффекту тяжелого атома низшее фотоактивное триплетное возбужденное состояние заселяется для них с вероятностью близкой к единице. Такие комплексы могут найти применение для фотодинамической терапии раковых опухолей, а также в качестве фотокатализаторов в системах для конверсии солнечной энергии в химическую и электрическую.

В работе были синтезированы комплексы Pt(II), Pd(II), Rh(III) и Au(III) с четырьмя водорастворимыми порфиринами: *мезо*-тетраakis(4-сульфонатофенил) порфирином (TPPS<sub>4</sub>), *мезо*-тетраakis(4-карбоксифенил) порфирином (TCPP), *мезо*-тетраakis(4-N-метилпиридил) порфирином (TMPyP(4)), *мезо*-тетраakis(4-N,N,N-триметиламинофенил)порфирином (TTMAPP):



Изучены флуоресцентные свойства металлопорфиринов и получены основные характеристики комплексов в низшем триплетном возбужденном состоянии: энергия, время жизни и константы скоростей процессов излучательной и безызлучательной дезактивации энергии электронного возбуждения. Методом циклической вольтамперометрии были изучены окислительно-восстановительные свойства комплексов в основном состоянии, а затем был проведен расчет потенциалов окисления и восстановления металлопорфиринов в триплетном возбужденном состоянии.

Изучены процессы тушения флуоресценции металлопорфиринов необратимо разрушающимися донорами электрона и реакции фотовосстановления металлопорфиринов. Определены продукты фотохимической реакции (флорин-анионы и хлорины) и предложен возможный механизм процессов фотовосстановления. Показано, что в присутствии подходящего гетерогенного катализатора (коллоидной платины) образующиеся в отсутствие кислорода флорин-анионы способны восстанавливать воду до водорода.

<sup>3</sup> Автор выражает признательность доценту, к.х.н. Васильеву В.В. за помощь в подготовке тезисов.

## Фазообразование в системе KCl – KNO<sub>3</sub> – NaNO<sub>2</sub>

Магомедова Г.А.<sup>2</sup>

Научный сотрудник НИИ общей и неорганической химии

Дагестанский государственный педагогический университет, Махачкала, Россия.

E-mail: [sinjorita-85@mail.ru](mailto:sinjorita-85@mail.ru)

Изучение систем, в состав которых входят нитриты, нитраты, хлориды щелочных металлов, является важной и насущной задачей химии неорганических материалов, решение которых позволяет выявить природу взаимной растворимости, описать процессы фазообразования, низкоплавкие расплавы, выгодные в прикладном отношении. С целью создания энергоёмких фазопереходных (ФП) теплоаккумулирующих материалов с регламентируемыми свойствами нами визуально-политермическим (ВПА) и дифференциально-термическим методами анализа, исследована трехкомпонентная система KCl – NaNO<sub>2</sub> – KNO<sub>3</sub>, являющаяся стабильным секущим треугольником четверной взаимной системы Na,K/Cl,NO<sub>2</sub>,NO<sub>3</sub>. По результатам изучения выявлено что, поверхность кристаллизации системы состоит из пяти полей, которые принадлежат исходным компонентам и бинарным соединениям инконгруэнтного характера плавления (KNO<sub>3</sub>·NaNO<sub>2</sub>, KCl·5KNO<sub>3</sub>), замыкающихся в трёх нонвариантных точках (НВТ): две перитектического и эвтектического характера. Состав и температура НВТ подтверждены методом ДТА и приведены в таблице.

Характеристики НВТ трехкомпонентной системы KCl – KNO<sub>3</sub> – NaNO<sub>2</sub>

Обозначение	Состав в мол. %			t, °C	Характер точки
	NaNO <sub>2</sub>	KCl	KNO <sub>3</sub>		
E	59	2	39	135	эвтектика
P <sub>1</sub>	43	3	54	146	перитектика
P <sub>2</sub>	38	3	59	153	перитектика

Полученные результаты по фазовым диаграммам изученных систем могут быть использованы при разработке низкотемпературных фазопереходных теплоаккумулирующих материалов, применяемых в нетрадиционных источниках энергии, работающих в изо- (ФП НВТ) и неизотермических (ФП+Ср+ТХ(термохимический)) (135-300 °C) режимах.

Литература:

1. Гасаналиев А. М., Гаматаева Б.Ю. (2000) Теплоаккумулирующие свойства расплавов. // Успехи химии. Т.69 №2.
2. Тулпарова И.А. Топология и фазообразования в системе Li,Na,K/Cl,NO<sub>2</sub>,NO<sub>3</sub>. Дисс. ... канд. хим. наук. – Махачкала: ДГПУ, 2004. 125с.
3. Магомедова Г.А., Тулпарова И.А., Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю. (2007) Термический анализ двойных хлорид – нитритных систем щелочных металлов / III Всероссийская научная конференция по физико-химическому анализу. Тезисы докладов: Посвящается памяти профессора А.Г. Бергмана. Махачкала, 12-14 апреля. – Махачкала: ДГПУ

1. Работа выполнена при финансовой поддержке по темплану Рособразования (рег.№ 1.01.08, этап 2).

2. Автор выражает признательность профессору, д.х.н. Гаматаевой Б.Ю. и Гасаналиеву А.М. за помощь в подготовке тезиса.

## Диоксид олова, модифицированный силазанами, и его сенсорные свойства

Макеева Е.А.

Аспирант

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

e-mail: [catherine\\_mak@mail.ru](mailto:catherine_mak@mail.ru)

Новый класс материалов, гибридные органо-неорганические наноматериалы, представляет интерес не только для фундаментальных исследований, но и для создания принципиально новых устройств, поскольку объединение органических и неорганических соединений в одном объекте расширяет его функциональные возможности. Например, модификация поверхности нанокристаллических полупроводниковых оксидов, применяемых в качестве материала для газовых сенсоров резистивного типа, позволяет управлять их селективностью и чувствительностью к тем или иным газам.

Данная работа посвящена синтезу и исследованию сенсорных свойств гибридных материалов на основе нанокристаллического диоксида олова, модифицированного полимерной матричной структурой, содержащей углеводородные заместители.

В качестве мономеров для получения модифицирующей структуры были выбраны два типа силазанов: поливинилдиметилсилазан (*Силазан1*) и *изо*-нонилсилазан (*Силазан2*), которые в виде растворов в толуоле наносились на SnO<sub>2</sub>, полученный по стандартной золь-гель методике и нанесённый в виде плёнки на микроэлектронный чип. Далее чипы выдерживались в потоке влажного воздуха при 150°C с целью образования полимерной структуры на поверхности толстой пленки диоксида олова.

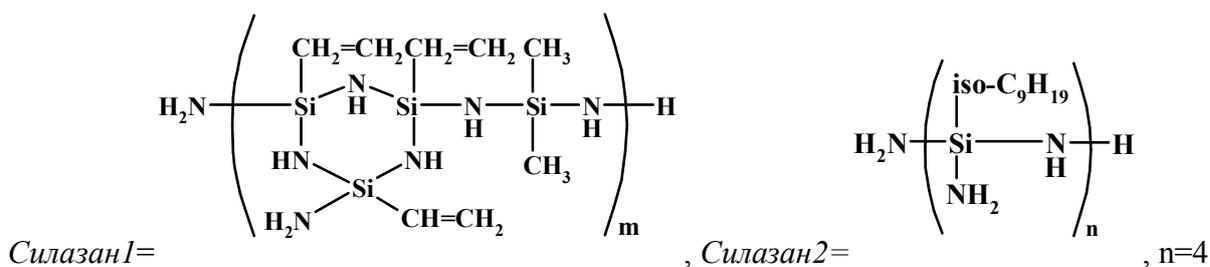


Рис. 1. Кремнийорганические модификаторы.

Исследование сенсорных свойств гибридных материалов проводилось по стандартной методике в автоматизированной ячейке. Величина сенсорного сигнала полученных гибридных образцов определялась по отношению к NO<sub>2</sub> (30 - 170 ppb) и CO (300 - 600 ppm). Измерения проводились в атмосфере сухого воздуха и при относительной влажности RH = 95%. В качестве образца сравнения использовался аналогичный микроэлектронный чип с немодифицированным диоксидом олова.

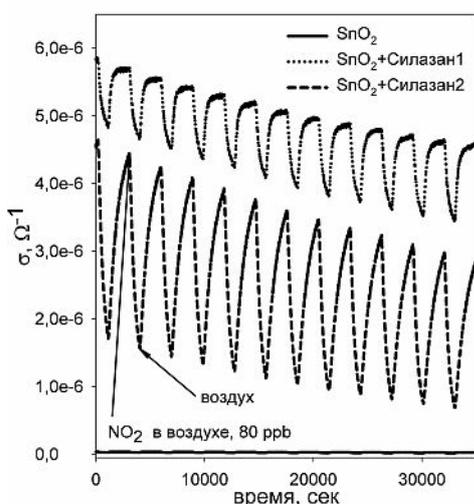


Рис. 2. Электропроводность образцов при 230°C и RH=95% при циклировании состава газовой фазы.

