

**ПОДСЕКЦИЯ «НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ - АСПИРАНТЫ»**

**Экспертный совет подсекции:**

Председатель  
Секретарь

д.х.н. Горбенко О.Ю.  
асп. Сулова Е.В.

Члены совета

к.х.н. Ардашникова Е.И..  
к.х.н. Васильев Р.Б..  
д.х.н. Долгих В.А..  
к.х.н. Кнотько А.В..  
к.х.н. Миронов А.В.

Содержание

**Селеноводород как реагент для синтеза селенидных кластеров**

Абрамов П. А.

**Исследование ионообменных смол для производства оксида ванадия из руд черносланцевого типа**

Аймбетова И.О.

**Новые кислотоупорные композиции на основе корунда**

Аймбетова Эльмира Оразгалиевна, Балтаева Зарина Нуржановна.

**Ресурсосберегающая технология получения концентрированного фосфорного удобрения на основе фосфоритов центральных Кызылкумов**

Алимов У.К., Реймов А.М.

**Получение магнитных наноструктур Со на поверхности мономолекулярных пленок из производных  $\beta$  - дикетонов.**

Архипова И.Н., Соколов М.Е., Колоколов Ф.А.

**Микроструктура пористых углеродных материалов на основе терморасширенного графита**

Афанасов Иван Михайлович, Лебедев Олег Игоревич, Шорникова Ольга Николаевна, Морозов Владимир Анатольевич

**Особенности сорбционного извлечения родия(III) серо- и сероазотсодержащими гетероцепными сорбентами**

Афонин Михаил Владимирович

**Получение термически стабилизированного нитрата аммония**

Бардин С.В., Мирзакулов Х.Ч.

**Термопревращения пленок Рb и систем Рb – WO<sub>3</sub>**

Бин Сергей Викторович

**Коррозия наноразмерных пленок алюминия при термообработке**

Борисова Наталья Валерьевна

**Технология безотходной азотнокислотной переработки серпентинита**

Габдуллин Альфред Нафитович

**Исследование нуклеации и роста коллоидных квантовых точек CdTe, стабилизированных олеиновой кислотой**

Дирин Дмитрий Николаевич

**Моно- и биядерные циклопалладированные комплексы на основе фенил-замещенных пиридина, хиноксалина и бихинолина.**

Иванова Евгения Викторовна

**Синтез и кристаллическая структура аниондефицитного слоистого перовскита**

$Sr_2Al_{0.78}Mn_{1.22}O_{5.2}$

Калюжная Анна Сергеевна, Абакумов Артем Михайлович, Розова Марина Геннадьевна

**Переработка фосфоритов Центральных Кызылкумов в квалифицированные фосфорные удобрения**

Каноатов Х.М., Сейтназаров А.Р.

**Получение пенографита, допированного соединениями металлов**

Карзов И.М., Сорокина Н.Е., Тепляков В.В.

**Комплексные соединения гадолиния(III) с производными о-аминобензойной кислоты**

Колечко Д.В., Колоколов Ф.А., Пикула А.А.

**Кристаллическая структура  $BaLn_2Ti_3O_{10}$  (Ln = La, Pr)**

Краевская Яна Аполлинариевна

**Экстракция Pd(II) функциональными производными бензодитиакраун-эфиров**

Крылова Елена Александровна, Сидоренко Наталья Игоревна

**Биметаллические наночастицы Pd-Co, полученные межфазным синтезом**

Кудлаш Александр Николаевич

**Синтез и структура нового  $\mu$ -оксоацетатного комплекса родия(III) с  $\alpha$ -пиколином**

Лавров Кирилл Юрьевич

**Фотохимический синтез наночастиц палладия на кварце**

Лифанова Елена Александровна

**Синтез и свойства солей, содержащих диоксалатокупрат (II) и аминокомплексы рутения(III), а также продуктов их термического разложения**

Мартынова Светлана Анатольевна, Филатов Евгений Юрьевич, Коренев Сергей Васильевич

**Синтез и строение двух модификаций моногидрата цезиевой соли фенол-2,4-дисульфокислоты.**

Митяев Александр Сергеевич

**Химическое никелирование материалов из углеродного волокна**

Морозова Анастасия Петровна

**Структурные и электротранспортные характеристики твердых растворов**

**$\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ , синтезированных через жидкие прекурсоры**

Морозова Мария Витальевна, Жуковский Владимир Михайлович

**Исследование электрохимических свойств титаната кальция**

Мурашкина А.А., Пикалова Е.Ю., Дунюшкина Л.А.

**Формирование нанопорошков феррита иттрия с использованием золь-гель технологии**

Нгуен Ань Тьен, Миттова Ирина Яковлевна

**Металлохелаты тридентатных азометиновых лигандов**

Николаевский Станислав Александрович, Бурлов Анатолий Сергеевич

**Влияние температуры на образование моноцистеинового комплекса Bi(III)**

Новикова Г.В., Лешок А.А., Головнев Н.Н.

**Влияние амальгамирования анодов на параметры синтеза координационных соединений меди и никеля с галактаровой кислотой.**

Офлиди Алексей Иванович, Фролов Владимир Юрьевич

**Активированный алюминий для получения водорода**

Пармузина Анастасия Владимировна, Кравченко Олег Владимирович

**Характер воздействия тпо в композициях с  $\text{Y}_2\text{O}_3$  на процесс**

**термоокисления арсенида галлия**

Пенской Петр Константинович, Миттова Ирина Яковлевна, Реутова Елизавета

Андреевна, Кононова Елена Юрьевна

**Изучение физико-химической природы процесса выщелачивания**

Ковалёва Ирина Викторовна, Проскурина Елена Леонидовна

**Азотнофосфорные удобрения на основе аммиачной селитры и фосфоритов центральных Кызылкумов.**

Курбаниязов Р.К., Реймов А.М.

**Синтез и строение семиядерного ацетатного смешанновалентного комплекса кобальта(II, III) катионного типа**

Рузанов Даниил Олегович

**Электрофизические и механические свойства углерод-углеродных**

**композиционных материалов на основе терморасширенного графита**

Савченко Денис Витальевич

**Воздействие нанесенных нанослоев композита ( $\text{V}_2\text{O}_5+\text{PbO}$ ) на процесс термического окисления InP**

Самсонов А.А., Миттова И.Я.

**Исследование флуоресценции микросфер полистирола в процессе фотохимического восстановления тетрахлораурат (III)-ионов**

Свистунова Ольга Борисовна

**Синтез и термические свойства  $\beta$ -дикетонатных комплексов кальция с 15-краун-5**

Сизов Михаил Валерьевич, Хамылов Вячеслав Константинович, Почекутова Татьяна Семеновна, Петров Борис Иванович

**Оценка энергии разрыва связи «тетракарбоксилат – донор» в молекулярных комплексах молибдена (II)  $\text{Mo}_2(\text{RCOO})_4 \cdot 2\text{D}$**

Слюсарева Ирина Викторовна, Кондратьев Юрий Васильевич, Серебряков Евгений Борисович, Проявкин Александр Александрович

**Кристаллохимическое исследование хлоритов редкоземельных металлов состава  $\text{Ln}(\text{ClO}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ln}=\text{La}-\text{Gd}$**

Смоленцев Антон Иванович

**Синтез и фотолюминесцентные свойства лантанидных комплексов производных 8-оксихинолина.**

Степанец Дина Олеговна

**Синтез и исследование изопропилата галлия**

Сулова Евгения Викторовна

**Квантовые точки  $\text{Cd}(\text{Cu})\text{Se}$  с ИК-люминесценцией**

Тананаев Петр Николаевич

**Получение, спектроскопические и электрохимические свойства смешанной-лигандных циклометаллированных комплексов  $\text{Pd}(\text{II})$  и  $\text{Pt}(\text{II})$  с гетероциклическими лигандами и этилендиамином.**

Ткачева Татьяна Александровна

**Моделирование формирования полосатых покрытий в ячейке с непроводящим экраном**

Троицкая Дарья Дмитриевна

**Особенности химического взаимодействия в системе  $\text{CeO}_2-\text{TiO}_2$**

Трусова Екатерина Евгеньевна

**Спектроскопические и электрохимические свойства циклометаллированных комплексов  $\text{Pd}(\text{II})$  и  $\text{Pt}(\text{II})$  на основе 2-фенилпиридина с 6,7-диметил-2,3-бис(2-пиридил)хиноксалином и 2,2',3,3'-тетра-2-пиридил-6,6'-бихинолином.**

Финагенова Галина Олеговна

**Получение и исследование свойств полимерных материалов содержащих наночастицы d-металлов**

Цух У.А., Соколов М.Е., Колоколов Ф.А.

**Новый сложный оксид галлия  $\text{SrSc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{O}_{2.5}$  с перовскитоподобной структурой.**

Чернов С.В.

**Физико-химическое обоснование применения кислорода при гидрометаллургической переработке золотосодержащих биокеков**

Чубаров Анатолий Викторович

**Химический и электрохимический синтез хелатов 3d-металлов на основе стерически затрудненных оснований Шиффа**

Шмакова Т.О., Уфлянд И.Е.

**Реактор для переработки нефтешламов**

Шохина Ксения Александровна, Фролов Владимир Юрьевич, Панюшкин Виктор Терентьевич

**Пористые камфораты цинка с модулируемыми размерами пор**

Юткин Максим Павлович

**Ab initio and DFT quantum-chemical investigations of the iso- $\pi$ -electronic gallium and indium «open-faced half-sandwich» compounds**

Monakhov Kirill, Linti Gerald

## Селеноводород как реагент для синтеза селенидных кластеров

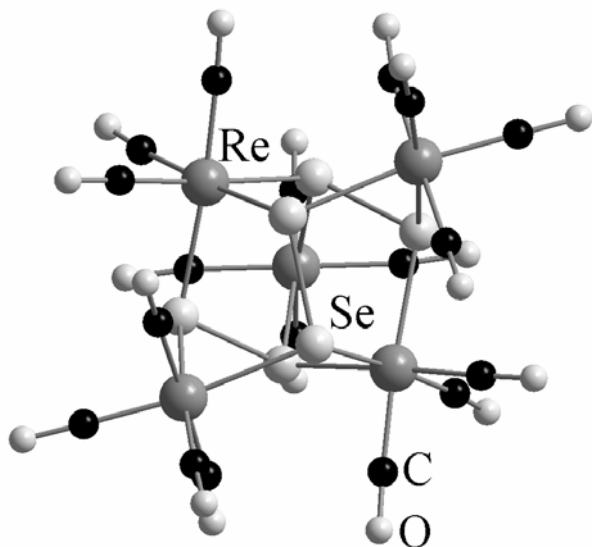
Абрамов П. А.

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

Известные методы синтеза селенидных кластеров переходных металлов используют малореакционноспособный элементарный селен или кремнийорганические селениды, отличающиеся невысокой устойчивостью и чрезвычайной чувствительностью к кислороду и влаге воздуха [1]. Целью данной работы было разработать метод, позволяющий вводить атомы селена в кластерное ядро с использованием высокорекционноспособного селеноводорода в контролируемых условиях.

Метод основан на том, что селенид цинка количественно реагирует с разбавленной соляной кислотой с выделением  $H_2Se$  только при нагревании, что делает загрузку реагентов абсолютно безопасной. Синтез проводился в вакуумированных ампулах, что позволяет строго дозировать количество реагента. Оптимальная температура синтеза –  $140\text{ }^{\circ}C$ .

Разработанный нами метод позволил получать новые селенидные кластеры и полиядерные комплексы переходных металлов (Mo, Re, Rh). Трёхъядерный комплекс молибдена  $[Mo_3(\mu_3-Se)(\mu_2-O)_3(H_2O)_9]^{4+}$  был селективно получен при взаимодействии  $(pyH)_2[MoOCl_5]$  с  $H_2Se$  *in situ*. Нагревание  $Re(CO)_5Cl$  с селенидом цинка в 4 М HCl приводит к образованию двух новых комплексов рения с полиселенидными лигандами пятиядерного  $[Re_5(Se_2)_2(CO)_{18}]^{-}$  (рис.) и четырёхъядерного  $[Re_4(Se_2)(Se_5)(CO)_{14}]$ . При взаимодействии сэндвичевого комплекса родия  $[(EtMe_4Cp)Rh(C_6H_6)](PF_6)_2$  с  $H_2Se$  в тех же условиях из реакционной смеси был выделен треугольный кластерный комплекс  $[(EtMe_4CpRh)_3(\mu_3-Se)_2](PF_6)_2$ .



Метод оказался также эффективен и для замещения галогенидных мостиков на селенидные в кластерных ядрах  $M_6(\mu_3-Cl)_8^{4+}$  ( $M = Mo, W$ ). При взаимодействии  $[(Mo_6Cl_8)Cl_6]^{2-}$  с селенидом цинка в соотношениях до 1:10 в соляной кислоте

происходит замещение только одного мостикового лиганда. При больших количествах  $ZnSe$  образуются смеси комплексов с кластерными ядрами  $(Mo_6SeCl_7)^{3+}$  и  $(Mo_6Se_2Cl_6)^{2+}$ , это было показано с помощью масс-спектрометрии и РСТА. Кластерное ядро вольфрама оказывается более восприимчивым к замещению в данных условиях. При нагревании  $[(W_6Cl_8)Cl_6]^{2-}$  с  $ZnSe$  в HCl соотношении 1:3 происходит образование комплекса с кластерным ядром  $(W_6Se_2Cl_6)^{2+}$ . Полученный комплекс вольфрама является первым примером подобного комплекса, содержащего такое кластерное ядро. Все выделенные комплексы охарактеризованы методами РСТА, масс-спектрометрии, элементным анализом, ИК и КР спектроскопией.

1. L. Roof and J. Kolis, New Developments In the Coordination Chemistry of Inorganic Selenide and Telluride Ligands *Chem. Rev.*, 1993, V.3, P.1037-1080

**Исследование ионообменных смол для производства оксида ванадия из руд  
черносланцевого типа**

*Аймбетова И.О.*

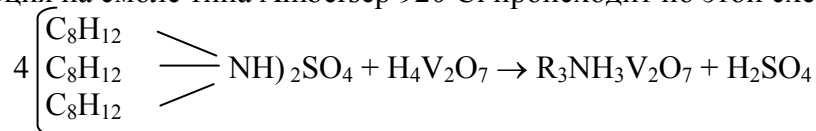
*Республиканское Государственное Предприятие «Национальный центр по комплексной  
переработке минерального сырья Республики Казахстан», г. Алматы, Республика  
Казахстан*

*E-mail: indi\_aimbetova@mail.ru*

В Республике Казахстан сосредоточено около 40 % промышленных запасов ванадия, среди которых достаточно перспективные месторождения сланцев Большого Каратау с общими ресурсами в 20000 тыс. тонн. Открытое ванадиевое оруднение с сопутствующей ему минерализацией урана и молибденом, составляет главную ценность недр изучаемого района. По содержанию оксида ванадия провинции Баласаускандык, Джебаглы и Курумсак относятся к категории бедных руд.

Наиболее экономически обоснованным для переработки бедных и забалансовых руд, богатых руд небольших малых месторождений является кучное выщелачивание. Технологическая схема базируется на измельчении руды до крупности -20 мм, которые отправляются на кучное выщелачивание раствором серной кислоты, с последующим концентрированием и аффинажем ванадия на смоле. Насыщенная ванадием смола подвергается твердофазной десорбции раствором нитрата аммония и аммиака при pH 8,2-8,7.

Технологические схемы извлечения ванадия сорбционным методом из ванадийсодержащих растворов, полученные в процессе переработки сырья, получили широкое распространение, они достаточно эффективны и экономичны. Поэтому изучение процесса сорбции на ионообменных смолах является очень сложным и многостадийным, где незначительное изменение параметров оказывает влияние на технологическую схему. Растворы от кучного выщелачивания руд черносланцевого типа отличаются низким содержанием ванадия и большим количеством примесей, что предопределило применение сорбционной технологии. Нами были изучены свойства некоторых типов ионообменных смол, как Ambersep 920 U Cl, Amberlite IRA96, Amberlite IRA 910U, Amberlite 900 Cl, Amberlite IRA 96, Purolite D4898 и т.д. Вышеназванные макропористые смолы различаются только сорбционной способностью и индивидуальными характеристиками, но самой высокой емкостью насыщения и кинетической характеристикой обладает смола «Ambersep 920 Cl», которая и была выбрана в гидрохимической технологии получения ванадия из растворов кучного выщелачивания черносланцев Большого Каратау. Предполагается, что смола Ambersep 920 Cl с молекулами ванадия составляет сложные комплексные образования. Например, сорбция на смоле типа Ambersep 920 Cl происходит по этой схеме:



Этим можно объяснить понижение pH раствора при сорбции модельными, а также продуктивными растворами от выщелачивания. Степень извлечения ванадия из растворов на стадии сорбции не менее 98%. После десорбции основная часть примесей в смолах вымывается десорбирующим раствором. После твердофазной десорбции очистка примесей на смоле типа «Ambersep 920 Cl» составляет – 70,0 %, в то время как смола AM-п при десорбции очищала примеси на 30%.

Таким образом, основные преимущества разработанных сорбционных процессов заключаются в следующем: простота аппаратного оформления; малые капитальные вложения; достаточно полное селективное извлечение металла; качественный конечный продукт.

## Новые кислотоупорные композиции на основе корунда

Аймбетова Эльмира Оразгалиевна, Балтаева Зарина Нуржановна.

РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья

Республики Казахстан», г. Алматы, Республика Казахстан

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, г. Алматы,

Республика Казахстан

E-mail: elmira\_aimbetova@mail.ru

Правильный выбор композиционных материалов (КМ) используемых в промышленности для защиты химического оборудования невозможен без знания их свойств и поведения в конкретных условиях эксплуатации. Это относится к химическим производствам, где оборудование эксплуатируется в жестких условиях при одновременном воздействии агрессивной среды, высокой температуры, давления, а также механических нагрузок, истирания, износа и т.п [1]. В исследуемых нами композициях основу составляют гранулированные отходы металлургических производств. Химическая стойкость технических шлаков зависит от ряда факторов, из которых основными являются химический и минералогический состав шлакового камня и его структура. Повышение содержания кислых оксидов ( $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ ) за счет снижения содержания основных оксидов ( $CaO$ ,  $MgO$ ,  $FeO$ ) вызывает улучшение кислотоупорных свойств материала [2].

В Восточно-Казахстанской области в виде побочного продукта производства металлического ниобия получают переплавленный оксид алюминия (корунд), который является ценным сырьем, прошедшим предварительную механическую и термическую обработку. Оксид алюминия представляет собой высокотемпературную  $\alpha$  - фазу с вкраплениями частиц металлического ниобия. По результатам химического анализа в шлаке содержится около 0,1-4 % ниобия в виде застывших капель и мелких корольков, который далее перерабатывается путем извлечения ниобия и измельчения очищенного от него шлака в порошки различной крупности.

Остатки примесей ниобия в полученном нами кислотоупорном композиционном материале на основе корунда, дают дополнительную коррозионную стойкость, так как ниобий - имеет ряд уникальных физических характеристик.

Нами исследовано влияние агрессивных сред, повышение и перепады температур на свойства полученных композиций, водостойкость, механическая прочность материала (рис.1).

Полученные кислотоупорные КМ характеризуются более улучшенными технологическими показателями, чем у прочих алюмосиликатных материалов, что обусловлено химической инертностью корунда.

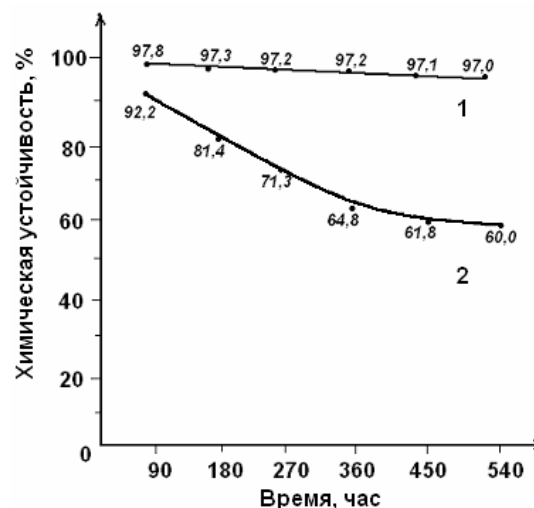


Рис.1 – Химическая устойчивость КМ в соляной кислоте (1) и насыщенном растворе сульфата (2) натрия

## Литература

1. Под.ред.А.А.Жарменова. (2003) Комплексная переработка минерального сырья Казахстана. Том 10. Астана: Фолиант.
2. Смирнов А.А., Контакузен А.В. (1985) Химическая аппаратура из кислотоупорной керамики. М. 1985.



**Ресурсосберегающая технология получения концентрированного фосфорного удобрения на основе фосфоритов центральных Кызылкумов***Алимов У.К., Реймов А.М.<sup>1</sup>**Институт общей и неорганической химии АН РУз, Ташкент, Узбекистан**E-mail: igic@rambler.ru*

Наши заводы, производящие фосфорные удобрения, удовлетворяют потребность сельского хозяйства в них только на 27-30%. Поэтому мощности Кызылкумского фосфоритового комбината, поставляющего сырьё на заводы будут увеличиваться. В настоящее время этот комбинат производит 400 тыс. т в год обожженного фосфоконцентрата с содержанием 27-28%  $P_2O_5$ , который используется на Алмалыкском ОАО «Аммофос» для получения концентрированных высококачественных фосфорсодержащих удобрений: аммофос, супрефос, аммонийсульфатфосфат. Около 200 тыс.т небогатенной фосфоритовой муки с содержанием 18-19%  $P_2O_5$  используется на ОАО «Кукон суперфосфат заводи» и ОАО «Самаркандкимё» для производства соответственно простого суперфосфата и нитрокальцийфосфатного удобрения. Ежегодно на комбинате остаётся не используемой более 200 тыс.т низкокачественной фосфоритовой муки с содержанием 16-17%  $P_2O_5$ , для которой пока нет оптимальной технологии переработки.

Одним из реальных путей увеличения объема выпуска фосфорных удобрений является вовлечение небогатенных высококарбонизированных Кызылкумских фосфоритов в действующую технологию производства фосфорсодержащих удобрений на Алмалыкском ОАО «Аммофос» практически без существенного изменения действующей технологической схемы. Основная суть предложения заключается в том, что в отличии от действующей технологии производства супрефоса нейтрализация кислой пульпы осуществляется не дорогим синтетическим аммиаком, а высококарбонизированной Кызылкумской фосфоритной мукой. При активации карбонатсодержащего фосфатного сырья избыточной кислотностью пульпы основная часть пятиокси фосфора фосфорита переходит в усвояемую для растений форму. Далее образованная фосфатосульфатная пульпа направляется на сушку и грануляцию в аппарате БГС.

В зависимости от массового соотношения пульпа: фосфорит содержание  $P_2O_5$  в конечном продукте составляет 22,08 – 25,17% из которых 43,89 – 69,25% находится в усвояемой для растений форме. Образцы удобрений обладают хорошими физико-химическими и товарными свойствами.

При производстве нового фосфорного удобрения на использованное количество вторичного фосфатного сырья – небогатенной фосмуки вообще не расходуется дефицитная серная кислота и дорогостоящий синтетический аммиак. Себестоимость продукта снизится на 25-30%.

На основе проведенных систематических лабораторных экспериментов и серии опытов на модельной лабораторной установке отработаны основные технологические параметры процесса, предложена технологическая схема и составлен баланс производства.

Организация производства концентрированного фосфорного удобрения с вовлечением в действующую технологию небогатенной фосфоритовой муки в объеме 200 тыс.т в год позволит дополнительно поставить сельскому хозяйству более 145 тыс. т фосфорного удобрения, при этом экономится 23220 т аммиака и 154800 т серной кислоты на общую сумму 5,8 млн. долл. США.

<sup>1</sup> Работа выполнена под руководством проф. Намазова Ш.С.

**Получение магнитных наноструктур Co на поверхности мономолекулярных пленок из производных  $\beta$  - дикетонов.**

**Архипова И.Н., Соколов М.Е., Колоколов Ф.А.**

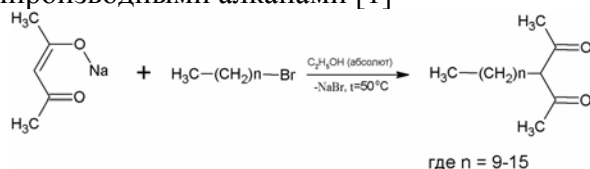
*Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия*

*E-mail: sokolov@mail.ru*

Исследование свойств мономолекулярных пленок, полученных по технологии Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ), является достаточно новым и перспективным направлением современной химии. Одним из интенсивно развивающихся подходов данной технологии является изучение процессов формирования наночастиц металлов на поверхности пленок ЛБ. С точки зрения современной техники интерес к таким объектам вызван возможностью получения качественных тонкослойных магнитных материалов с упорядоченной структурой.

Немногочисленность литературных данных по данной тематике говорит о необходимости проведения комплексных исследований в этом направлении. Поэтому целью нашей работы было получение устойчивых лигандов и использование их в качестве поверхностно-активного вещества, формирующего сплошной упорядоченный монослой на поверхности субфазы. При этом данные монослои должны были эффективно сорбировать (удерживать) частицы нанометрового размера различных металлов. В качестве магнитных нановключений в таких структурах, как правило, используются d-металлы (Fe, Co, Ni) и их соединения, что обусловлено ферромагнитными свойствами этих металлов и их соединений.

В качестве объектов исследования нами были выбраны амфифильные соединения на основе ацетилацетона, так как  $\beta$  - дикетонатная группа способна координировать ионы различных металлов и интересна с точки зрения получения оптически-активных, магнитных и других материалов. Алкильные радикалы имели длину углеродной цепи  $C_{10}-C_{16}$ . Соединение получали алкилированием ацетилацетона соответствующими бромпроизводными алканами [1]



Полученные соединения идентифицировали методами ИК-, ЯМР и масс-спектрологии. В качестве магнитных нановключений были выбраны наночастицы кобальта. Мономолекулярные слои формировали на поверхности водного 0,1M раствора хлорида кобальта, при 297K. После формирования мономолекулярного слоя на поверхности субфазы уровень pH доводился до 8. Затем слой переносился на кварцевую подложку. Далее изучали спектральные характеристики полученных пленок, что позволило установить наличие  $Co^{2+}$ .

Следующим этапом работы было при прочих равных условиях провести восстановление ионов кобальта в субфазе. Восстановление проводилось гидразином (двукратный избыток). В настоящее время нами проводится работа по установлению строения, состава и свойств, полученных наноструктурных материалов методами атомно-силовой сканирующей микроскопии и сканирующей электронной микроскопией, а также различными спектральными методами. Магнитные свойства полученных образцов изучаются методом ЭПР спектроскопии.

#### Литература

1. Белобородов, В.Л. Органическая химия: учебник для вузов/В.Л.Белобородов, С.Э.Зурабян, А.П.Лузин. – М.:Дрофа, 2002. - Кв. 1: Основной курс. – 640с.

<sup>1</sup>Тезисы доклада основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант РФФИ №06-03-32881-а, грант РФФИ 08-03-99042-Р\_ОФИ)

## Микроструктура пористых углеродных материалов на основе терморасширенного графита

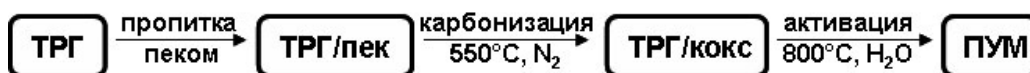
Афанасов Иван Михайлович<sup>1</sup>, Лебедев Олег Игоревич<sup>2</sup>, Шорникова Ольга Николаевна<sup>1</sup>, Морозов Владимир Анатольевич<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Университет г. Антверпен, Бельгия

E-mail: [afanasov@tech.chem.msu.ru](mailto:afanasov@tech.chem.msu.ru)

Среди пористых углеродных материалов в настоящее время особое место занимают композиты на основе терморасширенного графита (ТРГ) – низкоплотного материала с развитой удельной поверхностью, низкой теплопроводностью, способностью прессоваться без связующего. ТРГ, допированный соединениями никеля, может найти применение в реакциях гетерогенного катализа и для хранения газов, но в последнем случае необходима развитая микропористая структура материала. Поэтому целью данной работы является комплексное физико-химическое исследование материалов, полученных в соответствии со схемой:



В качестве терморасширенных графитов использовали ТРГ и ТРГ<sub>NiO</sub>, допированный 15 мас.% оксида никеля, полученные вспениванием окисленных графитов, синтезированных анодной поляризацией природного графита в разбавленных водных растворах азотной кислоты и нитрата никеля, соответственно. Углеродные материалы исследованы методами рентгеновской дифракции, сканирующей (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ), КР-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции азота.

Независимо от природы использованного терморасширенного графита выявлены общие закономерности. В процессе карбонизации происходит разложение каменноугольного пека до пекового кокса, образующего непрерывный тонкий слой на частицах ТРГ. Активация сопровождается частичным разрушением тонкого слоя кокса и появлением его островковых образований, размер которых уменьшается до 0,5-1 мкм, а количество увеличивается с увеличением степени обгара.

Совокупностью методов СЭМ и ПЭМ показано, что наночастицы оксида никеля ( $\approx 10$  нм) образуют агломераты размером 5-10 мкм и равномерно распределены по границам кристаллитов графита в ТРГ<sub>NiO</sub>. При карбонизации происходит восстановление оксида никеля до металла. Процесс активации приводит к частичному окислению никеля до оксида, содержание которого возрастает с увеличением степени обгара. Методом ПЭМ высокого разрешения установлено, что частицы NiO формируются эпитаксиально на поверхности графитовых чешуек.

**Особенности сорбционного извлечения родия(III) серо- и сероазотсодержащими гетероцепными сорбентами****Афонин Михаил Владимирович**

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (ТУ), 190013, С.-Петербург, Московский пр., 26  
1200551@rambler.ru

Для концентрирования и последующего определения благородных металлов в технологических растворах, техногенном и вторичном сырье с помощью физических методов – атомно-абсорбционной, атомно-эмиссионной, рентгено-флюорисцентной спектроскопии, находят применение гетероцепные полимерные сорбенты. В состав матрицы таких сорбентов входят атомы серы и азота, образуя полимерные цепи, в которых сорбционные центры и матрица представлены как единое целое.

Особенности сорбционного концентрирования платиновых металлов из солянокислых и хлоридных растворов изучены на примере сорбционного извлечения хлорокомплексов родия(III) гетероцепными серо- и сероазотсодержащими сорбентами – полиметилсульфидом  $-(CH_2-S)_n-$ , политиоэфиром и олигомером – «МИТХАТ», в которых гетероатомы равномерно распределены в матрице сорбента.

Были определены кинетические и емкостные характеристики серосодержащего сорбента (~60 масс. % серы) – полиметилсульфида в двух формах – немодифицированной и модифицированной (содержащей до 80 масс. % воды) и сероазотсодержащего сорбента (~12 масс. % азота и ~47 масс. % серы).

Установлено, что в интервале температур 18 – 90 °С сорбционная емкость (СЕ, ммоль/г) полиметилсульфида не зависит от его исходной формы (воздушносухой или насыщенный водой). Так при сорбционном извлечении хлорокомплексов родия(III) из 0.5 М солянокислых растворов за 60 минут сорбционная емкость полиметилсульфида составляет 0.4 ммоль/г при комнатной температуре, 0.5 ммоль/г при 50 °С и 0.6 ммоль/г при 90 °С. Выявлена зависимость сорбционного извлечения полиметилсульфидом хлорокомплексов родия(III) от состава растворов. Значения СЕ сорбента по родию(III) для солянокислых (0.1-4 М HCl) и хлоридных (0.1 – 4 М NaCl) растворов в среднем составляют 0.9 ммоль/г ( $C_{Rh}^{исх} = 1 - 5$  ммоль/л,  $t = 18$  °С, время 3 часа).

Процесс сорбционного извлечения хлорокомплексов родия(III) сорбентом «МИТХАТ» сопровождается его растворением и образованием малорастворимого соединения. При этом в интервале температур 18 – 70 °С сорбент не извлекает родий. Однако за 3 часа при температуре 76 °С из 0.1 – 4.0 М растворах HCl и NaCl в интервале концентраций по  $Na_3RhCl_6$  от 1 до 6 ммоль/л родий практически количественно извлекается в виде малорастворимых соединений. Сорбционная емкость (СЕ) по родию, составляет 0.99 – 1 ммоль/г для растворов хлорида натрия и растворов соляной кислоты. Степень извлечения родия для указанных условий колеблется от 95% до 98%.

«МИТХАТ» был опробован для группового извлечения платиновых металлов из модельного раствора имитирующего промышленный раствор платиновых металлов и золота, а также опробован для извлечения палладия и платины из растворов, полученных при переработке автомобильных катализаторов дожигания выхлопных газов.

Автор выражает признательность проф. д.х.н. Симановой С.А. за помощь в подготовке тезисов

**Получение термически стабилизированного нитрата аммония****Бардин С.В., Мирзакулов Х.Ч.***Ташкентский химико-технологический институт, г. Ташкент, Узбекистан**E-mail: barsergey@yandex.ru*

Опыт производства и применения нитрата аммония показал, что при соблюдении установленных правил он безопасен, однако существует риск возникновения взрыва на любой стадии его производства, транспортировки и хранения. Кроме того, ряд стран ввел запрет на импорт нитрата аммония, что сильно сказывается на его производителях. Исходя из этого, необходимо осваивать выпуск стабилизированного нитрата аммония, особенно для его применения в качестве минерального удобрения.

Стабилизация нитрата аммония может быть осуществлена путем введения в его состав ряда добавок. Из них самыми перспективными являются фосфорсодержащие добавки, так как они не только улучшают физико-химические свойства аммиачной селитры (снижают гигроскопичность, склонность к уплотнению и слеживаемости), но и позволяют ввести дополнительный питательный элемент – фосфор. Однако если подобные исследования были проведены с использованием лишь чистых фосфатных солей ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) [1, 2], то исследований по стабилизации нитрата аммония смесью солей, особенно в присутствии нитрата кальция, крайне мало. Кроме того, использование чистых солей при стабилизации нитрата аммония экономически невыгодно; основной упор надо делать на промышленное сырье, такое как апатит, фосфорит, продукты их разложения, экстракционную фосфорную кислоту.

Исходя из вышеизложенного были выполнены исследования по получению стабилизированного нитрата аммония с добавками фосфатов и нитратов кальция и аммония в широком интервале соотношений  $\text{NH}_4\text{NO}_3:\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$  на основе азотной кислоты, экстракционной фосфорной кислоты, полученной из фосфоритов Центральных Кызылкумов. Стабилизированный нитрат аммония получали аммонизацией смеси азотной и экстракционной фосфорной кислот, а также продуктов азотно(фосфорно)кислотного разложения фосфоритов Центральных Кызылкумов при различном соотношении  $\text{NH}_4\text{NO}_3:\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ , пульпу упаривали, плав гранулировали.