Модификация поверхности SnO<sub>2</sub> *Силазаном2* привела к десятикратному росту чувствительности к диоксиду азота на уровне предельно допустимых концентраций (100 ppb) по сравнению с немодифицированным образцом, причем данный эффект сохраняется и во влажном воздухе (превышение в 4 раза по сравнению с чистым SnO<sub>2</sub>). В свою очередь, образец, модифицированный *Силазаном1*, в сухом воздухе ведёт себя аналогично немодифицированному образцу, а во влажном наблюдается снижение величины сенсорного сигнала по отношению к NO<sub>2</sub> по сравнению с чистым диоксидом олова.

## Электрохимический метод нанесения нанослоя серосодержащего оксида на кислороддефицитный перовскит $\text{PrBaCuFeO}_{5+x}$

Михайличенко Т.В.<sup>4</sup>

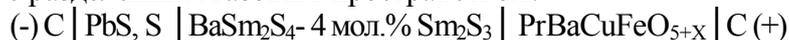
Шиншин А.С.

аспиранты кафедры неорганической и физической химии  
ГОУ ВПО Вятский государственный университет, Киров, Россия

E-mail: [lab230@rambler.ru](mailto:lab230@rambler.ru)

Слоистые кислороддефицитные перовскиты (КДП) Pr-Ba-Cu-Fe-O привлекают повышенное внимание из-за возможности создания на их основе функциональных материалов, пригодных для практического использования в электронной технике. Основная идея работы заключается в том, что электротранспортными свойствами КДП можно управлять путем варьирования анионного состава нестехиометрических оксидов, легируя их микроколичествами гетеропримеси - серы. Для получения нанослоев серосодержащих оксидов на поверхности  $\text{PrBaCuFeO}_{5+x}$  и исследования их транспортных свойств использован электрохимический метод легирования, включающий кулонометрическое титрование и метод ЭДС на базе твердоэлектролитных систем с сульфидионной проводимостью.

Электрохимическое легирование проводилось при температуре 653 К и напряжении  $1 \pm 0.002$  В в ячейке с разделенным газовым пространством:



Выбранные параметры легирования обеспечивали высокие электролитические свойства сульфидпроводящей мембраны и не приводили к изменению состава электролита и электродов из-за возможной потери серы в газовую фазу.

Контроль за изменением электрофизических и электрохимических свойств  $\text{PrBaCuFeO}_{5+x}$  при допировании его серой осуществлялся методами РФА, высокочастотной кондуктометрии и ЭДС.

Исходный  $\text{PrBaCuFeO}_{5+x}$  при  $P_{\text{O}_2} \approx 0,21$  атм. является проводником p-типа, в котором присутствуют нейтральные и заряженные вакансии кислорода [1]. Встраивание серы в нейтральные вакансии может увеличить собственную дырочную проводимость кристалла. Сера, занявшая двукратноионизированную вакансию по кислороду, уменьшает дырочную проводимость за счет появления компенсирующих электронов с последующей аннигиляцией электронов и дырок [2].

Изотермическая зависимость электропроводности  $\text{PrBaCuFeO}_{5+x}$  от количества легирующей серы имеет сложный характер. Изменение парциальной мольной энергии Гиббса симбатно изменению электропроводности. Процесс растворения серы в КДП экзотермичен, а тенденцию увеличения отрицательной энтальпии можно связать с уменьшением количества кислородных вакансий в процессе заполнения их единожды ионизированной серой [3].

Сравнение рассчитанного в первом приближении по второму закону Фика объема кристалла, занятого растворенной серой, с объемом элементарной ячейки базисного оксида позволяет судить о получении нанослоя серосодержащего оксида на поверхности  $\text{PrBaCuFeO}_{5+x}$  и объяснить немонотонное изменение свойств при незначительном изменении состава.

### Литература

1. Клындюк, А.И. Свойства фаз  $\text{RBaCuFeO}_{5+\delta}$  (R - Y, La, Pr, Nd, Sm-Lu). Журн. неорг. материалы, 2006, Т. 42. № 5. – С. 611 – 622.
2. Конев, В.И. Механизм взаимодействия металлов с газами. М.: Наука. 1964. С. 121.
3. Третьяков Ю.Д. Химия нестехиометрических окислов. Изд-во. МГУ. 1974. 364 с.

<sup>4</sup> Автор выражает признательность профессору, к.х.н. Калининой Л.А. за помощь в подготовке тезисов.

# Физико-химическое исследование гетероциклических гидразонов глиоксалевой кислоты и комплексов переходных металлов на их основе

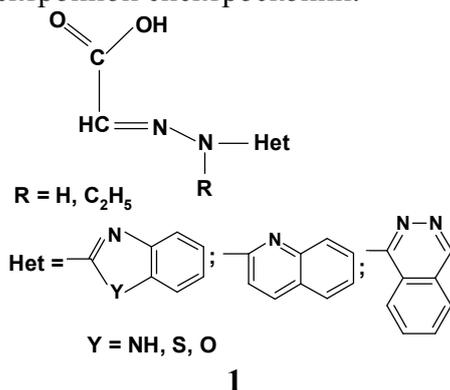
Мищенко А.В.

Аспирант

Южный федеральный университет, химический факультет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: anuta1884@mail.ru

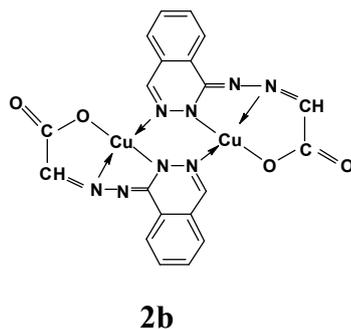
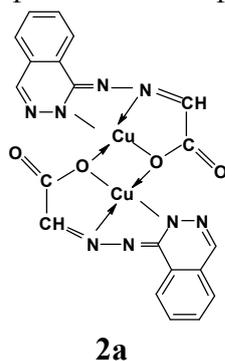
С целью изучения комплексообразующей способности и биологической активности впервые синтезированы систематические ряды новых полифункциональных лигандных систем - производных глиоксалевой кислоты **1**. Состав и строение гетероциклических гидразонов установлены на основе данных элементного анализа, ИК, ЯМР  $^1\text{H}$  и электронной спектроскопии.



Взаимодействием гидразонов **1** с ацетатами  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  были получены соединения состава  $[(\text{HL})_2\text{M}]$ , где  $\text{HL}$  – монодепротонированная форма гидразона. Состав и строение выделенных комплексов установлены методами ИК спектроскопии, магнетохимии, ТГ/ДТА. Величины эффективных магнитных моментов для комплексов никеля(II) лежат в интервале 2,8 – 3,0 М.Б ( $S = 1$ ), а для комплексов марганца(II)  $\mu_{\text{эфф}} = 5,8 - 6,1$  М.Б. ( $S = 5/2$ ).

Результаты исследования комплексов на основе ацетата  $\text{Cu(II)}$  с хинолиноил-, бензоксазолилгидразонами указывают на моноядерное строение металлохелатов состава  $[\text{CuL}]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ . Их  $\mu_{\text{эфф}}$  составляют 1,78 - 2,0 М.Б.

Комплексы  $\text{Cu(II)}$  с фталазиноилгидразоном глиоксалевой кислоты имеют биядерное строение типа **2**, причем димеризация в данных комплексах возможна как через донорные атомы альдегидного фрагмента **2a**, так и через диазиновую цепочку фталазиновых фрагментов **2b**.



Изучение температурной зависимости магнитной восприимчивости комплекса **2** показало, что он характеризуется обменным взаимодействием антиферромагнитного типа. Величина параметра обменного взаимодействия ( $2J = -136 \text{ см}^{-1}$ ) позволяет предположить реализацию структуры типа **2a**.

Аналогичное строение имеет комплекс на основе ацетата  $\text{Zn(II)}$ , биядерное строение которого также подтверждается данными ПМР спектроскопии.

Изучение бактериостатической активности гетарилгидразонов глиоксалевой кислоты в отношении *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli* показало, что наибольшей активностью обладает хинолиноилгидразон глиоксалевой кислоты.

## Различные способы получения нанокристаллов феррита иттрия

*Нгуен Ань Тьен<sup>1</sup>*

*аспирант*

*Воронежский государственный университет,  
химический факультет, Воронеж, Россия*

*E-mail: anhtien0601@rambler.ru*

Известно, что в том случае, когда магнетик находится в наноструктурном состоянии, его магнитные характеристики (доменная структура, температура Кюри, коэрцитивная сила и т.д.) могут значительно меняться по сравнению с характеристиками, известными для объемных материалов. Из обширного класса магнитных материалов широкое применение в промышленности нашли ферриты. В этой связи целесообразным было получение нанокристаллов  $\text{YFeO}_3$  различными способами, а также проведение исследований их магнитных свойств.