В том случае, когда использовали смесь азотной и экстракционной фосфорной кислот без добавления фосфорита, получали нитрат аммония, содержащий, масс. %:  $\text{P}_2\text{O}_5$  вод. – 4,20-15,01,  $\text{N}_{\text{общ.}}$  – 27,36-32,90,  $\text{N}_{\text{амм.}}$  – 15,12-16,86,  $\text{RO}$  – 0,25-0,89,  $\text{R}_2\text{O}_3$  – 0,38-1,35. Общая сумма питательных элементов – 37,10-42,37 % при соотношении  $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5$  от 1,82 до 7,83. При аммонизации продуктов азотно(фосфорно)кислотного разложения фосфоритов Центральных Кызылкумов полученный нитрат аммония содержал, масс. %:  $\text{P}_2\text{O}_5$  общ. – 2,55-7,12,  $\text{P}_2\text{O}_5$  усв. – 1,80-4,47,  $\text{N}_{\text{общ.}}$  – 22,00-30,55,  $\text{N}_{\text{амм.}}$  – 8,26-13,55,  $\text{CaO}_{\text{усв.}}$  – 5,89-16,24,  $\text{R}_2\text{O}_3$  – 0,23-0,63. Общая сумма питательных элементов составила 38,24-42,71 % при соотношении  $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5$  от 3,09 до 11,98. Выявлены составы, при которых происходило наибольшее увеличение термической стабильности нитрата аммония.

По сравнению с производимым на настоящий момент удобрительным нитратом аммония стабилизированный нитрат аммония характеризовался более прочными гранулами, меньшей гигроскопичностью и повышенной термической стабильностью.

**Литература**

1. Oxley, J.C., Smith, J.L., Rogers, E., Yu, M. (2002) Ammonium nitrate: Thermal stability and explosivity modifiers // *Thermochimica Acta*, 384(1-2), p. 23-45.
2. Kolaczowski A. (1980) Spontaneous decomposition of ammonium nitrate // *Scientific papers of the Institute of inorganic technology and mineral fertilizers of Wroclaw Technical university*, No. 18, Monograph No. 6.

Термопревращения пленок Pb и систем Pb – WO<sub>3</sub>

Бин Сергей Викторович

ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет», г. Кемерово, Россия

E-mail: epsur@kemsu.ru

Свинец и соединения на его основе широко используется в различных областях науки, техники и промышленности. Он применяется в целях радиационной защиты, в качестве конструкционного материала и пр. Однако в процессе хранения и эксплуатации свинец подвергается атмосферной коррозии.

В настоящей работе представлены результаты исследований природы и закономерностей процессов, протекающих в наноразмерных пленках свинца и системах Pb–WO<sub>3</sub> до, в процессе и после теплового воздействия.

Образцы для исследования готовили методом термического испарения соответствующих навесок препаратов в вакууме ( $2 \times 10^{-3}$  Па) используя вакуумный универсальный пост ВУП-5М. В качестве подложек использовали стеклянные пластины. Образцы подвергали тепловому воздействию в печи «Memert 300» К в течение 1–60 минут в интервале температур  $T=373-573$  К. Оптические свойства образцов (спектры поглощения и отражения) регистрировали на спектрофотометре «SHIMADZU UV–1700».

Прежде всего, оценили значения коэффициентов отражения для свинца и оксида свинца (II) при разных длинах волн. При сопоставлении расчетных и экспериментально наблюдаемых значений коэффициентов отражения для свинца и оксида свинца (II), а также анализа их спектров поглощения было установлено, что в процессе приготовления на поверхности наноразмерных пленок свинца формируется слой оксида свинца (II). Причем, по мере уменьшения толщины пленок свинца вклад слоя оксида свинца (II) в оптические свойства систем Pb–PbO возрастает. В процессе термической обработки приготовленных систем Pb–PbO различной толщины на поверхности слоя оксида свинца продолжает формироваться слой оксида свинца (II). Определены значения степени превращения Pb в PbO в зависимости от толщины пленок свинца, температуры и времени термообработки. Установлено, что по мере увеличения времени и температуры термообработки степень превращения возрастает. При увеличении толщины пленок свинца и постоянной температуре термообработки степень превращения уменьшается. В результате анализа кинетических кривых степени превращения было установлено, что в зависимости от толщины пленок свинца и времени термической обработки они удовлетворительно описываются в рамках обратного логарифмического, параболического или логарифмического законов

$$K/L = A - \lg \tau,$$

$$L^2 = K\tau + A,$$

$$L = K \lg(A\tau + 1).$$

где  $K$  – константа скорости формирования оксида свинца (II),  $L$  – толщина пленки,  $A$  – постоянная интегрирования,  $\tau$  – время термообработки.

При получении систем Pb–WO<sub>3</sub> не обнаружили химического взаимодействия между слоями Pb и WO<sub>3</sub>. При термообработке систем Pb–WO<sub>3</sub> наряду с превращением слоя WO<sub>3</sub> обнаружено формирование оксидного слоя свинца. Мы полагаем, что в процессе получения, хранения или термической обработки систем Pb–WO<sub>3</sub> окисление слоя свинца осуществляется за счет доступа кислорода через рыхлую (островковую) пленку WO<sub>3</sub> и в результате частичного разложения пленки WO<sub>3</sub> с выделением кислорода со стороны слоя свинца.

Работа поддержана грантом Президента РФ для ведущих научных школ ВШШ – 00-15-97368.

**Коррозия наноразмерных пленок алюминия при термообработке****Борисова Наталья Валерьевна**

ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет», г. Кемерово, Россия

E-mail: epsur@kemsu.ru

Установлено, что оптические свойства наноразмерных слоев алюминия (2-200 нм) существенно зависят от толщины.

Для химически чистого алюминия при  $\lambda = 589$  нм коэффициенты преломления ( $n$ ) и поглощения ( $k$ ) составляют 1,44 и 5,23 соответственно. Коэффициент отражения ( $R$ ) светового потока, рассчитанный по формуле  $R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$ , равен  $R = 0,83$ . Этому

значению коэффициента отражения соответствуют пленки алюминия толщиной более 160 нм. Таким образом, при получении пленок алюминия методом термического испарения в вакууме на их поверхности формируется слой оксида алюминия и по мере уменьшения толщины оптические свойства пленок алюминия все в большей степени определяются наличием пленки  $Al_2O_3$  на их поверхности.

Наблюдаемые изменения спектров поглощения и отражения в процессе термообработки при  $T = 373-573$  К не аддитивны в рассматриваемом спектральном диапазоне длин волн; наряду с уменьшением в интервале  $\lambda = 330-1100$  нм и увеличением при  $\lambda \leq 330$  нм оптической плотности образцов формируется спектр поглощения нового вещества. Независимо от толщины пленок алюминия и температуры теплового воздействия наблюдается последовательное уменьшение оптической плотности во всем исследованном спектральном диапазоне.

Установлено, что уменьшение толщины пленок алюминия (при постоянной температуре), а также увеличение температуры обработки приводят к увеличению степени превращения.

Условием образования первичного слоя продуктов взаимодействия ингредиентов окружающей среды с алюминием является сплошность получаемой оксидной пленки. Согласно критерию Пиллинга и Бедвортса (1,28), следует ожидать образования сплошной оксидной пленки, значительно тормозящей дальнейшее протекание процесса окисления. Показано, что кинетические кривые  $\alpha = f(\tau)$  спрямляются в координатах  $\lg \alpha - \lg \tau$  ( $R^2 = 0,99$ ). Установленные факты свидетельствуют о параболическом законе процесса окисления пленок алюминия разной толщины, лимитируемого диффузией ионов  $Al^{3+}$  через слой оксида к его поверхности.

Методом кварцевого микровзвешивания показано, что реакция окисления наноразмерных пленок алюминия разной толщины в исследованном интервале температур термообработки протекает в стехиометрических соотношениях, соответствующих образованию  $Al_2O_3$ . Кинетические кривые  $\alpha = f(\tau)$  для пленок алюминия, полученные по результатам измерений спектров поглощения и кварцевого микровзвешивания, практически совпадают.

Полагаем, что наблюдаемые после предварительного прогрева образцов изменения контактной разности потенциалов связаны с химической адсорбцией на поверхности исследуемых образцов кислорода и формированием оксидного слоя. На основании полученных результатов была построена диаграмма энергетических зон для системы  $Al - Al_2O_3$ . Расчетная напряженность электростатического поля в пленке оксида алюминия составляет  $\sim 10^9$  В/м и уменьшается по мере роста оксидной пленки (увеличения  $d$ ).

Работа поддержана грантом Президента РФ для ведущих научных школ ВНШ – 00-15-97368.

**Технология безотходной азотнокислотной переработки серпентинита****Габдуллин Альфред Нафитович**

Уральский государственный университет – УПИ, Екатеринбург, Россия

E-mail: gan11@mail.ustu.ru

При обогащении хризотил-асбеста ежегодно образуются десятки миллионов тонн вскрышных пород, основу которых составляет серпентинит. Серпентинит содержит по 40% оксида магния и кремнезема, а также оксиды кальция, железа (III), никеля (II), хрома (III), марганца (II), алюминия. Благодаря такому составу данное сырье является перспективным сырьем для получения оксида магния, "белой сажи" (чистого высокодисперсного кремнезема) и смеси ценных оксидов тяжелых металлов.

Предлагаемая азотнокислотная технология предполагает следующие стадии:

- измельчение;
- выщелачивание азотной кислотой;
- магнитная фракционация осадка с выделением магнитной фракции, содержащую магнетит и железо-хром-марганцевые шпинели, и получением чистого высокодисперсного кремнезема ("белой сажи");
- отделение ионов тяжелых металлов из азотнокислого раствора в виде гидроксидов водной суспензией гидроксида магния;
- отделение ионов кальция в виде карбоната при пропускании через раствор, имеющего pH 8–9, углекислого газа;
- кристаллизацию гексагидрата нитрата магния и его термический гидролиз с получением высокочистого оксида магния и нитрозных газов, конденсация которых позволяет регенерировать азотную кислоту.

Анализ по существующим проектам гидрометаллургической переработки серпентинита показал, что они в отличие от предлагаемой азотнокислотной технологии требуют применения дополнительных реактивов, которые могут быть загрязняющими компонентами для получаемых продуктов. Это ведет либо к ухудшению качества продукта, либо к образованию дополнительных малоценных продуктов и усложнению технологической схемы. Азотная кислота как выщелачивающий реагент перед серной и соляной кислотой имеет ряд значимых преимуществ:

- практически не действует на нержавеющие стали;
- не пептизирует кремнезем, что резко улучшает условия фильтрации после выщелачивания оксидов металлов;
- термический гидролиз протекает гораздо легче, а получаемый оксид магния высокочистый.

Предлагаемая азотнокислотная технология по переработке серпентинита и других магнийсодержащих силикатов, позволяет получить ценные продукты (чистый оксид магния, "белую сажу", смесь оксидов железа (III), никеля (II), хрома (III), марганца (II)). При этом регенерируется азотная кислота, направляемая на стадию выщелачивания серпентинита.

**Литература**

1. Пат. 2292300 RU С 01 F 5/02. Способ переработки серпентинита / Калиниченко И.И. (RU), Габдуллин А.Н. (RU) – Оpubл. 27.01.2007, Бюл. № 3. – 10 с.
2. Калиниченко И.И. Асбест и серпентинит. Применение отходов асбестообогащительной промышленности / Калиниченко И.И., Габдуллин А.Н., Вайтнер В.В.; ГОУ ВПО «Урал. гос. ун-т - УПИ» Екатеринбург, 2007. 29 с.: ил.: 26 назв. Рус. Деп. в ВИНТИ 08.10.2007 № 952-B2007
3. Калиниченко И.И. Комплексные способы азотнокислотной переработки некондиционного магни- и глиноземсодержащего сырья / И.И. Калиниченко, А.Н. Габдуллин, В.В. Вайтнер // Система управления экологической безопасностью.



- Сборник трудов заочной международной научно-практической конференции. Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2007. с. 241 – 243
4. Гаприндашвили В.Н. Азотнокислотная переработка грузинских серпентинитов / В. Н. Гаприндашвили, Л.К. Гогичадзе // Сообщ. АН Груз.ССР. 1965. №2. с. 295 – 301.
  5. Зулумян Н.О. О термокислотной обработке серпентинитов северо-восточного побережья озера Севан / Н.О. Зулумян, Э.Б. Оганесян, З.Г. Оганесян, С.С. Караханян // Доклады НАН РА. Неорганическая химия, 2002. Т.102. №3. с. 55–58
  6. Нажарова Л.Н. Солянокислотная переработка серпентинита: Автореф., дис. канд. техн. наук /Л.Н. Нажарова. – Казань, 1999. 16с.

**Исследование нуклеации и роста коллоидных квантовых точек CdTe, стабилизированных олеиновой кислотой*****Дирин Дмитрий Николаевич****Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва, Россия**E-mail: ddirin@gmail.com*

В настоящее время исключительный фундаментальный и практический интерес представляют коллоидные квантовые точки – полупроводниковые нанокристаллы с размером в диапазоне 2-10 нанометров, покрытые монослоем стабилизатора. Ключевую роль в электронных свойствах квантовых точек играют квантово-размерные эффекты. Зависимость энергетического спектра от размера дает огромный потенциал для практического использования квантовых точек. В то же время отдельную и очень непростую задачу представляет воспроизводимый и контролируемый синтез квантовых точек. Получение нанокристаллов с заданным размером является многопараметрической задачей, в основе которой лежат процессы нуклеации и роста. Детальное исследование процессов формирования нанокристаллов принципиально для синтеза. Целью работы являлось исследование закономерностей формирования и роста квантовых точек CdTe, анализ влияния параметров синтеза на размер и оптические свойства получаемых квантовых точек.

Квантовые точки CdTe получены методом импульсной нуклеации в неполярном органическом растворителе, исходя из олеата кадмия и триоктилфосфинтеллурида. Условия для синтеза подобраны на основе классической теории зародышеобразования. Поверхность получаемых частиц стабилизирована олеиновой кислотой для предотвращения агрегации. Исследованы зависимости свойств квантовых точек от времени роста наночастиц и температуры, при которой происходит нуклеация.

Квантовые точки CdTe со средним размером 3-4,5 нм и степенью монодисперсности 5-10% синтезированы в интервале температур роста 120-240°C. С использованием метода спектроскопии поглощения получена информация об изменении размера и концентрации квантовых точек в ходе синтеза. Показано, что формирование квантовых точек включает три стадии: появление интермедиата, образование зародышей CdTe и последующий рост зародышей. Исследована кинетика распада интермедиата на рост квантовых точек. Установлено уменьшение продолжительности стадии зародышеобразования при увеличении температуры. Рассчитана энергия активации зародышеобразования для интервала температур 160-240°C, равная 52 кДж/моль. Показано, что константа скорости роста, рассчитанная в рамках кинетической модели роста, варьируется в диапазоне 0,9-2,7 нм/с для температур 160-240°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №07-03-00843-а.

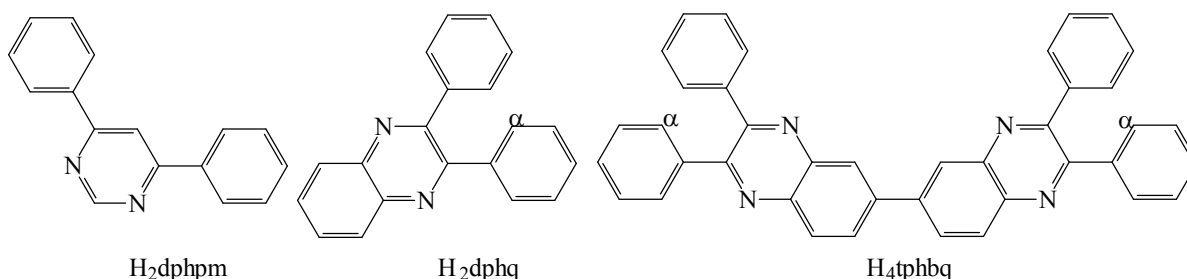
**Моно- и биядерные циклопалладированные комплексы на основе фенил-замещенных пиримидина, хиноксалина и бихинолина.**

**Иванова Евгения Викторовна<sup>1</sup>**

*Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,  
Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: balashevka@mail.ru*

Координационно-ненасыщенные «комплексы-лиганды», характеризующиеся как долгоживущими возбужденными состояниями и обратимым внешнесферным переносом электрона, так и способностью образования полядерных комплексов являются перспективными фото- и электро- активными компонентами для создания молекулярно-организованных металлокомплексных систем с пространственным переносом заряда [1].

В работе представлены результаты синтеза и сравнительного исследования строения, спектроскопических и электрохимических свойств моно-  $[Pd(C^{\wedge}N)En]^+$  и биядерных  $[(PdEn)_2(\mu-C^{\wedge}N)]^{2+}$  смешанно-лигандных циклопалладированных комплексов на основе 4,6-дифенилпиримидина ( $H_2dphpm$ ), 2,3-дифенилхиноксалина ( $H_2dphq$ ) и 2,2',3,3'-тетрафенил-6,6'-бихинолина ( $H_4tphbq$ ) с этилендиамином (En).



Показано, что циклопалладирование  $H_2dphq$  приводит к стерическому взаимодействию *цис*-расположенных координированного и свободного фенильных колец, что определяет ортогональную ориентацию свободного фенильного кольца по отношению к координационной плоскости  $Pd(C^{\wedge}N)$ . Это приводит как к анизотропному действию кольцевого тока, вызывающего значительное экранирование  $H^{\alpha}$  протонов, так и стерические затруднения для образования биядерного комплекса. По этим же причинам циклопалладирование  $H_4tphbq$  ограничено образованием биядерного  $[(PdEn)_2(\mu-H_2tphbq)]^{2+}$  комплекса. В отличие от  $H_2dphq$ , *мета*-расположение двух фенильных колец в  $H_2dphpm$  определяет мягкое протекание циклопалладирования с образованием моно-  $[Pd(Hdphpm)En]^+$  и биядерного  $[(PdEn)_2(\mu-dphpm)]^{2+}$  комплексов.

Показано, что моно- и бисциклопалладированные комплексы характеризуются как анодным смещением потенциалов одноэлектронных лиганд-центрированных волн восстановления, так и длинноволновым смещением полосы переноса заряда металл-лиганд, локализованных на  $\{Pd(C^{\wedge}N)\}$  и  $\{Pd_2(\mu-C^{\wedge}N)\}$  металлокомплексных фрагментах. Колебательно-структурированная фосфоресценция комплексов в замороженных (77 К) растворах отнесена к излучательному процессу деградации энергии фотовозбуждения из низших внутрелигандных  $\pi-\pi^*$  возбужденных состояний  $\{Pd(C^{\wedge}N)\}$  и  $\{Pd_2(\mu-C^{\wedge}N)\}$  фрагментов. Тушение фосфоресценции в жидких (293 К) растворах комплексов отнесено к термически активируемому заселению  $d-d^*$  возбужденных состояний.

#### Литература

1. Flores-Torres S., Hutchison G.R., Solisberg L.J., Abruna H.D. Ruthenium molecular wires with conjugated bridging ligands: onset of band formation in linear inorganic conjugated oligomers. (2006). // J. Amer. Chem. Soc. Vol. 128. No 5. P. 1513.

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

**Синтез и кристаллическая структура аниондефицитного слоистого перовскита  $\text{Sr}_2\text{Al}_{0.78}\text{Mn}_{1.22}\text{O}_{5.2}$** 

**Калюжная Анна Сергеевна, Абакумов Артем Михайлович, Розова Марина геннадьевна**

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия  
*kalyuzhnaya@icr.chem.msu.ru*

Новый аниондефицитный перовскит со слоистой структурой  $\text{Sr}_2\text{Al}_{0.78}\text{Mn}_{1.22}\text{O}_{5.2}$  был синтезирован методом твердофазного синтеза в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах. Кристаллическую структуру фазы исследовали методами электронной дифракции, электронной микроскопии высокого разрешения и рентгеновской порошковой дифракции. Было проведено уточнение структуры  $\text{Sr}_2\text{Al}_{0.78}\text{Mn}_{1.22}\text{O}_{5.2}$  по методу Ритвельда (пр. гр.  $P4/mmm$ ,  $a = 3.89023(5)\text{Å}$ ,  $c = 7.8034(1)\text{Å}$ ,  $R_1 = 0.023$ ,  $R_p = 0.015$ ). Кристаллическая структура этой фазы характеризуется упорядоченным чередованием слоев состава  $\text{MnO}_2$  и  $(\text{Al}_{0.78}\text{Mn}_{0.22})\text{O}_{1.2}$ . Кислородные вакансии в алюминийсодержащем слое, а также катионы марганца и алюминия разупорядочены. Структуру этого аниондефицитного слоя можно описать как короткие фрагменты цепей тетраэдров  $\text{AlO}_4$ , связанных вершинами, соединенные с октаэдрами  $\text{MnO}_6$ . Как и в структуре браунмиллерита, атомы кислорода в алюминийсодержащем слое смещены из позиций в структуре идеального перовскита, благодаря чему присутствуют два типа конфигураций цепей тетраэдров- правые и левые. Наличие подобных цепей и тип искажения аниондефицитного слоя сближают структуры  $\text{Sr}_2\text{Al}_{0.78}\text{Mn}_{1.22}\text{O}_{5.2}$  и браунмиллерита  $\text{Sr}_2\text{Al}_{1.07}\text{Mn}_{0.93}\text{O}_{5.0}$  [1].

Сопоставление структур  $\text{Sr}_2\text{Al}_{0.78}\text{Mn}_{1.22}\text{O}_{5.2}$  и твердых растворов  $\text{SrMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{3-2x}$  ( $x=0.1-0.5$ ) [2] позволяет сделать вывод о причинах послойного упорядочения катионов в новой фазе. Упомянутые твердые растворы обладают структурой неупорядоченного кубического перовскита (кроме  $x=0.5$ , обладающего структурой браунмиллерита). Предположительно, причинами послойного упорядочения катионов в  $\text{Sr}_2\text{Al}_{0.78}\text{Mn}_{1.22}\text{O}_{5.2}$  являются как различие в координационном окружении катионов алюминия и марганца, так и существенная разница в размерах этих катионов ( $\text{Mn}^{3+}$ :  $r = 0.58\text{Å}$ , КЧ = 6,  $\text{Al}^{3+}$ :  $r = 0.39\text{Å}$ , КЧ = 4).

1. J Hadermann et al., *J. Mater. Chem.*, 2007, V.17, pp.692-698
2. E.N. Caspi et al. *Journal of Solid State Chemistry* V.177, 2004, pp.1456–1470

**Переработка фосфоритов Центральных Кызылкумов в квалифицированные фосфорные удобрения****Каноатов Х.М., Сейтназаров А.Р.***Институт общей и неорганической химии АН РУз, Ташкент, Узбекистан**E-mail: igic@rambler.ru*

Фосфориты месторождений Центральных Кызылкумов стали основным фосфатным сырьем для заводов Узбекистана, производящих фосфорсодержащие удобрения. Но это бедное по фосфору сырьё, содержащее большое количество нежелательных примесей, в частности карбонатов и хлора, не поддающееся флотационному обогащению. Он непригоден для получения из него концентрированных фосфорсодержащих удобрений методом кислотной экстракции. На Кызылкумском фосфоритовом комбинате осуществлено многостадийное обогащение этого сырья: дробление, сухое обогащение с получением рядовой фосфоритовой муки, отмывка от хлора, обжиг для удаления  $\text{CO}_2$ . Всё это сделано ради получения термоконцентрата, из которого на Алмалыкском ОАО «Аммофос» производят аммофос, супрефос и аммоний сульфатфосфат. Но при таком обогащении сырья образуется большое количество отходов: пылевидная фракция, минерализованная масса и шламовый фосфорит, уносимый промывными водами. В этих отходах мы видим резерв для увеличения производства одинарных фосфорных удобрений, крайне необходимых нашему сельскому хозяйству. Дело в том, что комплексные азотнофосфорные удобрения вносятся в почву с севом и в подкормки сельскохозяйственных культур. А одинарные фосфорные удобрения наиболее эффективны когда вносятся под зяблевую пахоту.

Мы решили изучить возможность получения одинарных фосфорных удобрений из сырья Кызылкумского месторождения путем его фосфорнокислотной активации. Суть этого процесса заключается в обработке сырья фосфорной кислотой, но в значительно меньших количествах, чем это требуется для полного разложения фосфоритов. При этом образуются, так называемые, частично разложенные фосфаты, агрохимические испытания которых показывают их высокую эффективность.

Активации мы подвергли рядовую фосфоритовую муку ( $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ}}$  17,20%,  $\text{CaO}$  46,22%), пылевидную фракцию ( $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ}}$  18,54%,  $\text{CaO}$  44,72%), минерализованную массу ( $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ}}$  14,68%,  $\text{CaO}$  40,80%), мытый концентрат ( $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ}}$  24,08%,  $\text{CaO}$  46,39%) и термоконцентрат ( $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ}}$  27,26%,  $\text{CaO}$  53,36%). Для активации использовали экстракционную фосфорную кислоту, получаемую из термоконцентрата дигидратным способом на Алмалыкском ОАО «Аммофос» и имеющую состав (вес.%): 18,69  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; 0,26  $\text{CaO}$ ; 0,64  $\text{MgO}$ ; 2,72  $\text{SO}_3$ ; 1,02 F; 0,093 Cl, плотностью 1,20 г/см<sup>3</sup>, а также её упаренные растворы с концентрацией 24,46; 29,05; 29,86; 36,23; 46,00 и 50,78%  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Для полного разложения фосфатного сырья фосфорной кислотой с образованием монокальцийфосфата на одну весовую часть ( $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{CO}_2$ ) в сырье требуется 5,56 весовых частей  $\text{P}_2\text{O}_5$  в кислоте. Мы изучили процесс при весовых отношениях  $\text{P}_2\text{O}_5$  в сырье к  $\text{P}_2\text{O}_5$  в кислоте от 1:3,33 до 1:1, температуре 75<sup>0</sup>С и продолжительности взаимодействия 30 мин. Чем больше кислоты берется для активации сырья, тем выше степень его разложения. Продукты представляют из себя концентрированные фосфорные удобрения, состоящие при низкой доле фоссырья из моно- и дикальцийфосфатов, а при высокой доле фоссырья в основном из дикальцийфосфата и недоразложенного фосфорита. Последний, хотя и является недоразложенным, но находится в активной и доступной для растений форме. Поэтому, несмотря на неполное разложение сырья, мы получаем продукты с высоким относительным содержанием (60-95%) усвояемой формы  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Оптимальным соотношением  $\text{P}_2\text{O}_5$  в сырье к  $\text{P}_2\text{O}_5$  в кислоте является 1:2,50 для фосфоритовой муки, минерализованной массы и пылевидной фракции и 1:1,43 для мытого и термоконцентратов. Удобрения в этих случаях содержат более 50% фосфора в водорастворимой форме.

**Получение пенографита, допированного соединениями металлов****Карзов И.М., Сорокина Н.Е., Тепляков В.В.**

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, Москва  
E-mail: ilykar@gmail.com*

В настоящей работе проведено систематическое исследование электрохимического окисления дисперсного графита в 10-58% азотной кислоте комплексом физико-химических методов анализа, получены образцы пенографита в широком температурном диапазоне, исследовано электрохимическое окисление дисперсного графита в растворах нитрата магния, лантана и серебра, изучено влияние природы и концентрации электролита, удельного количества электричества на физико-химические свойства дефектного окисленного графита, получен пенографит, допированный соединениями металлов (лантана, магния и серебра).

Исследование электрохимического окисления дисперсного графита в 10-58% азотной кислоте показало, что с уменьшением концентрации раствора наблюдается увеличение потенциала с 2,59 до 2,85 В (относительно СВЭ), сглаживание кривых заряжения. Установлено, что при электрохимическом окислении графита в 30-58%  $\text{HNO}_3$  фаза СВГ не фиксируется, наблюдается образование дефектного окисленного графита. При  $Q \geq 6000 \text{ Кл/г}$  наряду с фазой графита происходит образование фазы оксида графита. Степень терморасширения ( $900^\circ\text{C}$ ) образцов дефектного окисленного графита составляет 100-300 раз, что превосходит степень расширения нитратного окисленного графита в 2-4 раза. Полученный пенографит отличается низкой насыпной плотностью  $d_{\text{нп}}=1-2 \text{ г/л}$ , удельная поверхность составляет  $S_{\text{уд}}=44-80 \text{ м}^2/\text{г}$ . Образцы дефектного окисленного графита обладают также замечательным свойством вспениваться при сравнительно низких температурах  $\sim 250^\circ\text{C}$  (3-4г/л).

Впервые проведено исследование электрохимического окисления дисперсного графита в водных растворах нитратов магния, серебра и лантана. Показано, что при переходе от азотной кислоты к растворам нитратов металлов происходит снижение потенциала до 0,4-1,7 В (относительно СВЭ). Высокоскоростным нагреванием продуктов электрохимического окисления получен пенографит с удельной поверхностью до  $80-110 \text{ м}^2/\text{г}$  (с оксидом магния и лантана), до  $43-65 \text{ м}^2/\text{г}$  (с серебром). Содержание оксидов (металла) составляет: 0,3-0,6 ат.%  $\text{MgO}$ , 3,9-5,3 ат.%  $\text{La}_2\text{O}_3$  и 0,2-1,2 ат.%  $\text{Ag}$ .

Показано, что снижение насыпной плотности и рост удельной поверхности ПГ наблюдается при добавлении небольших количеств (4-20%) азотной кислоты к водному раствору нитрата вследствие более глубокого окисления графитового образца. Содержание оксида металла (металла) в пенографите либо практически не меняется ( $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ag}$ ), либо возрастает (в случае  $\text{MgO}$  в 10 раз).

Таким образом, предложен метод получения нового композиционного материала пенографит –  $\text{Me(O)}$  ( $\text{Me}=\text{La}$ ,  $\text{Mg}$  и  $\text{Ag}$ ) анодным окислением дисперсного графита в электролите  $\text{MeNO}_3\text{-H}_2\text{O-HNO}_3$  с последующей термообработкой.

**Комплексные соединения гадолиния(III) с производными о-аминобензойной кислоты****Колечко Д.В., Колоколов Ф.А., Пикула А.А.***Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия.**kolokolov@chem.kubsu.ru*

Синтез новых светоизлучающих веществ для электролюминесцентных устройств в настоящее время является актуальной задачей. Как известно, одним из условий использования органических и комплексных соединений в качестве излучающих слоев таких устройств, является их эффективная фотолюминесценция [1]. Из всех классов соединений, обладающих фотолюминесцентными свойствами, только координационные соединения лантаноидов обладают узкими полосами испускания и не имеют ограничений на квантовый выход люминесценции. Это связано с экранированием f-орбиталей и особым механизмом люминесценции координационных соединений. Механизм фотолюминесценции координационных соединений происходит в несколько этапов и заключается в поглощении излучения лигандом, безызлучательной интеркомбинационной конверсии энергии до триплетного уровня и передаче энергии на излучающий уровень иона лантаноида.

В связи с этим задача сводится к поиску новых лигандов для синтеза комплексов с РЗЭ, обладающих термической устойчивостью и оптимальным триплетным уровнем.

Нами впервые осуществлен синтез координационных соединений Gd(III) с 2-[(3,4-диметоксибензил)амино]бензойной и 2-[4-хлорбензил)амино]бензойной кислотами. По данным элементного анализа состав полученных комплексов отвечает формуле  $GdL_3 \cdot 2H_2O$ . Для удаления из внутренней координационной сферы воды, которая является тушителем люминесценции, комплексные соединения сушили при температуре 110°C и остаточном давлении 20 Па; затем перекристаллизовывали из бензола. По данным ИК спектров [2] полоса поглощения карбонильной группы при 1670  $cm^{-1}$  в комплексах исчезает, а в области 1400  $cm^{-1}$  и 1578  $cm^{-1}$  наблюдаются полосы валентных симметричных и ассиметричных колебаний депротонированной карбоксильной группы соответственно.

Трис-2-[(4-хлорбензил)амино]бензоат гадолиния не фосфоресцирует. Для трис-2-[(3,4-диметоксибензил)амино]бензоата гадолиния фосфоресценция наблюдается при комнатной температуре с максимумом в области 21500  $cm^{-1}$ , что соответствует триплетному уровню лиганда. Фосфоресценция при комнатной температуре свидетельствует об эффективной интеркомбинационной конверсии в 2-[(3,4-диметоксибензил)амино]бензоат-анионе. По данным термогравиметрического анализа в комплексных соединениях отсутствует растворитель и они термостабильны до 300°C. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что с 2-[(3,4-диметоксибензил)амино]бензойной кислотой могут быть синтезированы комплексные соединения с рядом РЗЭ для получения новых материалов для электролюминесцентных устройств.

**Литература**

[1] М.А. Каткова, А.Г. Витухновский, М.Н. Бочкарев// Успехи химии. 2005. т. 74. С. 1193.

[2] Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991, 412 с.

Тезисы доклада основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант РФФИ №06-03-32881-а, грант РФФИ 08-03-99042-Р\_ОФИ)

**Кристаллическая структура  $BaLn_2Ti_3O_{10}$  ( $Ln = La, Pr$ )****Краевская Яна Аполлинариевна<sup>1</sup>***Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина**E-mail: tit@univ.kiev.ua*

Трехслойные перовскитоподобные титанаты семейства Диона-Якобсона, общего состава  $BaLn_2Ti_3O_{10}$  ( $Ln = La - Sm$ ) представляют практический интерес вследствие наличия у них комплекса ценных диэлектрических свойств [1]. Из всех слоистых титанатов  $BaLn_2Ti_3O_{10}$  определение кристаллической структуры проведено лишь для  $BaLa_2Ti_3O_{10}$  [2] и  $BaNd_2Ti_3O_{10}$  [3]. Результаты авторов работы [2] требуют уточнения, поскольку по их данным одно из расстояний Ti – O (0,159 нм) в структуре  $BaLa_2Ti_3O_{10}$  существенно короче известных расстояний Ti – O в октаэдрах  $TiO_6$ , а фактор недоверности составляет ~ 10%.

В данной работе методом порошковой рентгеновской дифракции проведено определение кристаллической структуры  $BaLa_2Ti_3O_{10}$  и  $BaPr_2Ti_3O_{10}$ , синтезированных термообработкой ( $T = 1520$  К,  $\tau = 4$  часа) совместноосажденных гидроксокарбонатов.

Индексирование дифрактограмм  $BaLn_2Ti_3O_{10}$  ( $Ln = La, Pr$ ) показало принадлежность их кристаллических структур к centrosymmetric пр. гр.  $Cmcm$  либо к одной из неcentrosymmetric полярных групп  $Cmc2_1$  или  $C2cm$ . Периоды кристаллических решеток для  $BaLn_2Ti_3O_{10}$  ( $Ln = La, Pr$ ) составляют (нм):  $a = 0,3880(1)$ ,  $b = 2,8541(7)$ ,  $c = 0,7668(2)$ ,  $a = 0,3866(1)$ ,  $b = 2,8284(12)$ ,  $c = 0,7633(3)$  соответственно. Результаты уточнения построенных в указанных пр. гр. моделей структуры  $BaLn_2Ti_3O_{10}$  ( $Ln = La, Pr$ ) показали, что во всех случаях величины факторов недоверности  $R_w$  имеют удовлетворительные и близкие значения ( $R_w = 0,074$ ;  $0,083$  соответственно для пр. гр.  $Cmcm$ ,  $R_w = 0,072$ ;  $0,081$  для пр. гр.  $Cmc2_1$  и  $R_w = 0,073$ ;  $0,072$  для пр. гр.  $C2cm$ ). Анализ результатов проведенных нами исследований нелинейно-оптических свойств  $BaLn_2Ti_3O_{10}$  ( $Ln = La, Pr$ ) дал основание для вывода о том, что наиболее вероятной пространственной группой их кристаллической структуры является centrosymmetric группа  $Cmcm$ .