Нанокристаллический  $\text{YFeO}_3$  получали дегидратацией совместно осажденных гидроксидов иттрия и железа (III) в различных условиях: 1) в кипящей воде; 2) в холодной воде; 3) при комнатной температуре с добавлением олеиновой кислоты (в качестве ПАВ); 4) при комнатной температуре без использования ПАВ.

Данные рентгеновской дифракции порошков (ДРОН-4), полученных описанными выше методами, показали, что независимо от метода получения после отжига при  $750^\circ\text{C}$  в течение 30 мин. образуются кристаллы  $\text{YFeO}_3$ .

Исследование методами сканирующей (JSM-6380 LV), просвечивающей электронной микроскопии (ЭМБ-100 БР) и атомно – силовой микроскопии (Solver P47 Pro) показало, что порошки, полученные совместным осаждением в кипящей воде, однородны, их частицы приблизительно сферической формы с несколько размытой огранкой размером в основном до 30 нм. Порошки, полученные из остальных способов, образуют отдельные наночастицы и агломераты, сильно отличающиеся по размерам: мелкие – порядка 20 нм, средние приблизительно сферической формы – от 40 – 60 нм и крупные частицы, имеющие вытянутую форму, размером от 80 – 100 нм и больше.

Исследование магнитных характеристик с помощью вибрационного магнетометра обнаружено, что намагниченность  $\text{YFeO}_3$ , полученного в холодной воде, более чем на порядок выше, чем у ферритов, синтезированных в кипящей воде и в воде с добавлением ПАВ или без ПАВ при комнатной температуре. Значения коэрцитивной силы у исследованных ферритов также зависят от условий получения:  $H_c = 50$  Э у феррита, полученного в холодной воде, а ферриты, синтезированные в кипящей воде и в воде при комнатной температуре с добавлением ПАВ и без использования ПАВ, характеризуются коэрцитивной силой 27, 29 и 35 Э соответственно.

Таким образом, дегидратацией совместно осажденных гидроксидов иттрия и железа (III) получен нанокристаллический  $\text{YFeO}_3$  размером в основном до 100 нм. Показано, что размер, морфология и магнитные свойства образующихся после отжига осадков различаются в зависимости от использованной схемы соосаждения гидроксидов иттрия и железа (III).

<sup>1</sup> Автор выражает признательность профессору, д.х.н. Митговой И.Я. за помощь в подготовке тезисов, профессору, д.ф.-м.н. Стогню О.В. за измерение магнитных свойств и преподавателю, к.ф.-м.н. Солдатенко С.А. за исследование на просвечивающей электронной микроскопии «ЭМБ – 100 БР».

### Литература

1. Ильичева А. А., Оленин А. Ю., Подзорова Л. И., Шевченко В. Я., Лазарев В. Б., Изотов А. Д. Влияние поверхностно-активных веществ на агломерацию и структуру стабилизированного оксида циркония, получаемого золь – гель методом // Неорган. Матер. 1996. № 7(32). С. 833 – 837.

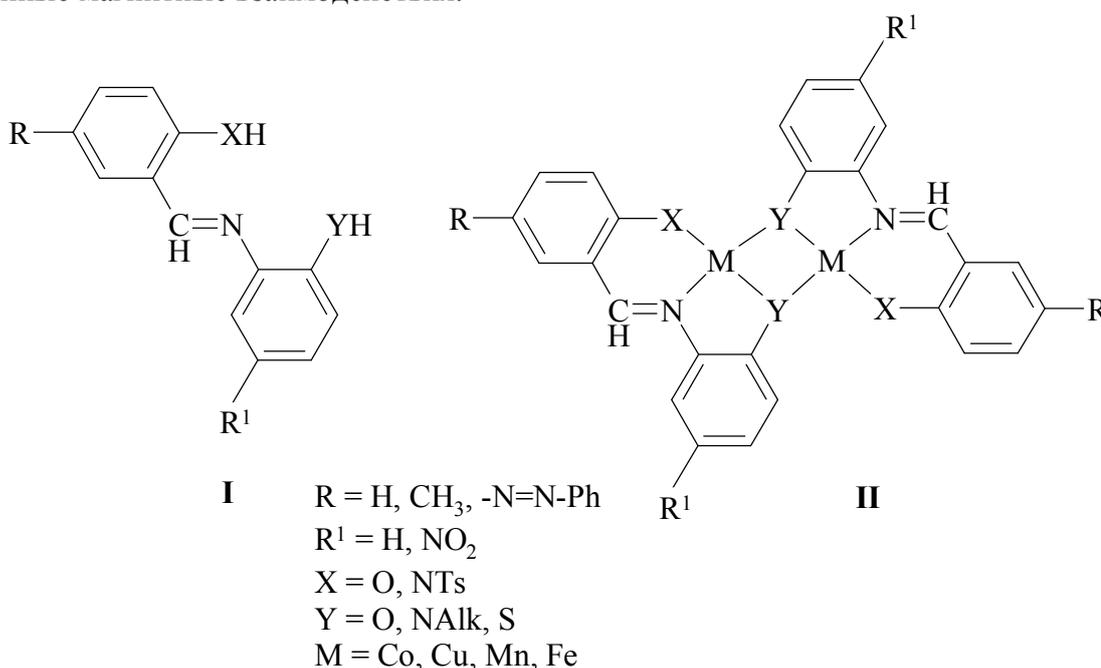
## Магнитно-структурные корреляции в ряду новых биядерных комплексов меди (II) с тридентатными азометиновыми лигандами<sup>5</sup>

Николаевский С.А.

аспирант

НИИ Физической и органической химии Южного Федерального Университета  
sanikoil@inbox.ru

В продолжение работ по направленному синтезу хелатирующих лигандных систем и металлокомплексов на их основе, получены новые тридентатные азометины 5-фенил-азосалицилового альдегида. Азометиновые производные, имеющие периферийный азобензольный хромофор, представляют особый интерес как потенциальные лиганды для получения комплексов, проявляющих фотоиницируемый «кроссовер»-эффект и обменные магнитные взаимодействия.



Строение азометинов **I** изучено методами ИК, УФ, ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии. Показано, что в случае R = -N=N-Ph наиболее устойчивым является *транс*-изомер. Фотохимическая реакция образования *цис*-изомера может быть проведена лишь до уровня фотостационарного состояния, когда скорости прямых и обратных процессов уравниваются.

Выводы о строении координационных соединений **II** сделаны на основе данных ИК и УФ спектроскопии, низкотемпературной магнетохимии и рентгеноструктурного анализа. Локальное атомное окружение атомов металла в хелатах **II** исследовано методом рентгеновской спектроскопии поглощения (EXAFS).

Температурные магнетохимические исследования медных комплексов **II** в интервале 2-300 К показали, что в зависимости от заместителя X наблюдается различный характер обменного взаимодействия: при X=S – ферромагнитный, а при X=O, N-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> – антиферромагнитный.

<sup>1</sup>Автор выражает благодарность Гарновскому А.Д., Бурлову А.С., Кошкинко Ю.В., Богомякову А.С., Безуглому С.О., Власенко В.Г. за помощь в проведении эксперимента и обсуждении результатов

**Моно-, биядерные- и макроциклические тетраядерные циклопалладированные комплексы на основе на основе 2-(2'-тиенил)пиридина и 4,4'-бипиридила.**

**Панова Александра Геннадьевна**

аспирант

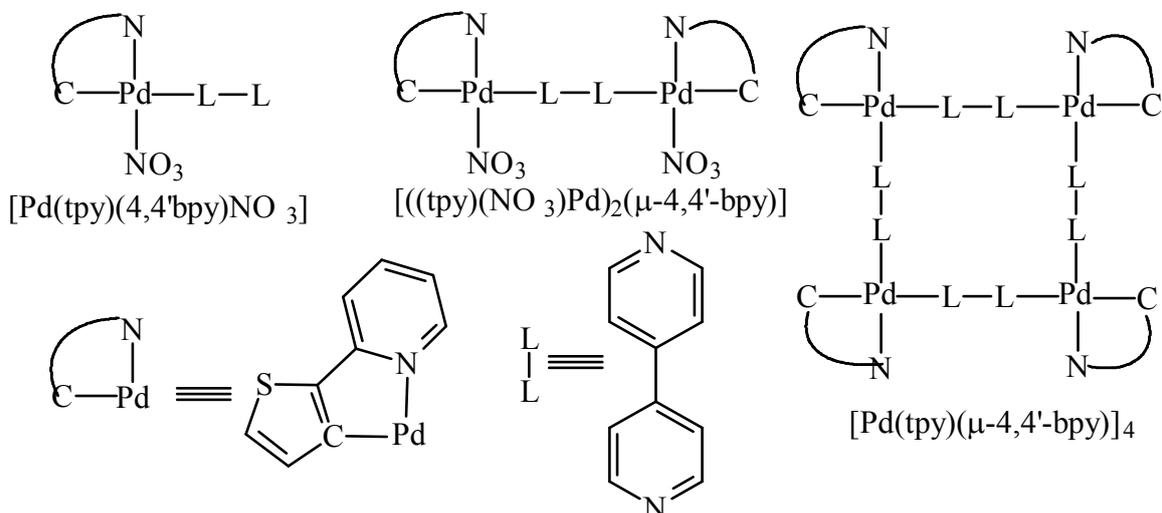
Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [aqp-13@inbox.ru](mailto:aqp-13@inbox.ru)

Молекурно-организованные металлокомплексные системы являются перспективными соединениями для разработки химических и оптоэлектронных устройств. Особое внимание привлекают самоорганизующиеся координационно-ненасыщенные комплексы с фото- и электрочувствительными мостиковыми и периферийными лигандами [1].

В работе представлены результаты по синтезу, идентификации, спектроскопическим и электрохимическим свойствам координационно-ненасыщенных моно- и биядерным  $[\text{Pd}(\text{tpy})(4,4'\text{-bpy})]^+$  и  $[\text{((tpy)(NO}_3\text{)Pd)}_2(\mu\text{-}4,4'\text{-bpy})]$  комплексам, а также макроциклической тетраядерной  $[\text{Pd}(\text{tpy})(4,4'\text{-bpy})]_4^{4+}$  металлокомплексной системе на их основе ( $\text{tpy}^-$  - депротонированная форма 2-(2'-тиенил)пиридина, 4,4'-bpy – 4,4'-бипиридил):



Состав и строение комплексов исследовано методом ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии, отражающей характер изменения электронной плотности карбоанионной и пиридиновой части периферийного и мостикового 4,4'-бипиридила в результате донорно-акцепторного взаимодействия с палладием. Результаты ЯМР спектроскопии, указывающие на ортогональное расположение пиридиновых колец мостикового 4,4'-бипиридильного лиганда относительно координационной плоскости, подтверждены данными рентгеноструктурного анализа биядерного комплекса.

В рамках модели локализованных молекулярных орбиталей проведено отнесение электронных спектров поглощения, люминесценции и одноэлектронных волн восстановления комплексов. Показано, что длинноволновые полосы поглощения и колебательно-структурированные спектры люминесценции комплексов обусловлены спин-разрешенными и спин-запрещенными оптическими переходами, локализованными на  $\{\text{Pd}(\text{tpy})\}$  металлокомплексном фрагменте, тогда как первая волна восстановления связана с переносом электрона на  $\pi^*$ -орбиталь мостикового лиганда.

### Литература

1. М.В. Пузык, О.А. Фарус, О.А. Родионова, К.П. Балашев. Новые люминесцирующие комплексы Pd(II) с бензотиазолом. // Оптика и спектроскопия 2007. Т. 102. № 4. С. 568-571.

Автор выражает признательность проф. Балашеву К.П. за помощь в подготовке тезисов и Протс Ю. за определение структуры биядерного комплекса в институте Макса Планка (г. Дрезден, Германия).

**Влияние природы заместителя R в карбоксилатном лиганде на строение и реакционную способность бинарных карбоксилатов палладия  $[Pd(\mu-RCO_2)_2]_3$**   
**Подобедов Роман Евгеньевич, Стромнова Татьяна Алексеевна**

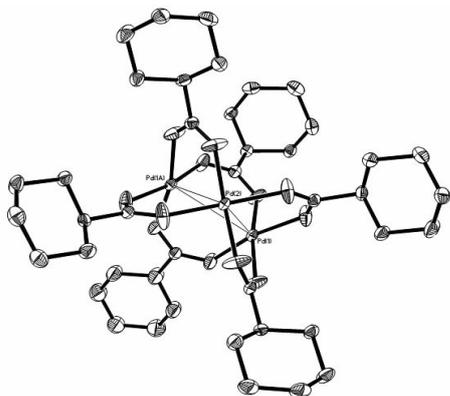
*Младший научный сотрудник*

*Московская государственная академия тонкой химической технологии  
им. М.В. Ломоносова*

*E-mail: [bambryounger@gmail.com](mailto:bambryounger@gmail.com)*

Бинарные карбоксилаты палладия  $[Pd(\mu-RCO_2)_2]_3$  представляют собой удобные объекты для изучения влияния природы заместителя R на строение и реакционную способность карбоксилатных комплексов Pd. Число структурно охарактеризованных соединений палладия такого типа невелико. Все они имеют близкое строение: трехъядерный циклический металлоостов, по сторонам которого координированы пары  $\mu-RCOO$  лигандов. Однако свойства этих соединений зависят от природы заместителя R в карбоксилатной группе.

В работе был синтезирован ряд карбоксилатов палладия  $[Pd(\mu-RCO_2)_2]_3$  с различными донорными и акцепторными заместителями R в карбоксилатном лиганде, где R=Me, CF<sub>3</sub>, CCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl, CMe<sub>3</sub>, *цикло*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, Ph. Для изучения зависимости строения комплексов  $[Pd(\mu-RCO_2)_2]_3$  от электронных свойств заместителя R (R=Me, CF<sub>3</sub>, CCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl, CMe<sub>3</sub>, *цикло*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, Ph), в рамках теории функционала плотности, выполнен квантово-



Строение комплекса  
 $Pd_3(\mu-C_6H_{11}CO_2)_6$  по данным  
РСА

химический расчет геометрических параметров синтезированных соединений. В случае комплексов, охарактеризованных методом РСА (R= Me, CF<sub>3</sub>, CMe<sub>3</sub>, *цикло*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>) проведен сравнительный анализ экспериментальных и расчетных данных с целью проверки адекватности выбранного метода расчета и приближений для описания структурных характеристик данного класса полиядерных соединений. Установлено, что с увеличением донорного характера заместителя R наблюдается значительное (до 0.1Å) укорочение расстояния Pd–Pd.

Впервые для определения ядерности карбоксилатных комплексов применен метод ESI-MS. Из всего ряда полученных соединений методом

РСА охарактеризованы только комплексы с R=Me, CF<sub>3</sub>, CMe<sub>3</sub>, *цикло*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, причем циклогексилкарбоксилат  $Pd_3(\mu-C_6H_{11}CO_2)_6$  впервые получен и структурно охарактеризован в рамках данной работы. Рентгеноструктурные данные для комплексов с R=Me, CF<sub>3</sub>, CMe<sub>3</sub>, *цикло*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> хорошо согласуется с квантово-химическими расчетами и ESI-MS. Таким образом, совместное использование методов квантовой химии и ESI-MS позволяет получить данные о строении карбоксилатных комплексов в тех случаях, когда метод РСА не может быть применен.

Влияние природы заместителя R на реакционную способность карбоксилатов палладия было изучено на примере взаимодействия NO с  $[Pd(\mu-RCO_2)_2]_3$ . Исследования показали, что действие NO на карбоксилаты палладия  $[Pd(\mu-RCO_2)_2]_3$ , содержащие акцепторные заместители R=CF<sub>3</sub>, CCl<sub>3</sub> приводит к образованию комплексов состава  $Pd_4(\mu-NO)_4(\mu-RCO_2)_4$  с циклическим металлоостовом. В случае заместителей R=CH<sub>2</sub>Cl, Ph, Me, CMe<sub>3</sub> реакция  $[Pd(\mu-RCO_2)_2]_3$  с NO также приводит к образованию нитрозильных комплексов, но другого состава  $Pd_4(\mu-NO)_2(\mu-RCO_2)_6$ .

Автор работы выражает благодарность к.х.н. Чуракову А.В. (ИОНХ РАН) за проведение рентгеноструктурных исследований и д.х.н. Максимова А.Л. (МГУ) за масс-спектральные исследования, а также РФФИ за финансовую поддержку работы (проект № 07-03-00682)

## Графитовая фольга, модифицированная антиоксидантами

**Савченко Денис Витальевич, Грачев Марат Евгеньевич**

*аспирант, студент*

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

*E-mail: Savchenko\_D@rambler.ru*

Графитовая фольга (ГФ) на основе терморасширенного графита (ТРГ) нашла широкое применение прежде всего в качестве разных типов уплотнений. В инертной среде или в вакууме ГФ устойчива до  $T \sim 3000^\circ\text{C}$ , однако, на воздухе выше  $450^\circ\text{C}$  начинается ее интенсивное окисление. Поэтому целью настоящей работы являлось разработка метода модифицирования ТРГ и получения на его основе ГФ с антиокислительными свойствами.