Кристаллическая структура  $BaLn_2Ti_3O_{10}$  ( $Ln = La, Pr$ ) образована двумерными перовскитоподобными блоками, состоящими из трех слоев соединенных вершинами деформированных октаэдров  $TiO_6$ . Блоки смещены относительно друг друга в направлении оси  $X$  на половину периода  $a$  и последовательно чередуются вдоль оси  $Y$ . Непосредственная связь между октаэдрами  $TiO_6$ , находящимися на границах соседних перовскитоподобных блоков, отсутствует, блоки соединены друг с другом через связи - O - Ba - O -.

Характерной особенностью трехслойных перовскитоподобных структур  $BaLn_2Ti_3O_{10}$  ( $Ln = La, Pr$ ) является упорядоченный характер размещения атомов Ba и Ln. Атомы Ba находятся лишь в межблочном пространстве, а атомы Ln в деформированных внутренних пустотах блоков. В отличие от октаэдров  $TiO_6$ , полиэдры  $BaO_8$  соединены между собой ребрами, а степень их деформации значительно превышает такую для кубооктаэдров  $LnO_{12}$ .

**Литература**

1. Schaak R.E., Mallouk T.E. (2002) Perovskites by design: a toolbox of solid-state reactions // Chemistry of Materials, V. 14, N 4, p. 1455–1471.
2. Герман М., Ковба Л.М., Штурм К. (1984) Рентгенографическое исследование фаз со слоистой перовскитоподобной структурой // Ж. неорг. хим., Т. 29, № 9, с. 2201-2205.
3. Olsen A., Roth R.S. (1985) Crystal structure determination of  $BaNd_2Ti_3O_{10}$  using high-resolution electron microscopy // J. Sol. St. Chem., V. 60, N 3, p. 347-357.

<sup>1</sup>Автор выражает признательность ведущему научному сотруднику, доктору химических наук Титову Ю.А. за помощь в подготовке тезисов.



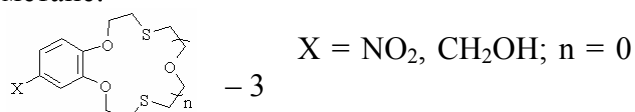
## Экстракция Pd(II) функциональными производными бензодитиакраун-эфиров

Крылова Елена Александровна, Сидоренко Наталья Игоревна

Московская государственная академия тонкой химической технологии  
им. М.В. Ломоносова (каф. ХИТРОЭ им. К.А.Большакова), Москва, Россия  
E-mail: len-krylova@yandex.ru

Краун-эфиры, относящиеся к наиболее доступным объектам супрамолекулярной химии, обладают способностью к селективному связыванию с ионами металлов. Известно, что N- и S-содержащие краун-эфиры образуют устойчивые комплексы с переходными металлами, поэтому тиакраун-эфиры являются перспективными соединениями для селективного извлечения платиновых металлов, в частности, палладия, из технологических растворов по “методу молекулярного распознавания”.

В качестве экстрагентов Pd(II) впервые использованы растворы функциональных нитро- и гидроксиметильных производных бензодитиакраун-соединений с различным размером цикла в дихлорметане:



Концентрация экстрагента в органической фазе составляла  $2 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-2}$  моль/л. Водной фазой служили растворы PdCl<sub>2</sub> в 0.1–12 М HCl с концентрацией по палладию  $2 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-2}$  моль/л. Соотношение объемов фаз составляло 1 : 1.

Зависимость степени извлечения Pd(II) от концентрации HCl носит экстремальный характер. Минимум извлечения наблюдается при экстракции из растворов с C<sub>HCl</sub> = 2 – 4 М, при C<sub>HCl</sub> > 8 М извлечение Pd(II) становится постоянным и составляет 70-100% (для разных реагентов), что, вероятно, связано с протонированием экстрагента и, как следствие, изменением координационного механизма экстракции на анионообменный. Увеличение концентрации экстрагента позволяет достичь извлечения Pd(II) >99% в диапазоне C<sub>HCl</sub> = 2 – 4 М, где степень извлечения Pd(II) была минимальной. Равновесие экстракции при использовании указанных реагентов достигается в течение 5 минут.

Построены изотермы экстракции и определено мольное отношение Pd : реагент в экстрагируемых комплексах, которое оказалось равным 1 : 1.

Положение наблюдаемых полос в ЭСП экстрактов Pd(II) с указанными лигандами в области 266–299 нм и 318–410 нм характерно для координационных соединений, в которых органический лиганд входит во внутреннюю координационную сферу.

Синтезированы комплексы Pd(II) с нитро-производными бензодитиакраун-соединений состава [PdLCl<sub>2</sub>], где L – молекула органического лиганда.

Спектры ЯМР органических фаз и растворов комплексов Pd(II) с нитро-производными бензодитиакраун-соединений идентичны. Значительные изменения в мультиплетности сигналов протонов CH<sub>2</sub>S-групп и максимальный слабopольный сдвиг по сравнению со спектром исходного краун-соединения наблюдаются для сигналов алифатических протонов CH<sub>2</sub>O и CH<sub>2</sub>S-групп, что свидетельствует о координации Pd(II) с молекулой экстрагента по атомам серы.

Методом РСА изучены особенности пространственного строения комплексов Pd(II) с нитропроизводными бензодитиакраун-соединениями в зависимости от размера макроцикла. Установлено, что указанные комплексы Pd(II) имеют характерную квадратную плоскость координации, но расположение атомов S во фрагменте S<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub> различно для 12-, 18-членных (*цис*-) и 21-членного (*транс*-) производного. Это отличие, по-видимому, обусловлено большим размером полости бензодитиа-21-краун-7-эфира, что позволяет ему образовать инклюзивный комплекс с Pd(II).

Предложен реэкстрагент - 10% -ный раствор тиомочевины в 0.01 М HCl, позволяющий извлечь в реэкстракт за один контакт более 99% палладия.

**Биметаллические наночастицы Pd-Co, полученные межфазным синтезом****Кудлаш Александр Николаевич***Белорусский государственный университет, химический факультет, Минск, Беларусь  
E-mail: alexk11@tut.by*

Магнитные наночастицы металлов находят широкое применение в катализе, магнитных жидкостях, устройствах записи информации [1]. Состав и размер частиц являются ключевыми факторами, влияющими на технологическое применение таких наноматериалов. В современных исследованиях представлено много работ по получению и изучению магнитных материалов, особое место среди которых занимают биметаллические частицы, проявляя высокую магнитную анизотропию и химическую стабильность в сравнении с однокомпонентными металлическими коллоидами [2-4].

Целью работы явилось получение биметаллических частиц Pd-Co в двухфазных системах [гексан, хлороформ]–[вода] и изучение их дисперсного и фазового состава.

Синтез биметаллических наночастиц Pd-Co проводили в две стадии. Вначале с помощью межфазного взаимодействия получали коллоидный раствор палладия в органическом растворителе [4]. Затем проводили межфазное восстановление олеата кобальта (Co(Oleate)<sub>2</sub>) в присутствии каталитических количеств Pd(0) в неполярном растворителе водным раствором NaBH<sub>4</sub>. С целью выявления закономерностей протекания межфазной реакции получения биметаллических частиц варьировали концентрации реагентов и их соотношение. Размер частиц и состав дисперсной фазы коллоидных растворов Pd и Pd-Co исследовали методами химического и рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), ИК-Фурье спектроскопии.

Проведенные исследования показали, что продукты реакции межфазного восстановления могут формироваться в виде коллоидных растворов Pd-Co в полярной или неполярной фазах, причем присутствие коллоидов палладия в органической фазе увеличивает скорость нуклеации частиц кобальта. Установлено, что область локализации наноконкомпозитов можно варьировать, изменяя соотношение между реагентами.

ПЭМ и РФА показали, что дисперсная фаза в коллоидных растворах Pd и Pd-Co сформирована дискретными сферическими частицами металлов. Анализ гистограмм указывает на преимущественно монодисперсные частицы палладия ( $d_{\text{сред.}} = 3-5$  нм). Диаметр биметаллических частиц изменяется в пределах 6–14 нм.

На рентгенограмме дисперсной фазы присутствует гало в области  $2\theta = 40^\circ$  (Pd [111]), а также рефлексы, относящиеся к  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификациям кобальта. На основании этих данных можно предположить, что наночастицы палладия, выполняя роль активных центров, осаждают на своей поверхности наночастицы кобальта. Следует отметить, что рефлексы оксидов кобальта отсутствуют, что может быть, согласно данным данных ИК-спектроскопии, результатом защитных свойств образующихся *in situ* ПАВ.

Таким образом, в результате межфазного синтеза получены коллоидные растворы биметаллических частиц Pd-Co в полярном и неполярном растворителях. Дисперсная фаза образована сферическими частицами однородных металлов со средним диаметром 4 нм и их агрегатами размерами от 10 до 14 нм.

**Литература**

1. Suh Y.J., Jang H.D., Chang H. et al. Size-controlled synthesis of Fe-Ni nanoparticles by hydrogen reduction of metal chlorides // Powder Technol. 2006. Vol. 161. P. 196-201.
2. Yang H., Ogawa T., Hasegawa D. et al. Heterogeneous-nucleation synthesis of monodisperse  $\epsilon$ -cobalt using palladium seeds // J. Magn. Magn. Mater. 2006. Vol. 304. P. e10-e12.

3. Du X., Inokuchi M., Toshima N.. Preparation and characterization of Co-Pt bimetallic magnetic nanoparticles // J. Magn. Magn. Mater. 2006. Vol. 299. P. 21-28.
4. Кудлаш А.Н., Воробьева С.А., Лесникович А.И. Межфазный синтез и характеристика биметаллических наночастиц Pd-Ni // Вестник БГУ. Сер.2.–2007.–№ 2.–С. 37-43.

Синтез и структура нового  $\mu_3$ -оксоацетатного комплекса родия(III) с  $\alpha$ -пиколином<sup>1</sup>

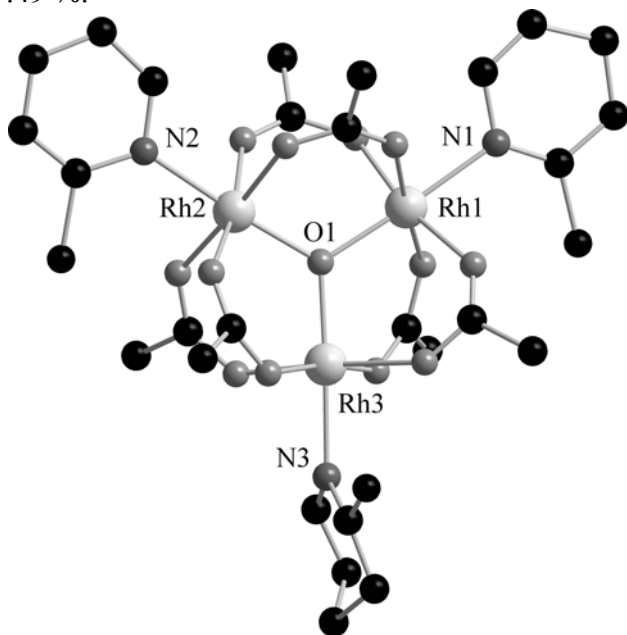
Лавров Кирилл Юрьевич

Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет) Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: k-lavrov@yandex.ru

В литературе информация о синтезе, строении и свойствах  $\mu_3$ -оксокарбоксилатных комплексов d-элементов с  $\alpha$ -пиколином встречается редко. Последнее обусловлено сложностью координации молекул  $\alpha$ -пиколина, из-за положения объемной метильной группы, находящейся в непосредственной близости к донорному атому азота.

В докладе приведены данные рентгеноструктурного анализа, данные ИК и электронной спектроскопии поглощения для нового  $\mu_3$ -оксоацетатного комплекса родия(III) с молекулами  $\alpha$ -пиколина, координированными в апикальные положения.

Комплекс  $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_6(\alpha\text{-pic})_3]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  образуется в среде метанола при взаимодействии  $\alpha$ -пиколина с продуктами озонирования биядерного ацетата родия(II)  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  в присутствии  $\text{NaClO}_4$ . Кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой  $P 2_1$ , и следующими параметрами элементарной ячейки:  $a = 18.360(7)$ ,  $b = 8.162(3)$ ,  $c = 27.754(11)$  Å,  $\beta = 96.86(8)^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $R = 7.49\%$ .



В независимой части элементарной ячейки содержится один трехъядерный катион с остовом  $\text{Rh}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})$ , один перхлоратный анион, две сольватные молекулы метанола и три сольватные молекулы воды. Основные усредненные межатомные расстояния составляют, Å:  $\text{Rh}-\mu_3\text{O}$  1.952,  $\text{Rh}-\mu\text{OAc}$  2.029,  $\text{Rh}-\text{N}$  2.119.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (РНП.2.1.1.1277)

## Фотохимический синтез наночастиц палладия на кварце

Лифанова Елена Александровна

Российский государственный педагогический университет им. А.И.Герцена,  
факультет химии, Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: chemist\_2004@mail.ru

Одним из методов синтеза коллоидов палладия является фотохимическое восстановление комплексных соединений палладия. Для получения коллоидов палладия использовали растворы, содержащие от  $5 \cdot 10^{-3}$  до  $5 \cdot 10^{-2}$  моль  $\text{л}^{-1}$  комплекса  $[\text{Pd}(\text{en})_2](\text{BPh}_4)_2$  и соли  $\text{Pd}(\text{ClO}_4)_2$  в N,N-диметилформамиде (ДМФ), а также в его смесях со спиртами: метанолом, этанолом, пропанолом-2 в соотношениях 1:1 и 10:1 по объему соответственно. В качестве облучения возбуждения использовали монохроматический свет с длиной волны возбуждения 254 нм.

Эксперименты, связанные с исследованием возможности получения коллоидного палладия в виде пленки на поверхности кварца показали, что фотолиз растворов, приготовленных на основе  $\text{Pd}(\text{ClO}_4)_2$  не эффективен, тогда как облучение растворов  $[\text{Pd}(\text{en})_2](\text{BPh}_4)_2$  приводит к осаждению однородных пленок, состоящих из конгломератов частиц размером 50 нм.

Сравнение влияния состава растворителя на скорость осаждения пленок палладия показало ее увеличение в ряду: ДМФ – пропанол-2 : ДМФ – метанол : ДМФ – этанол : ДМФ и отсутствие зависимости от объемных соотношений растворителей. Введение в фотолит этанола способствует увеличению скорости в 2 раза по сравнению с чистым ДМФ.

Изучено влияние концентрации соединений палладия в фотолите на образование пленки. Повышение концентрации приводит к закономерному увеличению оптической плотности образующейся пленки. Использование концентраций  $5 \cdot 10^{-2}$  моль  $\text{л}^{-1}$  дает возможность получать пленки с оптической плотностью более 2 ед. D.

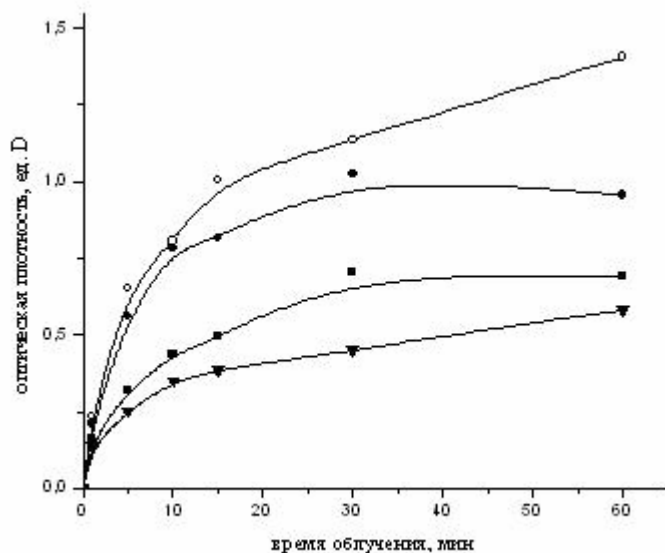


Рис. Кинетические кривые фотохимического осаждения пленок палладия на кварце из 0,01М растворов  $[\text{Pd}(\text{en})_2](\text{BPh}_4)_2$  в смесях (1 : 1):

- - этанол : ДМФ
- - метанол : ДМФ
- - пропанол-2 : ДМФ
- и ▼ - ДМФ.

## Синтез и свойства солей, содержащих диоксалатокупрат (II) и аминокомплексы рутения(III), а также продуктов их термического разложения

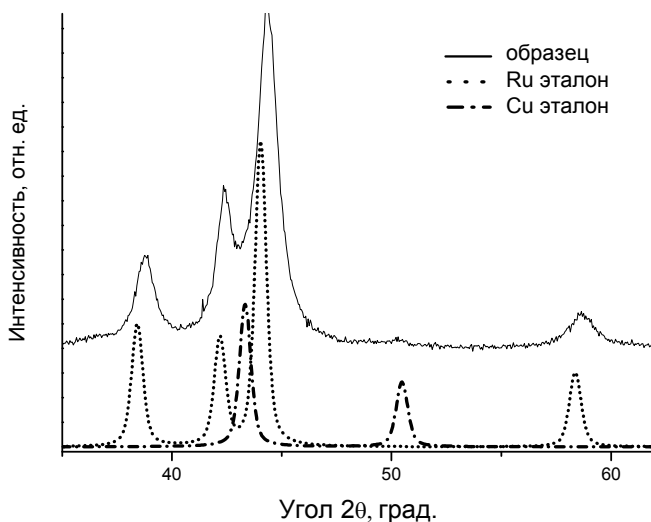
Мартынова Светлана Анатольевна, Филатов Евгений Юрьевич, Корнев Сергей Васильевич

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН  
пр. ак. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090  
E-mail: izooktan84@mail.ru, decan@che.nsk.su

Двойные комплексные соли (ДКС) представляют большой интерес в качестве прекурсоров биметаллических твердых растворов и интерметаллидов [1]. Твердые растворы на основе платиновых металлов являются материалами с высокой каталитической активностью. Получение металлических порошков разложением комплексных соединений, содержащих в своем составе одновременно несколько металлов, позволяет получать при низких температурах (400 °С) порошки твердых растворов заданного состава с размерами частиц 50 – 100 Å. Данная работа посвящена синтезу комплексов, содержащих в своем составе одновременно рутений и медь, а также изучению продуктов их термолита - металлических порошков.