В качестве антиоксидантов используют многие неорганические соединения, такие как карбид кремния [1], фосфаты [2] и др. Нами были использованы два способа введения оксида бора в ГФ: на стадии синтеза интеркалированных соединений графита (ИСГ) и обработкой продуктов гидролиза ИСГ раствором борной кислоты. При нагревании выше  $500^\circ\text{C}$  композита ТРГ- $\text{B}_2\text{O}_3$  оксид бора плавится и покрывает поверхность частиц ТРГ тонкой пленкой и может работать в качестве антиоксиданта.

Исходным материалом был природный графит с фракционным составом 0,3-0,4 мм и содержанием золы  $<0,2\%$ . В первом случае проводили синтез коинтеркалированных соединений графита I степени ( $I_c=8,2\text{\AA}$ ) в смеси борной и серной кислоты в разных соотношениях (от 1:1 до 1:5). Во втором случае, сначала синтезировали жидкофазным методом ИСГ азотной кислоты II степени, а далее продукты гидролиза обрабатывали 3,45% спиртовым раствором борной кислоты. Полученный двумя способами модифицированный материал подвергали термодеструкции при  $900^\circ\text{C}$  с последующей прокаткой без связующего между валками.

Композиты были исследованы методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, элементного и химического анализа, термогравиметрии.

Для полученных материалов наблюдается значительное увеличение насыпной плотности и уменьшение удельной поверхности в  $\sim 2$  раза по сравнению с ТРГ на основе чистых ИСГ нитрата и бисульфата графита. Наличие оксида бора в ТРГ было подтверждено методом химического и элементного анализа, который проводили на лазерном масс-спектрометре ЭМАЛ 2.

Термогравиметрические исследования образцов модифицированного ТРГ плотностью  $1 \text{ г/см}^3$  проводили на синхронном термоанализаторе *NETZSCH STA 449C Jupiter*. Образцы нагревали до  $1000^\circ\text{C}$  в потоке воздуха (50 мл/мин) со скоростью  $5^\circ/\text{мин}$  и регистрировали изменение массы в процессе эксперимента. Было показано, что температура начала окисления всех композитов сдвигается на  $\sim 200^\circ\text{C}$  в сторону более высоких температур по сравнению с обычным ТРГ.

Таким образом, не зависимо от способа, введение оксида бора расширяет диапазон рабочих температур материалов на основе ТРГ до  $\sim 750^\circ\text{C}$ .

### Литература

1. Q. Zhu, X. Qiu, C. Ma. Oxidation resistant SiC coating for graphite materials. //Carbon. V.37. 1999. P. 1475–1484.
2. W. Lu, D.D.L. Chung. Oxidation protection of carbon materials by acid phosphate impregnation. // Carbon. V.40. 2002. P. 1249–1254.

## Смешаннолигандное комплексообразование кальция и магния с гепарином и аминоксусной кислотой

Семёнов Артём Николаевич<sup>6</sup>

аспирант

Тверской государственной университет, химический факультет. Тверь, Россия

E-mail: s012681@mail.ru

Все большую актуальность в наше время приобретает создание новых эффективных противосвертывающих препаратов – антикоагулянтов. За последние 60 лет гепарины, как эффективные и нетоксичные антикоагулянты, получили широкое распространение в медицинской практике. Известно, что ряд биологически активных веществ способен усиливать антикоагулянтный эффект гепарина [1, 2].

Глицин (аминоксусная кислота), как аргинин и пролин, входит в состав линейных гипролиновых пептидов – продуктов распада коллагена, характеризующихся сходством структур, биоактивностей и вызывающих значительное подавление некоторых реакций коагуляции крови и снижение агрегации тромбоцитов. В гепаринсвязывающей области коллагена возможно образование устойчивых комплексов гепарина с каждой из указанных аминокислот и их комбинациями [3].

Методами рН-метрического титрования и математического моделирования химических равновесий растворов  $\text{Na}_4\text{hep} - \text{HGly} - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$  ( $I=0.15\text{NaCl}$ ) исследовано комплексообразование гепарина с глицином, применяемым в медицине для нормализации процессов возбуждения и торможения в центральной нервной системе. Установлено, что гепарин может образовывать с глицином ряд устойчивых комплексных форм:  $\text{hepGly}_3^{7-}$  ( $\lg\beta=9.42\pm 0.10$ ),  $\text{H}_2\text{hepGly}_3^{5-}$  ( $\lg\beta=28.80\pm 0.10$ ) и  $\text{H}_3\text{hepGly}_3^{4-}$  ( $\lg\beta=36.45\pm 0.14$ ). Форма  $\text{H}_3\text{HepGly}_3^{4-}$  доминирует в физиологическом интервале рН ( $6.80\leq\text{pH}\leq 7.40$ ). Стехиометрия компонентов комплекса  $\text{hep}$  и  $\text{Gly}$  (1:3) подтверждена спектральными исследованиями (УФ-область) и согласуется с работами [4, 5]. Идентификация стехиометрии важна для определения соотношения исходных концентраций компонентов в растворе (1:3) с целью оптимизации методик синтеза.

Результаты моделирования равновесий по данным рН-метрии в пятикомпонентных системах состава  $\text{MCl}_2 - \text{Na}_4\text{hep} - \text{HGly} - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$  ( $\text{M}: \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ ), ( $I=0.15\text{NaCl}$ ) показали, что ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  образуют устойчивые протонированные смешаннолигандные комплексы с гепарином и глицином состава  $\text{MH}_3\text{hepGly}_3^{2-}$ . Константы образования смешаннолигандных комплексов на порядок превосходят константы образования однотипных форм кальция и магния с гепарином. В интервале рН стабильности плазмы крови содержание ионов кальция снижается в зависимости от соотношений исходных концентраций компонентов  $\text{Na}_4\text{hep}$ ,  $\text{HGly}$  и  $\text{CaCl}_2$ . При соотношениях 1:3:1 оно уменьшается в 5.7 раза за счет образования доминирующего комплекса  $\text{CaH}_3\text{hepGly}_3$ , а при эквимоллярных концентрациях 1:1:1 – уменьшается в 3.5 раза, концентрация комплекса  $\text{CaH}_3\text{hepGly}_3^{2-}$  в 3 раза меньше концентрации  $\text{NaCahep}^-$ .

### Литература

1. Кудряшов Б.А. и др. // Бюл. эксперим. биологии и медицины. 1992. Т. 114. № 12. С. 609–611.
2. Ляпина Л.А., Пасторова В.Е., Николаева Л.С. // Изв. РАН, Сер. биол. 2005. №2. С.221-225.
3. Samonina G., Ashmarin I., Lyapina L. // Pathophysiology. 2002. V. 8. P. 229-234.
4. Fromm J.R. et al. // Archives of Biochemistry and Biophysics. 1997. V. 343. №1. P.92-100.
5. Wiseman T., Williston S. et al. // Analytical Biochemistry. 1989. V. 179. P.131-137.

<sup>6</sup> Работа выполнена под руководством с.н.с., к.х.н. Николаевой Л.С. МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет

# Фазовые равновесия в системе LiCl – SrClF – SrCO<sub>3</sub><sup>1</sup>

Тагзирова М.Т.<sup>2</sup>

Научный сотрудник НИИ общей и неорганической химии

Дагестанский государственный педагогический университет, Махачкала, Россия

E-mail: tagzirov@mail.ru

В настоящее время актуальна разработка энергоемких фазопереходных теплоаккумулирующих материалов, используемых в нетрадиционных источниках энергии для аккумулирования тепла, в частности, солнечной энергии. Перспективными в этом плане признаны галогенидные расплавы щелочных и щелочноземельных металлов.

Целью настоящей работы является изучение фазообразования трехкомпонентной системы LiCl – SrClF – SrCO<sub>3</sub>, визуально-политермическим (ВПА) и дифференциально-термическим (ДТА) методами анализа.

В элементы ограничения исследуемой системы входят двухкомпонентные системы, изучены нами впервые, определены состав и температур невариантных точек (НВТ) (таб.).

Из информации по граневым элементам нишей мерности можно предположить, что в системе реализуются три НВТ, две из которых перитектического и одна эвтектического характера. Для подтверждения данного прогноза методом ВПА изучено девять внутренних разрезов. По результатам которых построена поверхность кристаллизации системы, состоящая из пяти полей, принадлежащих трем исходным компонентам и двум бинарным соединениям, замыкающихся в эвтектической и перитектических точках. Состав и температура НВТ подтверждены методом ДТА и приведены в таблице.

Характеристики невариантных точек  
трехкомпонентной системы LiCl – SrClF – SrCO<sub>3</sub>

Обозначение	t, °C	Состав, мол. %			Характер точки
		LiCl	SrClF	SrCO <sub>3</sub>	
<i>p</i> <sub>1</sub>	888	-	20	80	перитектика
<i>p</i> <sub>2</sub>	810	-	50	50	перитектика
<i>e</i> <sub>1</sub>	780	-	67	33	эвтектика
<i>e</i> <sub>2</sub>	487	87	13	-	эвтектика
<i>e</i> <sub>3</sub>	412	73	-	27	эвтектика
<i>E</i> <sub>1</sub>	390	71	7	22	эвтектика
<i>P</i> <sub>1</sub>	804	50,5	33,5	16	перитектика
<i>P</i> <sub>2</sub>	560	62	8	30	перитектика

Полученные результаты могут быть использованы при разработке высоко- и среднетемпературных фазопереходных теплоаккумулирующих материалов, применяемых в нетрадиционных источниках энергии.

## Литература

1. Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю. (2000) Теплоаккумулирующие свойства расплавов. Махачкала: ИРТЭ.
2. Тагзирова М.Т., Гаматаева Б.Ю., Гасаналиев А.М., Сефиралиев Т.И., Круглова Д.Э. (2008) Фазовый комплекс системы LiF-LiCl-SrCO<sub>3</sub> и термодинамические свойства ее эвтектических смесей // ЖНХ, Т.53, №2.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке по темплану Рособразования (рег. № 1.01.08, этап 2).

<sup>2</sup> Автор выражает благодарность профессору, д.х.н. Гасаналиеву А.М. и Гаматаевой Б.Ю. за помощь в подготовке тезиса.

## Синтез нанокристаллов Cd(Cu)Se в форме сфер и тетраподов - зависимость формы от содержания меди

*Тананаев П.Н.*

*аспирант 3 г.о.*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: peternt@gmail.com*

В работе исследовался процесс роста коллоидных квантовых точек (КТ) CdSe, легированного Cu. Высокий квантовый выход люминесценции и возможность варьирования длины волны излучения КТ CdSe объясняет интерес к их использованию в качестве биометок. Введение в структуру КТ примесей d-металлов позволяет дополнительно модифицировать их основные свойства и придать им новые. Так, как показано в работе, введение меди приводит к появлению интенсивной ИК-люминесценции в диапазоне 700-900 нм с временами жизни от сотен наносекунд до единиц микросекунд, что представляет интерес для повышения контрастности наблюдения биометок в живых тканях.

Изначально в работе использовался метод синтеза из карбоксилатов кадмия, меди и триоктилфосфин-халькогенидов по методике, аналогичной [1]. Получены и выделены сферические КТ Cd(Cu)Se. Отдельно исследована реакция прекурсора меди и триоктилфосфин-селенида, приводящая к образованию побочного продукта – селенида меди. Найдены условия, при которых образование побочного продукта подавляется. Легирование данным методом позволяет вводить до 1 ат.% Cu; примесь распределена по ансамблю нанокристаллов согласно закону Пуассона.

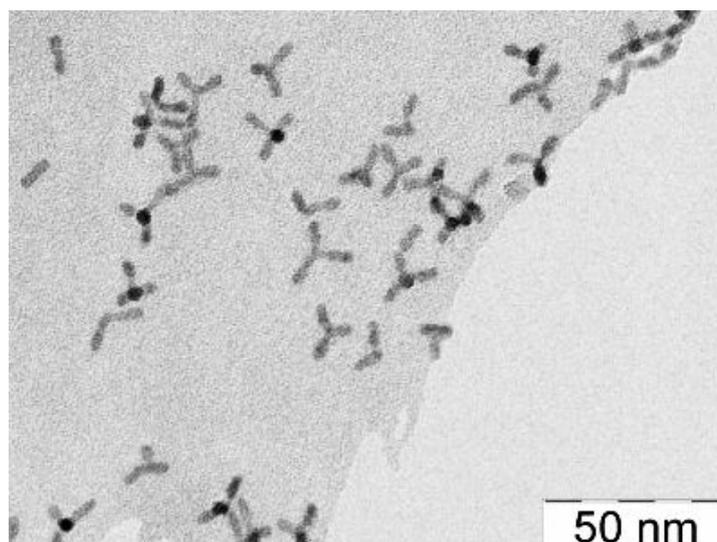


Рис. 1. Пример наночастиц Cd(Cu)Se, растущих в форме тетраподов.

Для ввода большего количества примеси был использован альтернативный прекурсор, кластер  $Cu_4I_4(PPh_3)_4$ . Его использование позволяет вводить до 5 ат. % Cu в тех же условиях синтеза. Одновременно замечено, что ввод большого количества меди приводит к изменению формы растущих нанокристаллов (см. Рис. 1), что является новым результатом. Показано, что существующие модели объяснения роста тетраподов не работают. Мы предполагаем, что примесь Cu в большом количестве препятствует росту по ряду направлений, одновременно способствуя росту по другим, что и является причиной роста нанокристаллов несферической формы.

### Литература

1. R.B.Vasiliev, S.G.Dorofeev, D.N.Dirin, D.A.Belov, T.A.Kuznetsova (2004) Synthesis and optical properties of PbSe and CdSe colloidal quantum dots capped with oleic acid // *Mendeleev Commun.* №14, p. 169.

# Анализ комплексообразования алюминия с комплексонами, производными янтарной кислоты<sup>1</sup>

Толкачева Людмила Николаевна<sup>2</sup>

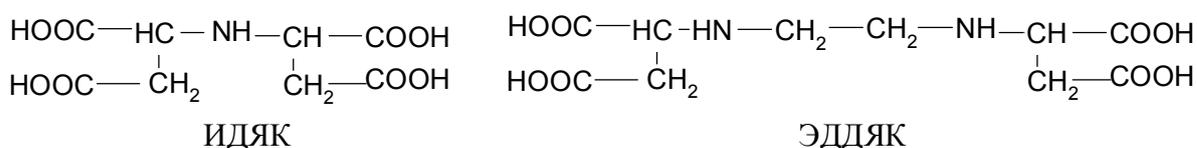
Аспирант

Тверской государственной университет, химический факультет, Тверь, Россия

E-mail: [varlamova.l@mail.ru](mailto:varlamova.l@mail.ru)

Совокупность химических и технологических свойств исследуемых комплексонов (иминодиянтарной кислоты, ИДЯК и этилендиаминдиянтарной кислоты, ЭДДЯК), их биологическая активность, обусловленная наличием в их структуре фрагментов янтарной кислоты, доступность исходных реагентов и способность в условиях живой природы или естественных сбросов быстро разлагаться на аминокислоты делают их интересными объектами для всестороннего изучения.

Структурные формулы этих комплексонов следующие:



Константы устойчивости комплексов Al с ИДЯК были получены нами методом потенциометрического титрования (расчет проводился по программе CLINP 2.0)[1], а с ЭДДЯК – косвенным полярографическим методом, а также методом с использованием стационарного ртутного электрода и вспомогательного лиганда («трена») (расчет проводился по методу Ледена) [2]. Результаты представлены в таблице.

Комплексоны	pK <sub>4</sub>	Частицы	
		AlL	AlHL
ИДЯК	10.02	11,1 ± 0,1	12,2 ± 0,2
ЭДДЯК [2]	9.84	13,8	-

Из табл. видно, что устойчивость комплексов Al с ЭДДЯК выше, чем с ИДЯК, хотя основность у атома азота ИДЯК (pK<sub>4</sub> = 10,02) выше чем у атома азота ЭДДЯК (pK<sub>4</sub> = 9,84). Это можно объяснить тем, что в комплексах с Al ЭДДЯК реализует большую дентантность, нежели ИДЯК.

## Литература

1. Князева Н.Е. Автореф. Дисс. ... канд. хим. наук, Тверь, 2002.
2. Колосова М.Х. Автореф. Дисс. ... канд. хим. наук, Томск, 1974.

<sup>1</sup> Тезисы доклада основаны на материалах исследований, проведенных в рамках Целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009 – 2010 годы). Рег. № 2.1.1/6867

<sup>2</sup> Автор выражает признательность профессору, д.х.н. Никольскому В.М. за помощь в подготовке тезисов.

## Формирование оксидных структур Ce–Ti–O в силикатных стеклах<sup>7</sup>

Трусова Екатерина Евгеньевна<sup>8</sup>

Младший научный сотрудник кафедры технологии стекла и керамики  
Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

E-mail: [trusovakaterina@mail.ru](mailto:trusovakaterina@mail.ru)

Силикатные стекла занимают особое место среди неорганических материалов вследствие широкой распространенности в природе и уникальных во многих случаях функциональных свойств [1]. В оптических технологиях стекла находят разнообразное применение для деталей оптоэлектроники и нелинейной оптики, открывая возможности управления оптическими свойствами за счет регулирования химического состава, как самого стекла, так и дополнительных компонентов. Научный и практический интерес к стеклам обусловлен особыми свойствами самой стеклянной матрицы и формирующимися в них структурами в виде частиц металлов, полупроводников или сложных оболочечных частиц, которые существенно изменяют свойства стекла, позволяя придавать ему новые функциональные параметры. В рамках наших разработок представляют интерес стекла, допированные оксидами церия и титана, присутствие которых обеспечивает проявление требуемых колориметрических характеристик. Сочетание в составах стекол оксидов церия и титана обеспечивает характерное избирательное поглощение света и дает возможность применять их для колб автомобильных ламп ярко-желтой и оранжевой окраски, а также термостабильных светофильтров отсекающих УФ область спектра [2].