В рамках данной работы синтезированы следующие ДКС:  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (I),  $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  (II),  $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (III). Все соединения были получены осаждением из горячих водных растворов. Синтезированные ДКС охарактеризованы методами ИК – спектроскопии, элементного, рентгенофазового, рентгеноструктурного анализа. Изучен термолит солей в инертной и восстановительной атмосферах. Проведено рентгенодифрактометрическое исследование продуктов термолита.

Кристаллографические данные: (I)  $a = 7.6277(5)$ ,  $b = 13.1052(8)$ ,  $c = 14.9640(7)$  Å,  $\beta = 97.852(2)^\circ$ ,  $V = 1481.81(15)$  Å<sup>3</sup>, P2(1)/n, Z = 4,  $D_x = 2.148$  г/см<sup>3</sup>; (II)  $a = 7.1121(2)$ ,  $b = 10.3941(3)$ ,  $c = 10.6288(3)$  Å,  $\alpha = 97.0340(10)$ ,  $\beta = 107.6150(10)$ ,  $\gamma = 92.8600(10)^\circ$ ,  $V = 740.10(4)$  Å<sup>3</sup>, P-1, Z = 1,  $D_x = 2.276$  г/см<sup>3</sup>. Структуры построены из дискретных катионов  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ ,  $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}]^{2+}$  и анионов  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ .



Разложение I и II в атмосфере гелия начинается при 140 - 150 °С (скорость нагрева 10 К/мин), протекает в 2 стадии и заканчивается: I - при 520 °С, II - 300 °С. Продуктами разложения являются Ru, RuO<sub>2</sub>, CuCl, Cu<sub>2</sub>O.

Восстановление комплексов в атмосфере водорода приводит к образованию двухфазного продукта (см. рис.). ГЦК фаза имеет параметр ячейки, совпадающий с параметром ячейки чистой меди. Параметры ГПУ фазы ( $a = 2.684(2)$ ,  $c = 4.267(4)$  Å) имеют значительное отклонение от параметров ячейки чистого рутения, что дает основание предполагать образование пересыщенного твердого раствора замещения на основе кристаллической решетки рутения. Оценка состава твердого раствора по правилу Ретгерса даёт значение Cu - 75 ат. % Ru.

1. Zadesenets A.V., Filatov E.Yu., Yusenko K.V., Shubin Yu.V., Korenev S.V., Baidina I.A. (2008) Double complex salts of Pt and Pd amines with Zn and Ni oxalates – promising precursors of nanosized alloys // *Inorganica Chimica Acta*, №361, p. 199–207.

**Синтез и строение двух модификаций моногидрата цезиевой соли фенол-2,4-дисульфокислоты.****Митяев Александр Сергеевич***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия  
mityaev@elch.chem.msu.ru*

Причина пристального внимания учёных к солям сульфокислот – в возможности построения различного рода супрамолекулярных структур, содержащих органическую и неорганическую части. Активно обсуждаются закономерности упаковок молекул и принципы построения из них сложных каркасов. Варьируя геометрию закладываемых молекул – «строительных блоков» удалось синтезировать соединения, структура которых построена из чередующихся «органических» и «неорганических» колонн, слоёв, металлокислородных кластеров в органической матрице. Построенные подобным образом соединения представляют как фундаментальный интерес (закономерности координации металла, строение и свойства сольватной оболочки, изучение процессов самоорганизации), так и рассматриваются как перспективные материалы (катализаторы, ионные обменники, молекулярные сита).

Несмотря на значительный прогресс в области определения структур сульфокислот и их солей, для многих из них структурные характеристики до сих пор не получены. Это связано в первую очередь со сложностью получения кристаллов, пригодных для РСА. В данной работе проведён синтез и определение структур по порошковым данным двух модификаций моногидрата цезиевой соли фенол-2,4-дисульфокислоты ( $\text{Cs}_2\text{FDSK}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ).

Модификацию I  $\text{Cs}_2\text{FDSK}\cdot\text{H}_2\text{O}$  получали нейтрализацией водного раствора ФДСК раствором карбоната цезия ( $\sim 10^{-1}$  М) при охлаждении на ледяной бане. Она кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки  $a = 17.225(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.1066(10) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.300(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 94.980(2)^\circ$ , (пр. гр.  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ,  $V = 1289.0(4) \text{ \AA}^3$ ).

Нагреванием на глицериновой бане при  $125 \pm 2^\circ\text{C}$  удалось получить модификацию II. Она кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки  $a = 10.152(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.683(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.188(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 107.497(24)^\circ$ , (пр. гр.  $P2_1/m$ ,  $Z = 2$ ,  $V = 692.2(3) \text{ \AA}^3$ ). Содержание воды в обеих модификациях  $\text{Cs}_2\text{FDSK}\cdot\text{H}_2\text{O}$  подтвердили методом ТГ.

Кристаллические структуры  $\text{Cs}_2\text{FDSK}\cdot\text{H}_2\text{O}$  построены из молекул фенол-2,4-сульфокислоты, ориентированных параллельно друг другу в модификации I так, что они образуют «колонки» вдоль кристаллографического направления  $b$ , и под значительным углом в модификации II. Катионы  $\text{Cs}^+$  располагаются между  $\text{SO}_3$  группами и имеют сходное координационное окружение. Наибольшее различие в строении модификаций заключается в положении молекул воды – между «колонками» для модификации I и между бензольными кольцами молекул фенол-2,4-сульфокислоты для модификации II.

**Химическое никелирование материалов из углеродного волокна****Морозова Анастасия Петровна<sup>1</sup>***Южно-Российский государственный технический университет, Новочеркасск, Россия**E-mail: samarochka24@yandex.ru*

Перспективным направлением исследования в области прикладной химии является совершенствование технологии химической металлизации изделий из углеродного волокна (УВ).

Классический технологический процесс известных способов /1-3/ металлизации включает несколько последовательных стадий: обезжиривание, травление, сенсбилизация, активация, и собственно металлизация. После каждой операции производится промывка водой. Недостатками существующей технологии металлизации являются: 1) неустойчивость раствора сенсбилизации, содержащего соединения олова (II); 2) высокая стоимость компонентов активирующего раствора (соли палладия, золота, платины либо серебра); 3) использование в некоторых случаях /3/ свежеприготовленных коллоидных растворов металлизации, которые характеризуются сложностью состава и низкой устойчивостью, что ограничивает область их применения; 4) необходимость проведения последовательных и трудоемких промывок водой после каждой стадии технологического процесса. Таким образом, существующая технология характеризуется в целом высокой себестоимостью, сложностью и трудоемкостью процесса.

Известен способ никелирования /4/, где авторы предлагают совмещать стадии активации и металлизации благодаря травлению поверхности УВ хромовой смесью и непосредственной металлизации без промывки водой между стадиями. Однако в этом случае изделие из УВ содержит остатки травильной смеси, что ограничивает пределы эксплуатации раствора металлизации – возникает необходимость частой смены раствора.

Предлагается универсальный способ химического получения никелевого покрытия на изделиях из УВ /5/, который применим практически для всех растворов химической металлизации. Разработанная нами методика включает обезжиривание УВ, промывку водой. Совмещение стадий активации и металлизации достигается благодаря кратковременной (30-60 с) катодной поляризации УВ при плотности тока 1-1,5 А. Катодная поляризация обеспечивает восстановление ионов никеля, находящихся в растворе химической металлизации, до металлического никеля, который создает активные центры на поверхности УВ. Поэтому после отключения электрического тока никелевое покрытие продолжает наращаться на образованных активных центрах металла.

Данный способ имеет ряд преимуществ: 1) исключение из технологического процесса стадии сенсбилизации; 2) совмещение стадий активации и металлизации без изменения эксплуатационных характеристик раствора металлизации; 3) упрощение технологии за счет отсутствия необходимости проведения дополнительных промывок между стадиями; 4) снижение себестоимости наносимого покрытия.

Использование указанной методики позволяет получать не только никелевые, но и медные, кобальтовые покрытия УВ с высокими качественными характеристиками.

Это обстоятельство является весомым аргументом в пользу универсальности разработанного способа химической металлизации изделий из УВ.

**Литература**

1. Пат. ФРГ № 3814506, 1989 г.
2. Пат. США № 3867174, 1987 г.
3. Пат. ФРГ № 3121015, 1986 г.
4. Пат. РФ № 2063461, 1996 г.
5. Заявка №2006142847, приоритет от 04.12.2006

<sup>1</sup> Автор выражает благодарность д.т.н. Селиванову В.Н. за помощь в подготовке тезисов.



**Структурные и электротранспортные характеристики твердых растворов  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ , синтезированных через жидкие прекурсоры<sup>1</sup>****Морозова Мария Витальевна, Жуковский Владимир Михайлович<sup>2</sup>***Уральский государственный университет им. А.М. Горького, Екатеринбург, Россия  
e-mail: morpheu\_usu@mail.ru*

Среди ванадатов висмута большой интерес вызывает семейство BIMEVOX, для которого характерен кислородно-ионный характер проводимости. Введение различных легирующих добавок с низшей степенью окисления на позиции ванадия в  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  приводит к увеличению количества кислородных вакансий и может успешно стабилизировать высокопроводящую  $\gamma$ -модификацию при комнатной температуре. Чаще всего висмутсодержащие оксидные соединения получают по классической керамической методике, но главный ее недостаток - длительность термической обработки из-за достаточно крупной кристалличности и неоднородности смешения реагентов. Низкотемпературные методы синтеза, связанные с использованием жидких прекурсоров, позволяют повысить гомогенность продукта за счет смешения компонентов в растворе на молекулярном уровне и сохранения этого уровня на последних стадиях.

Целью работы является исследование влияния метода синтеза на структурные и электротранспортные характеристики ванадата висмута, допированного железом. Для синтеза  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$  использовали методы гидротермального синтеза, цитратно-нитратный и метод пиролиза полимерно-солевых композиций, а также стандартную твердофазную технологию.

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что процессы формирования BIFEVOX при синтезе через жидкие прекурсоры в целом аналогичны процессам фазообразования при твердофазном синтезе. В интервале температур 500-700°C образуются ферриты висмута различного состава, ванадаты висмута и железа. Конечным продуктом синтеза в области концентраций ( $x=0.1-0.5$ ) является тетрагональная модификация твердого раствора  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ . При росте концентрации допанта  $x=0.6-0.7$  появляются дополнительные фазы  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . При малом содержании железа  $x=0.05$  происходит формирование двух фаз, одна из которых - орторомбический  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ , а вторая –  $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ . Следует отметить, что область гомогенности твердого раствора  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$  для образцов, полученных по керамической технологии, ограничена значением  $x \leq 0.7$ , а область тетрагональной модификации - малыми значениями  $x$  (до 0.2). Средний размер частиц порошков, полученных через жидкие прекурсоры, составляет порядка 1-10 мкм. Проведены дилатометрические измерения спеченных в виде брикетов образцов серии BIFEVOX. На температурных зависимостях относительного изменения линейного размера образцов обнаружены перегибы, соответствующие экстремумам КТР, и отвечающие фазовым переходам для соответствующих составов/

Проведены систематические исследования общей электропроводности образцов, полученных различными методами, как функции температуры и состава методом импедансной спектроскопии. Построены типичные годографы импеданса BIMEVOX, подобраны эквивалентные схемы ячеек. Рассчитаны объемные и зернограничные составляющие проводимости. При температурах выше 550°C зернограничное сопротивление меньше объемного, при понижении температуры картина меняется. Установлено, что проводимость образцов зависит от способа синтеза. В частности, при температурах ниже 600°C проводимость образцов, полученных по растворной технологии, выше. В высокотемпературной области значения сопоставимы.

<sup>1</sup> Тезисы доклада основаны на материалах исследований, проведенных при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ проекта 07-03-00446)

<sup>2</sup> Автор выражает признательность доценту, к.х.н. Буяновой Е.С. за помощь в подготовке тезисов.

## Исследование электрохимических свойств титаната кальция

Мурашкина А.А., Пикалова Е.Ю., Дунюшкина Л.А.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г.Екатеринбург

Сложные оксиды со структурой перовскита, обладающие смешанной кислородно-ионной и электронной проводимостью, могут найти применение в качестве кислородопроницаемых мембран в электрохимических конвертерах для получения водорода из водородсодержащих газов, выделения кислорода из воздуха, получения синтезгаза из природного газа. Допированные титанаты кальция являются перспективными материалами для мембран, поскольку обладают достаточной стабильностью в восстановительных атмосферах, высокими значениями ионной и электронной проводимости [1], приемлемым уровнем кислородопроницаемости [2].

В данной работе синтезированы образцы в системе  $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$   $x = 0,0-0,5$  с шагом 0,1 по стандартной керамической технологии. Проведен рентгенофазовый анализ, по методу Ритвелда уточнены параметры элементарных ячеек твердых растворов. Исследованы электрические свойства данных сложных оксидов - электропроводность систем  $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  в зависимости от парциального давления кислорода в интервале от 0,21 до  $10^{-20}$  атм при двух температурах (1173 и 1273 К). В исследованной нами области составов  $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$   $0 \leq x \leq 0,5$  электропроводность монотонно возрастает с увеличением содержания железа. На основании проведенного исследования, показано, что наиболее пригодным материалом для использования в качестве мембраны, является образец состава  $\text{CaTi}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ . Проведен эксперимент по изучению кислородопроницаемости (рис.1) и получению водорода (рис.2) методом высокотемпературной электрохимической конверсии с использованием данного материала в качестве мембраны. Исследована область парциальных давлений кислорода от  $10^{-20}$  до  $10^{-14}$  атм, поскольку данные  $\text{Po}_2$  могут реализовываться в высокотемпературном электрохимическом конвертере [3].

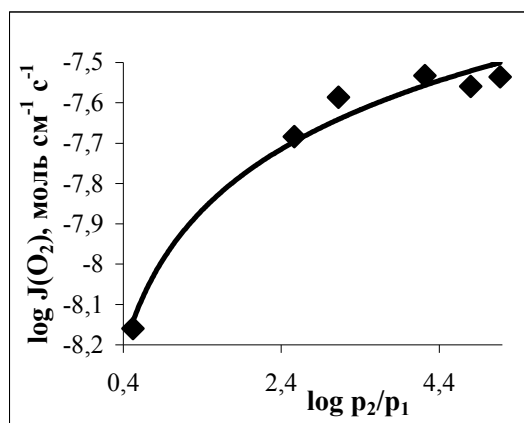


Рисунок 1. Зависимость кислородопроницаемости от перепада давления кислорода при 1173 К

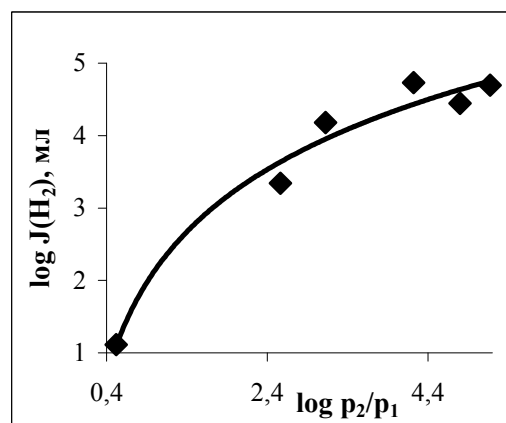


Рисунок 2. Зависимость потока водорода от градиента активности кислорода в газовой смеси при 1173 К

В данной работе мы подтвердили возможность проведения высокотемпературной электрохимической конверсии, с использованием в качестве мембран, входящих в основу устройства высокотемпературного электрохимического конвертера, материалы на основе титаната кальция.

1. Демин А.К. Твердооксидные электрохимические устройства и перспективы электрохимической энергетики. // Вестник УрО РАН. «Наука. Общество. Человек». 2005. №4(14). С.9-17.
2. Dunyushkina L.A., Demin A.K., Juravlev B.V. Oxygen permeability of  $\text{CaTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ . // Ionics. 2003. V.9. P.1-4.
3. A.A. Murashkina, A.D. Demina, A.K. Demin, V.M. Maragou, P.T. Tsiakaras Solid oxide electrochemical converter – based system for pure hydrogen production from octane: A theoretical analysis// Tenth Grove Fuel Cell Symposium 25-27 September 2007 Queen Elizabeth II Conference Centre, Westminster, London, UK, P.28.

**Формирование нанопорошков феррита иттрия с использованием золь-гель технологии****Нгуен Ань Тьен, Миттова Ирина Яковлевна***Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия**E-mail: anhtien0601@rambler.ru*

Для синтеза ферромагнитных оксидных материалов большое внимание уделяется химическим методам гомогенизации ферритообразующих компонентов, обеспечивающим высокую химическую однородность и активность ферритовых порошков. Наиболее перспективным, экономичным и экологически чистым является золь-гель метод (в частности, соосаждение аморфных осадков из растворов реагентов).

С целью получения новых материалов катодов высокотемпературных топливных элементов (SOFC) и кислородных мембран в настоящее время интенсивно исследуются сложнооксидные системы на основе марганца, железа, кобальта и никеля. Однако, по данным литературных источников, феррит иттрия в виде нанопорошков не получали.

В данной работе применяли золь-гель технологию получения однородного нанокристаллического феррита иттрия  $YFeO_3$ .

Образцы синтезировали методом совместного осаждения в кипящей воде, используя в качестве исходных веществ разбавленные водные растворы эквимольной смеси солей иттрия и железа (III). Эквимольные растворы смешивали непосредственно перед осаждением. В качестве осадителя применяли водный раствор аммиака.