Проведенные оптические исследования серий силикатных стекол с различным молярным соотношением оксидов церия и титана позволило установить, что появление характерной окраски Ce–Ti-содержащих стекол определяется образованием оксидных структур, из химически связанных с кислородом ионов церия и титана, стабилизирующихся в матрице стекла. Несмотря на то, что в большинстве случаев в стеклах, окрашенных ионами металлов ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  и др.), последние не формируют оксидных структур, в исследуемых материалах при участии двух допантов установлено формирование нанометровых образований, состав которых предполагается в форме двойных оксидов переменного состава  $\text{Ce}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ . Вариация стехиометрии в последних ответственна за изменение оптических свойств в довольно узких пределах (поглощение в коротковолновой части видимой области, обуславливающее желтую и оранжевую окраску). Согласно данным измерений методом малоуглового рассеивания (РМУ) рентгеновского излучения размер их порядка  $18 \text{ \AA}$ , причем он увеличивается при увеличении доли  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ . Данные по оптическому пропусканию, фотолюминесценции, РФЭС и ЭПР стекол не дают однозначного ответа о количественном присутствии разных степеней окисления церия и титана, но вероятно преимущественное нахождение титана в виде  $\text{Ti}^{4+}$ , а церия – в двух состояниях  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$ , но их связанный характер усложняет спектроскопическое проявление, что требуется дальнейших исследований неоптическими методами.

### Литература

1. Shelby J.E. (1977) Introduction to glass science and technology: The Royal Soc. Chem. London.
2. Трусова Е.Е., Бобкова Н.М., Гурин В.С., Горбачук Н.И. (2007). Формирование красящих комплексов в стеклах, окрашенных оксидами церия и титана // Стекло и керамика, № 10, с. 13–15.

<sup>7</sup> Работа была частично поддержана грантом Министерства образования Республики Беларусь. (грант №20080850).

<sup>8</sup> Автор выражает признательность проф. Бобковой Н.М. и в.н.с. НИИ физико-химических проблем БГУ Гурину В.С. за обсуждение результатов и важные замечания.

# Физико-химические взаимодействия в системе $\text{Rb}_2\text{MoO}_4 - \text{WO}_3$ <sup>1</sup>

Фаталиев М.Б.<sup>2</sup>

Аспирант кафедры неорганической химии

ГОУ ВПО «Дагестанский государственный педагогический университет»

E-mail: *f\_malik@mail.ru*

Результаты изучения фазообразования и свойств системы  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4 - \text{WO}_3$  дают возможность подбора солевых композиций для разработки материалов с регламентируемыми свойствами. Расплавы ее могут быть использованы для электроосаждения вольфрамовых покрытий и молибден-вольфрамовых бронз цезия, проявляющих широкий спектр ценных физико-химических свойств, таких как высокая электропроводность, коррозионная стойкость, селективность к определенным типам ионов, каталитическая способность и другие.

В данной работе впервые методами визуально-политермического анализа (ВПА) и дифференциального термографического анализа (ДТА) нами изучена двухкомпонентная система  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4 - \text{WO}_3$ . В системе реализуется эвтектика при 38%  $\text{WO}_3$  с температурой плавления 446<sup>0</sup>С, а также наблюдается образование трех перитектик состава  $P_1(45\%-\text{WO}_3, 55\%-\text{Rb}_2\text{MoO}_4)$ ,  $P_2(51\%-\text{WO}_3, 49\%-\text{Rb}_2\text{MoO}_4)$ ,  $P_3(60\%-\text{WO}_3, 40\%-\text{Rb}_2\text{MoO}_4)$ , что предшествует образованию трех бинарных соединений  $S_1-5\text{Rb}_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{WO}_3$ ,  $S_2-\text{Rb}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{WO}_3$  и  $S_3-2\text{Rb}_2\text{MoO}_4 \cdot 3\text{WO}_3$ . Ликвидус системы представлен 5 полями кристаллизации, принадлежащими исходным компонентам ( $\text{Rb}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{WO}_3$ ) и инконгруэнтно-плавящимся соединением  $S_1$ ,  $S_2$  и  $S_3$  (см. табл.).

Таблица

Характеристики невариантных точек системы  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4 - \text{WO}_3$

НВТ	t, °С	Состав в мол. %		Кристаллизирующиеся фазы
		$\text{Rb}_2\text{MoO}_4$	$\text{WO}_3$	
Е	446	62	38	$\text{Rb}_2\text{MoO}_4, 5\text{Rb}_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{WO}_3$
$P_1$	486	55	45	$5\text{Rb}_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{WO}_3, \text{Rb}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{WO}_3$
$P_2$	620	49	51	$\text{Rb}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{WO}_3, 2\text{Rb}_2\text{MoO}_4 \cdot 3\text{WO}_3$
$P_3$	713	40	60	$2\text{Rb}_2\text{MoO}_4 \cdot 3\text{WO}_3, \text{WO}_3$

Полученный фактический материал по диаграммам состояния может быть использован для создания средне и высокотемпературных теплоаккумулирующих фазопереходных материалов (440-720<sup>0</sup>С), электрохимического синтеза смешанных молибден-вольфрамовых бронз цезия и т.д. Выявленные нами соединения могут быть использованы в качестве ионных расплавов для электровыделения металлов (W, Mo), а также для разработки и усовершенствования новых прогрессивных и технологических галогенидно-оксидных и оксидных электролитов. Большое содержание в полученных соединениях тугоплавкого компонента ( $\text{WO}_3$ ) улучшает ряд ценных свойств.

## Литература

1. Мохосоев, М. В., Базарова, Ж. Г. (1990) Сложные оксиды молибдена и вольфрама с элементами I – IV групп. М.: Высшая школа.
2. Барабоскин, А. Н., Тарасова, К. П., Назаров, Б. А. (1974) // Тр. Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. Вып. 21.
3. Малышев, В. В., Новоселова, И. А., Шаповал, В.И. (1996) // Журн. прикл. химии. Т. 69. №8.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке по терминалу Рособразования (рег. № 1.01.08, этап 2).

<sup>2</sup> Автор выражает признательность профессорам, д.х.н. Гаматаевой Б.Ю. и Гасаналиеву А.М. за помощь в подготовке тезиса.

## Разнолигандные комплексы стеаратов Cu(II), Ni(II) и Co(II)

Хасанов Ш.Б.<sup>9</sup>, Рузимова Х.К.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>преподаватель кафедры «Общая химия» химико-технологического факультета

<sup>2</sup>студентка 2-курса химико-технологического факультета

Ургенчский государственный университет имени Ал-Хорезми, Ургенч, Узбекистан

E-mail: [shadlik@mail.ru](mailto:shadlik@mail.ru)

Разнолигандные комплексы широко применяются в науке, производстве и в мероприятиях по защите окружающей среды. В аналитической химии разнолигандные комплексы применяются для определения и избирательного осаждения многих тяжелых металлов. Условия синтеза многих разнолигандных комплексов могут быть полезны при изучении процессов происходящих в живых организмах. В химической технологии разнолигандные комплексы применяются для разделения компонентов смесей. Кроме того, в разнолигандных комплексах отсутствуют аддитивные свойства присущие однолигандным комплексам. Основными задачами при изучении разнолигандных комплексов является определение центров координации лигандов, изучение способности разных металлов образовывать разнолигандные комплексы.

При использовании в качестве лигандов соединений имеющих несколько реакционных центров возникает вопрос о центре координации. В тоже время использование нескольких лигандов также влияет на строение получаемых комплексов.

Целью нашей работы было исследование разнолигандных комплексов стеаратов меди (II), никеля (II) и кобальта (II). В качестве лигандов использовали амиды: карбамид, ацетамид, тиокарбамид, нитрокарбамид, амид никотиновой кислоты. Синтез координационных соединений проводили механохимическим способом, при интенсивном смешивании в агатовой ступке смеси стеарата и лигандов. Образование соединений подтверждено температурами плавления отличными от температур плавления исходных веществ. Строение разнолигандных комплексных соединений исследовано физико-химическими методами анализа. На основе полученных данных проведены квантохимические расчеты молекул, определены теплоты образования, валентные углы, расстояния между атомами, рассчитаны величины дипольного момента, верхних занятых и нижних вакантных молекулярных орбиталей.

В результате исследований определены центры координации амбидентных лигандов и обоснованы квантохимическими расчетами. Методами СДО спектроскопии определено окружение центрального иона и установлено координационное число. В настоящее время ведутся работы по выявлению биологической активности синтезированных соединений, так как в ряду комплексных соединений олеатов и сукцинатов аналогичных металлов с амидами найдены соединения, проявляющие биологическую активность.