Полученные порошки исследовали методом рентгенофазового анализа (ДРОН-4). На дифрактограммах порошков, прокаленных при температурах 650 и 725°C, установлена только одна фаза, соответствующая твердому соединению феррита иттрия  $YFeO_3$ .

С помощью просвечивающей электронной микроскопии (ЭМВ-100 БР) обнаружено, что порошки однородные и размер их кристаллов при температуре 650°C составляет порядка 30–50 нм.

Таким образом, соосаждение катионов  $Fe^{3+}$  и  $Y^{3+}$  гидроксидом аммония приводит к получению нанокристаллитов феррита иттрия. Путем термообработки последних при 650 и 725°C осуществляется синтез нанопорошков феррита иттрия с диаметром частиц  $D \leq 50$  нм.

**Литература**

1. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. – 192 С.
2. Белоус А.Г., Пашкова Е.В., Елшанский В.А., Иваницкий В.П. Влияние условий осаждения гидроксидов железа (III, II) на фазовый состав, морфологию частиц и свойства осадков // Неорганические материалы. 2000. №4. С. 431–439.
3. Мартиросян К.С., Авакян П.Б., Нерсеян М.Д. Фазообразование в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза ферритов // Неорганические материалы. 2002. №4. С.489–492.
4. Руководство по неорганическому синтезу: В 6-ти томах. Т.4. Пер. с нем./Под ред. Г.Брауэра. – М.: Мир, 1985. – 447 с., ил.
5. Торопов Н.А., Барзаковецкий В.П., Лацин Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы. Л.: Изд. «Наука», 1969. – 825 с.
6. Кадошникова Н.В., Родичева Г.В., Орловский В.П., Тананаев И.В. Изучение условий совместного осаждения гидроксидов алюминия и циркония аммиаком из водных растворов // Журнал неорганической химии. 1989. №2. С. 316–321.
7. Горонковский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Киев: изд. «Наукова думка», 1974. – 984 с.

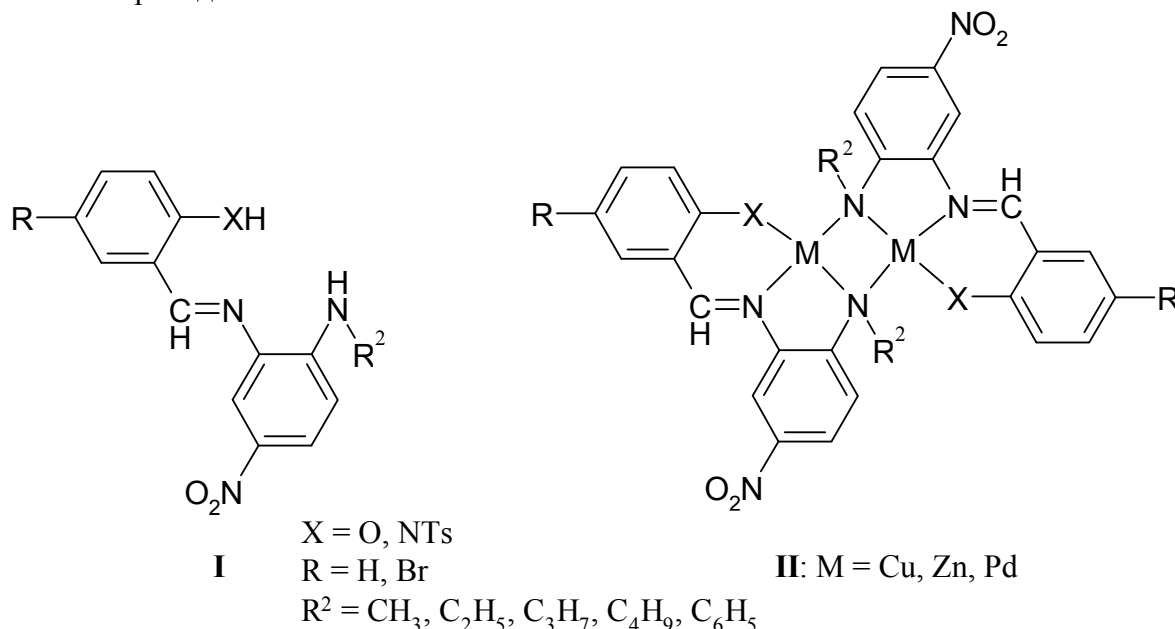
## Металлохелаты тридентатных азометиновых лигандов

Николаевский Станислав Александрович, Бурлов Анатолий Сергеевич

НИИ Физической и органической химии ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: garn@ipoc.rsu.ru

Осуществлён синтез новых тридентатных азометиновых соединений **I** и комплексов переходных металлов **II** на их основе.



Структура азометинов **I** подтверждена методами ИК и <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии. Для соединения **I** (X=NTs, R=H, R<sup>2</sup>=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) выполнен рентгеноструктурный анализ.

Установлено, что в ряде случаев происходит окисление азометинов **I** в соответствующие производные бензимидазола, структура последних установлена методом РСА.

Димерное строение комплексов меди **II** доказано методами ИК, EXAFS-спектроскопии и элементным анализом.

Температурные (300 – 2К) магнетохимические исследования, осуществлённые для комплексов **II** (M=Cu) выявили зависимость характера магнитного обмена в этих соединениях от типа лигандного окружения. В случае X=NTs реализуется ферромагнитное обменное взаимодействие, а в случае X=O – антиферромагнитное.

Структура комплексных соединений **II** (X=NTs, R=H, R<sup>2</sup>=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, M=Pd, а также X=O, R=H, R<sup>2</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, M=Zn) установлена методом РСА. Показано, что в случае **II** (X=NTs, R=H, R<sup>2</sup>=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, M=Pd) образуется смешаннолигандный (азометино-бензимидазольный) комплекс, а в случае **II** (X=O, R=H, R<sup>2</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, M=Zn) имеет место нестандартная тетраядерная структура.

Влияние температуры на образование моноцистеинового комплекса  $\text{Bi(III)}$ 

Новикова Г.В., Лешок А.А., Головнев Н.Н.

Сибирский федеральный университет, химический факультет, г. Красноярск, Россия  
galina-n@mail.ru

Соединения висмута обладают антимикробной и бактерицидной активностью. Они используются при лечении различных инфекционных заболеваний. Лечебное воздействие висмута во многом зависит от его комплексообразования в водном растворе с разнообразными биолигандами. Наименее исследованы реакции с участием S-донорных лигандов, таких как цистеин ( $\text{H}_2\text{Cys}$ ) и метионин. В литературе практически отсутствуют сведения о взаимодействии  $\text{Bi(III)}$  с цистеином в водном растворе.

Спектрофотометрическим методом определены константы равновесия образования моноцистеинового комплекса висмута(III) при 288, 313 и 333 К и ионной силе ( $I$ ), равной 2 ( $0.5\text{M HClO}_4, \text{NaClO}_4$ ). В электронных спектрах поглощения растворов  $\text{Bi(III)}$  и  $\text{H}_2\text{Cys}$  появляются новые полосы с максимумами при 263 нм, положение которых не изменяется при вариации концентрации ( $C_{\text{Bi}}$ ) и цистеина ( $C_{\text{L}}$ ). Эти данные в совокупности с условием  $C_{\text{Bi}} \gg C_{\text{L}}$  указывают на образование моноядерного монокоординированного комплекса. Из спектральных данных рассчитывали изменение оптической плотности за счет комплексообразования ( $\Delta A$ ).

Условные константы устойчивости монокомплексов ( $\beta_1^*$ ) при  $l=1$  см рассчитывали по уравнению:

$$\frac{\Delta A}{C_{\text{Bi}}} = \varepsilon_1 \beta_1^* C_{\text{L}} - \beta_1^* \Delta A$$

Таблица. Условные константы устойчивости монокомплекса  $\text{Bi(III)}$  с L-цистеином при разных температурах в  $0.5\text{M HClO}_4$  ( $I=2, \text{NaClO}_4$ )

Лиганд	$\lambda$ , нм	$\lg \beta_1^*$ при разных температурах		
		288 К	313 К	333 К
$\text{H}_2\text{Cys}$	263	$2.80 \pm 0.02$	$2.73 \pm 0.05$	$2.62 \pm 0.06$
	270	$2.80 \pm 0.02$	$2.74 \pm 0.05$	$2.68 \pm 0.05$

Как следует из таблицы, с повышением температуры устойчивость комплексов  $\text{Bi(III)}$  с  $\text{H}_2\text{Cys}$  уменьшается, что свидетельствует об экзоэффекте реакции комплексообразования. Образованию моноцистеинового комплекса благоприятствуют оба термодинамических фактора, но в большей степени энтальпийный. Положительные изменения энтропии свидетельствуют о формировании хелата и бидентатном характере связывания лиганда.

**Влияние амальгамирования анодов на параметры синтеза координационных соединений меди и никеля с галактаровой кислотой.****Офлиди Алексей Иванович, Фролов Владимир Юрьевич**

Кубанский государственный университет факультет химии и высоких технологий,  
Краснодар, Россия  
E-mail: oflidi@mail.ru

При анодном синтезе координационных соединений переходных металлов часто возникают проблемы, связанные с пассивацией анода малорастворимыми продуктами реакций, что замедляет ход процесса. Для решения этих проблем можно применять в качестве анодов амальгамированные электроды, имеющие полужидкую поверхность, на которой комплексным соединениям закрепиться труднее, чем на металлических анодах.

Синтез координационных соединений меди(II) и никеля(II) с галактаровой кислотой ( $H_2Gala$ ), являющейся представителем двухосновных сахарных кислот и используемой в медицинской и фармацевтической промышленности, проводили в водном растворе лиганда в двухэлектродной ячейке при напряжении 10 В, плотностях тока 0,25 – 0,5 мА/см<sup>2</sup>. Процессы проводились с использованием в качестве растворяемых анодов в одном случае соответствующих металлических электродов, а в другом - амальгамированных. В результате синтеза получены малорастворимые галактараты меди(II) и никеля(II) состава  $MGala \cdot 2H_2O$ .

В случае синтеза галактарата меди(II) при использовании амальгамированного анода по сравнению с чистым медным уменьшается пассивация анода и, следовательно, увеличивается скорость синтеза. Это объясняется тем, что амальгамированная медь имеет гладкую полужидкую поверхность с более высоким коэффициентом скольжения, чем у чистой меди, благодаря чему малорастворимые продукты реакции труднее закрепляются на электроде. Это было заметно и визуально – на амальгамированном аноде слой образующегося комплекса был меньше, чем на обычном.

Кроме того, в случае синтеза с амальгамированной медью наблюдается заметное увеличение выхода по току. Это можно объяснить тем, что в ходе электролиза с медным анодом образуется вещество кирпично-красного цвета, которое частично остается на поверхности электрода, а частично окисляется далее, образуя комплекс. Анализ на металл данного вещества свидетельствует об образовании оксида одновалентной меди  $Cu_2O$ . При использовании амальгамированной меди  $Cu_2O$  не образовывался, и этим фактом можно объяснить повышение выхода по току. На основании вышесказанного можно предположить, что процессы анодного растворения меди при амальгамировании и без него идут по разному механизму.

Использование амальгамированного никеля в целях анодного синтеза оказалось неэффективным. Никель относится к группе металлов, у которых энергия связи М-М больше энергии связи М-Hg, однако из-за ненасыщенности поверхностных атомов Ni атомы ртути вступают с ними в межэлектронное взаимодействие и амальгируют данную поверхность, но дальнейшее растворение никеля в ртути затруднено **Error! Reference source not found.**]. Видимо, по этой причине атомы никеля не могут при пропускании электрического тока проходить сквозь объемную фазу ртутного покрытия на амальгамированном аноде. При достижении определенной разности потенциалов  $\Delta\phi = 10$  В наблюдается полное окисление поверхностного слоя ртути, что приводит к образованию ртутного соединения, а поверхность никелевого электрода очищается от ртутного слоя.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 06-03-32881).

**Литература**

1. Фролов В. Ю., Болотин С. Н., Панюшкин В. Т. // Журн. прикл. хим. 2005. Т. 78. № 6. С. 918 - 923.
2. Коршунов В. Н. Амальгамные системы. М.: Наука, 1990. 201 с.

**Активированный алюминий для получения водорода****Пармузина Анастасия Владимировна, Кравченко Олег Владимирович***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия  
E-mail: parmuzina@ihed.ras.ru*

Разработка новых типов источников водорода, предназначенных для прямого использования в двигателях внутреннего сгорания или в топливных элементах, является одной из стратегических задач водородной энергетики. В качестве перспективных одноразовых источников водорода можно рассматривать компактные металлы начала второго и третьего периодов, особенно алюминий, один грамм которого при окислении водой выделяет 1,245 л  $H_2$ .

Разработанный нами метод активации металлического алюминия позволяет провести реакцию окисления водой при комнатной температуре после смачивания поверхности алюминия жидкими эвтектиками и сплавами на основе галлия, препятствующими образованию на поверхности металла плотной пленки оксида. При взаимодействии эвтектик с алюминием наблюдается проникновение жидкого компонента по границам зерен вглубь алюминия, приводящее к ослаблению или разрушению межзеренных контактов и, как следствие, к охрупчиванию металла (эффект Ребиндера).

Умеренное механическое воздействие на гранулы алюминия, предварительно обработанные эвтектиками, приводит к образованию крупнокристаллического порошка, состоящего в основном из монокристаллических частиц, покрытых 1-5 мкм слоем эвтектики, наблюдаемым в электронный микроскоп. Максимальная скорость выделения водорода при проведении реакции окисления алюминия водой при комнатной температуре составляет 13 мл/(г·мин).

Измельчение полученных порошков в шаровой планетарной мельнице приводит к увеличению удельной поверхности порошка и, как следствие, к увеличению реакционной способности алюминия по отношению к воде. Максимальная скорость генерирования водорода при этом может достигать значения 1440 мл/(г·мин).

В работе найдены и изучены составы наиболее перспективных эвтектик, изучены скорости генерирования водорода в зависимости от количества и состава эвтектики и температуры реакции. Рассчитаны значения энергии активации реакции окисления активированных порошков алюминия.

Методом ДТА при низких температурах проведены исследования термического поведения активированных порошков алюминия и доказано существование на его поверхности жидкой фазы эвтектики.

Микроанализ поверхности активированного алюминия (рис.1) показал неравномерность растекания эвтектики по металлу, что обусловлено свойствами самой поверхности.

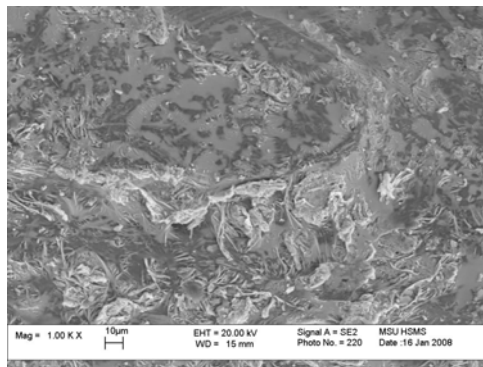


Рис.1. Микроструктура порошка активированного алюминия (увеличение 1000).



### Характер воздействия тпо в композициях с $Y_2O_3$ на процесс термооксидирования арсенида галлия\*

Пенской Петр Константинович, Миттова Ирина Яковлевна, Реутова Елизавета Андреевна, Кононова Елена Юрьевна

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия  
E-mail: inorg@chem.vsu.ru

Исследованы процессы получения nano-размерных оксидных слоев на поверхности арсенида галлия под воздействием хемостимулятора MnO в композициях с инертным оксидом  $Y_2O_3$ . Для процесса окисления арсенида галлия под воздействием композиций  $Y_2O_3$ —MnO экспериментально получена аддитивная линейная зависимость во всем концентрационном интервале составов с коэффициентом корреляции — 0,97. При этом точки на ординате  $Y_2O_3$  соответствуют собственному окислению GaAs в отсутствие активатора, т. е. действительно наблюдается линейная зависимость, аддитивно определяемая толщиной оксидного слоя, полученного на GaAs под воздействием MnO и в отсутствие активатора (рис.).

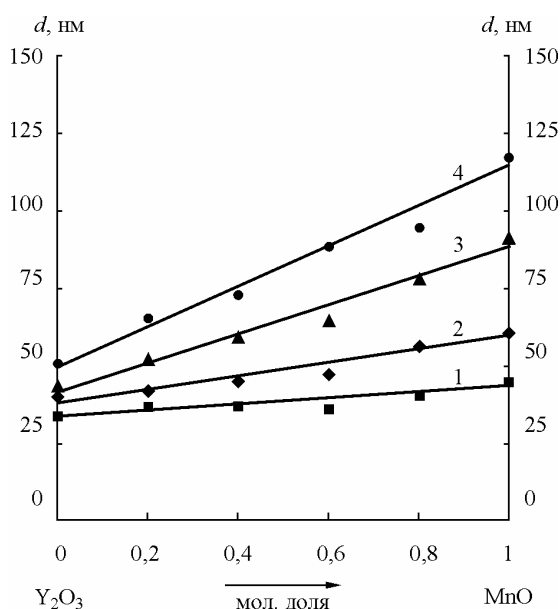


Рис. Зависимости толщины оксидного слоя от состава композиций инертного компонента  $Y_2O_3$  с MnO при 530 °С за время: 1 — 10 мин.; 2 — 20 мин.; 3 — 30 мин.; 4 — 40 мин.

Результаты кинетических исследований качественно коррелирует с данными РФА и дериватографии (в присутствии химически инертного  $Y_2O_3$  хемостимулятор MnO не изменяет температурный диапазон и характер превращений при нагревании), а так же подтверждаются элементным анализом полученных оксидных слоев (по данным ЛРСМА). Для композиций с участием оксида иттрия относительное содержание элемента-активатора в полученных оксидных слоях совпадает с таковым в исходных композициях во всем исследованном интервале составов, и здесь соблюдается аддитивность. Т. е. при линейном окислении инертный компонент, добавляемый к активатору, в качестве второго компонента позволяет регулировать содержание хемостимулятора в полученных оксидных слоях.