### Литература

1. Лукачина В.В. (1988) Лиганд-лигандное взаимодействие и устойчивость разнолигандных комплексов. К.: Наукова думка
2. Кукушкин Ю.Н. Взаимное влияние лигандов в комплексных соединениях//Успехи химии – 1974 – 21, №4 – С.883 – 894
3. Азизов Т.А., Мелдебекова С.У., Бахрамжанова Н.А., Азизов О.Т. и др. О возможности использования карбоновых кислот для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.//Материалы международной научно-технической конференции «Наука – Образование – производство в решении экологических проблем» – Уфа, 2002. с.255-257.
4. Исаков Х., Азизов Т.А. Квантохимическое исследование свободных и координированных молекул метиленовых производных тиокарбамида. // Узб. хим. ж. 2001. №2. С.16-20.

---

<sup>9</sup> Авторы выражают благодарность профессору, д.х.н. Азизову Т.А. за помощь в подготовке тезиса

## Фотохимический способ получения биметаллических коллоидов на основе серебра и золота

**Шановал Л.В.**

Аспирант

*Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена,  
химический факультет, Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: evalotta@yandex.ru*

Синтез и свойства биметаллических коллоидов вызывают всё больший научный интерес из-за их уникальных физико-химических свойств, которые можно варьировать, меняя состав и структуру частиц. Наноматериалы с подобной структурой имеют обширное применение в различных областях, включая плазмонный резонанс, биосенсоринг и каталитическую химию, что ставит их на передний край современной химии материалов [1-3]. Существует целый ряд методов синтеза биметаллических коллоидных частиц: химическое восстановление, радиолитиз, испарение металла, однако фотохимический метод синтеза композитных наночастиц благородных металлов изучен недостаточно.

Целью данной работы является разработка методик фотохимического получения биметаллических коллоидов на основе золота и серебра.

В ходе работы получены стабильные коллоидные частицы Ag/Au фотохимическим восстановлением (УФ свет с длиной волны возбуждения 254 нм) нитрата серебра и тетрахлораурата (III) водорода в различных растворителях. Для предотвращения агрегации частиц и контроля их размера реакция фотохимического восстановления проводится в присутствии поли(N-винилпирролидона). Установлено, что использование этиленгликоля в качестве растворителя способствует получению биметаллических частиц со структурой «ядро-оболочка».

В работе представлены результаты синтеза частиц при использовании (1) методики одновременного восстановления металлов из смеси их соединений и (2) двухстадийного восстановления, при котором предварительно полученные частицы одного металла покрывались слоем другого. Наличие в спектрах хорошо разделенных плазмонных полос поглощения частиц серебра ( $\lambda_{\text{макс}}$  400-400 нм) и золота ( $\lambda_{\text{макс}}$  510-560 нм) позволяет использовать спектрофотометрию для анализа структуры образующихся частиц. Первая методика позволила получить биметаллические частицы состава «золотое ядро-серебряная оболочка», что обусловлено различием в окислительно-восстановительных потенциалах этих металлов. Осаждение серебра ( $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.8 \text{ В}$ ) начинается только после того как ионы  $\text{AuCl}_4^-$  ( $E_{\text{AuCl}_4^-/\text{Au}} = 1.0 \text{ В}$ ), являющиеся сильными восстановителями, переходят в  $\text{Au}^0$  и формируют наночастицы. В спектре поглощения при этом наряду с полосой характерной для наночастиц золота возникает плазмонное поглощение серебра, интенсивность которого усиливается по мере увеличения продолжительности облучения. Моделирование полос поглощения биметаллических частиц, на основе спектров монометаллических дисперсий, и сравнение их со спектром поглощения биметаллического аналога позволило рассматривать синтезированные образцы как частицы со структурой «ядро-оболочка». Двухстадийным восстановлением возможно получение частиц, в которых в качестве «ядра» также выступает золото.

### Литература

1. Cheng, D., Wang, W., Huang, S. // J. Phys. Chem. B 2006. Vol. 110. P.16193.
2. Toshima, N., Harada, M., Yamazaki, Y., Asakurat, K. // J. Phys. Chem.1992. Vol. 96. P. 9927.
3. Baletto, F.; Mottet, C.; Ferrando, R. // Surf. Sci. 2000. Vol. 446. P. 31.

## Карбоксилатные ацидокомплексы палладия с биологически активными аминами

Шишилов Олег Николаевич

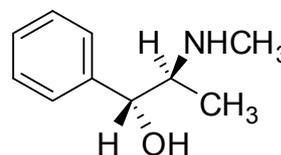
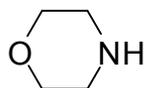
Младший научный сотрудник

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

E-mail: oshishilov@gmail.com

Интерес к биокоординационной химии платиновых металлов не ослабевает с момента открытия противоопухолевой активности цис-дихлордиаммин платины (II). Использование препаратов на основе платины ограничивается возникновением побочных реакций, что побуждает к поиску новых противоопухолевых препаратов. Наибольшее внимание привлекают соединения Pd с учетом значительно меньшей их токсичности. В настоящее время получен ряд комплексов палладия с различными биологически активными аминами состава  $(\text{АН}_n)_m[\text{PdCl}_4]$ , причем некоторые из них обладают высокой противоопухолевой, иммуномодулирующей и радиозащитной активностью.

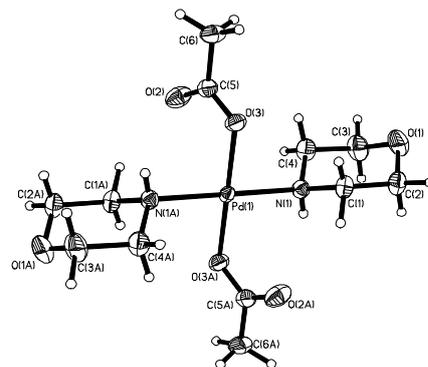
У соединений Pt, применяемых в онкологии, токсичность существенно снижается при замене хлорид-ионов (цисплатин) на карбоксилатные ионы (карбоплатин, оксалиплатин). Нами разработаны методы синтеза карбоксилатных комплексов Pd, содержащих потенциально биологически активные амины – морфолин  $\text{C}_4\text{H}_8\text{ONH}$  (М), 4-метилморфолин  $\text{C}_4\text{H}_8\text{ONCH}_3$  (ММ) и 2-метиламино-1-фенил-1-пропанол (Е).



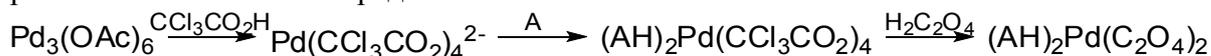
Морфолин (М)    4-метилморфолин (ММ)    2-метиламино-1-фенил-1-пропанол (Е)

Были реализованы два подхода к синтезу комплексов типа  $(\text{АН}_n)_m[\text{Pd}(\text{RCO}_2)_x]$ . Первый из них заключается в замещении хлоридных лигандов в соединениях  $(\text{АН}_n)_m[\text{PdCl}_4]$ . Взаимодействие  $(\text{ММН})_2[\text{PdCl}_4]$  с  $\text{AgOAc}$  дает аминатный комплекс состава  $[\text{ММ}_2\text{Pd}(\text{OAc})_2]$  с координированными по атому N молекулами 4-метилморфолина и монодентатными ацетатными группами. В аналогичной реакции соединения  $(\text{ЕН})_2[\text{PdCl}_4]$  происходит образование  $\text{Ag}_2\text{PdCl}_4$ . При взаимодействии же  $(\text{ЕН})_2[\text{PdCl}_4]$  с карбоксилатами калия (ацетат, пропионат, кислый фталат) образуется хлораминатный комплекс  $\text{E}_2\text{PdCl}_2$  – в этом случае недостаточной оказывается сила кислоты.

Второй подход основан на взаимодействии карбоксилатов палладия с аминами в присутствии избытка соответствующей карбоновой кислоты. Аминатные комплексы состава  $[\text{A}_2\text{Pd}(\text{OAc})_2]$  были получены по реакции  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  в водных растворах  $\text{AcOH}$  с аминами. На рисунке представлено строение  $[\text{M}_2\text{Pd}(\text{OAc})_2]$  согласно данным РСА.



При использовании растворов трихлоруксусной кислоты образуются катионно-анионные комплексы состава  $(\text{АН})_2\text{Pd}(\text{CCl}_3\text{CO}_2)_4$ , в которых возможно дальнейшее замещение трихлорацетатных лигандов другими карбоксилатами согласно представленной схеме:



Таким образом, на основании полученных данных, можно полагать, что возможность образования и стабильность карбоксилатных ацидокомплексов с аминами зависит от соотношения кислотных-основных свойств кислоты и амина.

Автор выражает благодарность к.х.н., с.н.с. А.В. Чуракову (ИОНХ РАН) за проведение рентгеноструктурных исследований, а также РФФИ за финансовую поддержку работы (пр-т №07-03-00682).