Изучение физико-химической природы процесса выщелачивания<sup>1</sup>

Ковалёва Ирина Викторовна, Проскурина Елена Леонидовна

Белгородский государственный университет, Белгород, Россия

E-mail: proskurinaE@yandex.ru

Проблема использования электросталеплавильных шлаков значима и актуальна в современных условиях. Традиционное их использование в качестве компонентов при обжиге портландцементного клинкера, шлакощелочных вяжущих и бетонов, асфальтобетонных покрытий не всегда эффективно и позволяет утилизировать менее 50% образующихся шлаков. Так, например, ежегодно на ОЭМК в отвал попадает более 360 тыс. тонн электросталеплавильного шлака. В связи с этим, необходим поиск новых, нетрадиционных вариантов переработки этих отходов.

Цель исследования заключается в установлении научных и практических принципов и закономерностей управления процессом выщелачивания шлака. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Выявить научно – практические принципы технологического управления процессом выщелачивания во взаимосвязи с минералогическим составом шлака, pH среды, степенью разбавления суспензии, концентрацией и видом кислот.

Провести термодинамический анализ для определения энергетической возможности и направления протекания реакций взаимодействия минералов шлака с кислотами.

Выщелачивание шлака обусловлено совокупностью сопряженных физических и химических процессов в системе. Изучение процесса выщелачивания шлака связано с выявлением механизма кислотно-основного взаимодействия. При решении поставленной задачи использовались не только комплексные экспериментальные физико-химические исследования, но и теоретические, в первую очередь, термодинамический анализ процесса выщелачивания. Термодинамические расчеты позволили оценить энергетическую возможность и направление протекания реакций в изучаемой системе. По снижению устойчивости к действию кислот, минералы шлака располагаются в следующий ряд:  $CaCO_3 - \beta - CaO \cdot SiO_2 - \gamma - CaO \cdot SiO_2 - Ca(OH)_2$ . Отрицательное значение энергии Гиббса всех изученных реакций в диапазоне от – 154,8 до – 304,4 кДж/моль свидетельствует о возможности их протекания при нормальных условиях. При исследовании процесса выщелачивания термодинамический метод позволил установить условия взаимодействия основных шлаковых минералов с кислотами. Так, для шеннонита при его взаимодействии с соляной кислотой эта зависимость имеет вид:  $\lg [Ca^{2+}] = \frac{1}{2} \lg K_p - 2 pH$ , а с серной  $\lg K_p = 8 pH$ . Как показали расчеты, наиболее широкий интервал значений pH характерен для неустойчивого состояния портландита ( $Ca(OH)_2$  – устойчив при  $pH \geq 11,35$ ) и шеннонита (устойчив при  $pH \geq 10,5$ ).

В результате выщелачивания возникновение и рост частиц новой фазы связаны с их прохождением через стадию коллоидной дисперсности – это делает необходимым учет знаков заряда образующихся частиц и возникающих при этом потенциалов на границе раздела как при осуществлении термодинамических расчетов, так и при анализе механизма выщелачивания.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке гранта БелГУ (№ )

**Азотнофосфорные удобрения на основе аммиачной селитры и фосфоритов центральных Кызылкумов.****Курбаниязов Р.К., Реймов А.М.<sup>1</sup>***Институт общей и неорганической химии АН РУз, Ташкент, Узбекистан**E-mail: ahmed\_ram@mail.ru*

В настоящее время в различных странах мира производится и находится в обороте огромная масса аммиачной селитры (около 35 млн. т) для нужд сельского хозяйства. Значительная доля мирового производства (6,4 млн. т) используется как дешевое и безопасное сырьё для приготовления промышленных взрывчатых смесей на местах применения вместо дорогих и опасных в обращении взрывчатых веществ. Самые крупные мощности по производству нитрата аммония у США и у России – доли каждой из этих стран в общемировых мощностях оцениваются чуть более 13%. В Узбекистане три завода производят аммиачную селитру для сельского хозяйства и совокупная мощность их составляет свыше одного миллиона тонн в год.

Аммиачная селитра имеет два очень серьезных недостатка – это её слеживаемость при хранении и взрывоопасность. Если со слеживаемостью научились бороться путем введения в селитру различных добавок, то проблема взрывобезопасности полностью не решена.

Анализ научно-технической литературы показывает, что на решение проблемы взрывоопасности аммиачной селитры надежду дают все-таки фосфорсодержащие добавки: жидкое комплексное удобрение состава 11% N и 37% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, суперфосфорная кислота, экстракционная фосфорная кислота или раствор моноаммонийфосфата из этой кислоты, смесь азотной и фосфорной кислоты. Существенными недостатками вышеуказанных добавок являются: сильная коррозия от содержащегося в фосфорной кислоте фтора на границе раздела фаз жидкость-газ; забивка и зарастание оборудования солями Fe, Al, Mg, Ca. Кроме того производительность системы снизилась более, чем в два раза в сравнении с работой на чистой аммиачной селитре.

В связи с этим поиск наиболее подходящего фосфорсодержащего материала для получения стабильной аммиачной селитры является весьма актуальной задачей.

Нами проводились исследования по получению стабильной аммиачной селитры путем введения в её плав различных видов низкосортных Кызылкумских фосфоритов рядовой фосфоритовой муки, пылевидной фракции и минерализованной массы. Аммиачную селитру производства Чирчикского ОАО «Электрохимпром» расплавляли в металлическом реакторе. В расплав вводили фосфорит в таком количестве, чтобы конечный продукт содержал от 0,5 до 5% фосфора. При температуре 170-175<sup>0</sup>С смесь перемешивалась в течение 30 мин. Охлажденный продукт измельчали и проанализировали на содержание основных компонентов по известным методикам.

Результаты анализа показали, что расплав селитры активизирует фосфатное сырьё, т.е. переводит неусвояемую в нем форму P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в усвояемую для растений форму. Удобрения, полученные с 5%-ной добавкой P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> содержат 25,24, 26,01 23,94% N и усвояемой формы P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> по отношению к общей 88,29, 88,20 и 55,95% соответственно при использовании рядовой фосмуки, пылевидной фракции и минерализованной массы фосфоритов Центральных Кызылкумов. Показано, что с увеличением количества фосфатного сырья, вводимого в плав аммиачной селитры в удобрениях снижаются содержание усвояемых форм P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaO и степень декарбонизации фосфоритов.

Изучением реологических свойств в интервале температур 170-180<sup>0</sup>С установлено, что значение плотности, вязкости нитратнофосфатного плава в зависимости от температуры и от вида используемого фосфорита колеблются в пределах 1,448-1,676 г/см<sup>3</sup> и 5,34 – 19,96 спз. Плав аммиачной селитры гомогенный, легкотекучий, что создает возможность его гранулировать в существующей гранбашне.

<sup>1</sup> Работа выполнено под руководством проф. Намазова Ш.С.

**Синтез и строение семиядерного ацетатного смешанновалентного комплекса  
кобальта(II, III) катионного типа <sup>1</sup>**

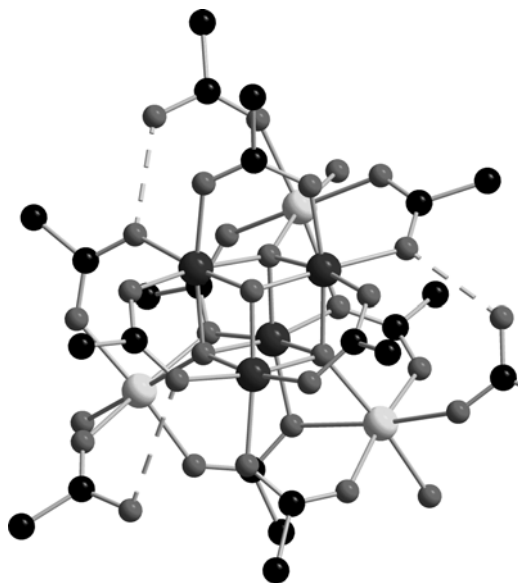
**Рузанов Даниил Олегович**

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (ТУ),*

*Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: daniilruzanov@yandex.ru*

В результате окисления кислород-озоновой смесью  $\text{Co}(\text{O}_2\text{CMe})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в ледяной уксусной кислоте с последующим добавлением в полученный раствор  $\text{KPF}_6$  выделяются кристаллы нового семиядерного смешанновалентного комплекса кобальта(II, III), который по данным рентгеноструктурного анализа соответствует формуле:  $[\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Co}^{\text{III}}_4(\text{OH}_x)(\text{O})_3(\text{O}_2\text{CMe})_9(\text{HO}_2\text{CMe})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{1.36+}$  ( $x=0.36$ )  $[\text{PF}_6]^{1.36+}$ . Комплекс кристаллизуется в кубической сингонии с пр. гр. Pa-3 (№ 205). Параметр элементарной ячейки  $a = 21.2721(6)\text{\AA}$ ;  $Z = 8$ ;  $R = 0.0408$ . Молекулярная структура комплексного катиона  $[\text{Co}]^{1.36+}$



состоит из центрального кубанового фрагмента  $\text{Co}^{\text{III}}_4\text{O}_4$ , к трем атомам кислорода которого координированы атомы кобальта  $\text{Co}^{\text{II}}$ , а четвертый атом кислорода частично протонирован (протон имеет заселенность 0.36). (рис.). Атомы кобальта дополнительно связаны друг с другом шестью бидентатно-мостиковыми и тремя тридентатно-мостиковыми ацетатными лигандами. Октаэдрическое окружение каждого из периферических атомов кобальта завершают монодентатно координированные молекула уксусной кислоты и молекула воды. Структура комплекса дополнительно стабилизирована тремя внутримолекулярными водородными связями. В соответствии с данными РСА, комплекс является смешанновалентным и валентнолокализованным.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (РНП.2.1.1.1277).

**Электрофизические и механические свойства углерод-углеродных композиционных материалов на основе терморасширенного графита****Савченко Денис Витальевич***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия**E-mail: Savchenko\_D@rambler.ru*

Низкоплотные углеродные материалы (НУМ), получаемые термической деструкцией гидролизированных интеркалированных соединений графита (ИСГ) с сильными протонными кислотами, являются перспективными для многих технических применений: экологически чистые уплотнительные материалы, гибкие нагреватели, экраны от электромагнитного и теплового излучения и др. Это обуславливает большой интерес к изучению их механических и электрофизических свойств. В работе исследована электропроводность, прочность на разрыв, сжимаемость, восстанавливаемость и упругость графитовых фольг с плотностью от  $0.5 \text{ г/см}^3$  до  $1.8 \text{ г/см}^3$ , а также фольг, уплотненных пиролитическим углеродом, образующимся в результате пиролиза метана при  $1060^\circ\text{C}$ . Графитовую фольгу получали прессованием либо прокаткой без связующего порошка терморасширенного графита, приготовленного путем термолиза при  $900^\circ\text{C}$  окисленного графита на основе соединений внедрения в графит азотной и серной кислот. Для изучения влияния примесей на физико-химические свойства НУМ были получены образцы с различной зольностью (0,01 – 4 вес.%).

Впервые показано, что зависимость прочности на разрыв от плотности фольги в диапазоне от  $0,5 \text{ г/см}^3$  до  $1,8 \text{ г/см}^3$  носит нелинейный характер. Это связано с изменением характера пористой структуры материала при уплотнении. Также установлено, что прочность фольги не зависит от способа получения – прессования или прокатки. Однако относительное удлинение у прессованных образцов оказалось выше, особенно в области высоких плотностей. Этот факт можно объяснить действие сдвиговых деформаций на материал в процессе прокатки, что придает ему частичное удлинение.

Были получены принципиально новые данные по влиянию пироуплотнения фольги пироуглеродом из газовой фазы. При увеличении массы фольги на 3% ее прочность увеличивается в 3 раза, значительно падает удельная поверхность и открытая пористость. Почти на 30% увеличивается электропроводность, хотя характер ее температурной зависимости в интервале 4–300К остается неизменным и сходным с таковым для квазидвумерных графитов [1]. Анализ экспериментальных данных по электропроводности в рамках модели квазидвумерных графитов показал, что выбранный способ пропитки фольги пироуглеродом позволяет доставлять углерод в межкристаллитное пространство, увеличивает связность кристаллитов в плоскости фольги и соответствующим образом изменяет ее макроскопические свойства.

Показано, что содержание зольных остатков существенно сказывается на прочности графитовой фольги. Прочность линейно уменьшается при увеличении содержания золы. Характер зависимостей для фольг, полученных из бисульфата графита и нитрата графита, одинаков. На другие механические характеристики фольги (сжимаемость, восстанавливаемость и упругость) концентрация примесей не сказывается.

Прочность графитовой фольги при уплотнении пироуглеродом возрастает в 2,5 раза с выходом на насыщение выше 4 масс. %. При этом резко уменьшается удельная поверхность (в 4 раза), что сказывается на термической устойчивости фольги к окислению на воздухе: температура начала интенсивного окисления смещается на  $60^\circ\text{C}$  в сторону более высоких температур.

**Литература**

1. Котосонов А.С. (1989) Электропроводность углеродных материалов со структурой квазидвумерного графита // ФТТ, Т.31, С. 146-152.

**Воздействие нанесенных нанослоев композита ( $V_2O_5+PbO$ ) на процесс термического окисления  $InP$** **Самсонов А.А., Миттова И.Я.***Кафедра неорганической химии Воронежского Государственного Университета Россия,  
г. Воронеж, Университетская пл. 1, 394006**E-mail: inorg@chem.vsu.ru, тел. 208-356, факс 208-459.*

Цель настоящей работы - установление закономерностей воздействия предварительно нанесенных наноразмерных слоев композиций оксидов свинца и ванадия на процесс термоокислительного окисления  $InP$ .

В эксперименте были использованы полированные пластины фосфида индия марки ФИЭ-1А ориентации (100), поверхность которых была обработана полирующим травителем состава:  $H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O = 2 : 1 : 1$ . Слои оксидов свинца, ванадия и композиции оксидов наносили реактивным магнетронным распылением на модернизированной установке УВН-2М в кислородно-аргоновой атмосфере. Для получения напыленных оксидных слоев в качестве мишени применяли составную ванадиево-свинцовую мишени (чистота ванадия 99,20, свинца 98,70%), состав которых подбирали экспериментально. Были получены образцы с содержанием  $V_2O_5$  в  $PbO$  от 10 до 75 мол. %. Толщина напыленных слоев составляла порядка 30 нм. Их состав контролировали методом локального рентгеноспектрального микроанализа на приборе JXA-840, точность 0,05%. Толщину измеряли на лазерном эллипсометре ЛЭФ-754 (точность  $\pm 1$  нм). Окисление структур  $PbO/InP$ ,  $V_2O_5/InP$  и  $(V_2O_5+PbO)/InP$  проводили в проточном кварцевом реакторе горизонтальной печи резистивного нагрева в температурном интервале 400-550°C время окисления составляло 70 мин. с измерением толщин каждые 10 мин.

Для формально-кинетической обработки результатов, полученных в результате окисления модифицированных поверхностей фосфида индия, использовали степенное кинетическое уравнение  $d = (kt)^n$  [1]. Затем значение  $n$  для различных температур в пределах одного механизма усредняли и по полученным величинам  $n_{cp}$  находили  $\lg k_{cp}$ . Далее по аррениусовской зависимости  $k_{cp} = A \exp(-E/RT)$  рассчитывали эффективную энергию активации (ЭЭА). Значения ЭЭА для исследуемых процессов были также рассчитаны и с помощью уравнения Крегера-Циглера.

Для получения информации о процессах, протекающих в гетероструктуре при различных температурах, были сняты ИК-спектры пропускания образцов, полученных при различных температурах на развитых этапах. Для серии окисленных образцов  $(V_2O_5+PbO)/InP$  также были получены данные ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС).

В результате было обнаружено закономерное уменьшение ЭЭА, наблюдаемое при окислении гетероструктур  $(V_2O_5+PbO)/InP$  с ростом концентрации оксида ванадия в исходной пленке. С помощью ИКС было показано образование разнообразных фосфатных фаз, причем их с увеличением температуры и времени их качественный и количественный состав меняется. Также была показана регенерация оксида ванадия для всех исследованных составов, и полный расход оксида свинца в составах обогащенных  $V_2O_5$ . методом УМРЭС показано закономерное увеличение концентрации  $InPO_4$ , как целевого продукта в полученных пленках с ростом содержания  $V_2O_5$  в исходной композиции. Перечисленные выше факты свидетельствуют о возможности протекания изучаемых процессов по частично каталитическому механизму, где катализатором является  $V_2O_5$  несмотря на то, что и он сам, и продукты его взаимодействия и элементами подложки входит в состав результирующего слоя гетероструктур.

**Литература.**

1. Миттова И. Я., Борзакова Г. В. и др. «Рост собственных оксидных слоев на фосфиде индия» // Неорганические материалы, 1991, т. 27, №10, с. 2047-2051.

**Исследование флуоресценции микросфер полистирола в процессе фотохимического восстановления тетрахлоаурат (III)-ионов****Свистунова Ольга Борисовна<sup>1</sup>***Российский Государственный Педагогический Университет им. А. И. Герцена,  
факультет химии, Санкт-Петербург, Россия**E-mail: svistunovaob@mail.ru*

Наночастицы золота, нанесенные на микросферы полистирола, представляют большой интерес для разработки функциональных нанофазных материалов, которые находят применение в области нанотехнологии.

В докладе представлены результаты исследования флуоресценции микросфер карбоксилированного полистирола в процессе фотохимического синтеза наночастиц золота.

В спектре флуоресценции водной дисперсии карбоксилированного ПС с размером микросфер 300 нм присутствует широкая бесструктурная полоса с максимумом при 330 нм, относящаяся к эксимерной эмиссии ПС. Облучение дисперсии светом 254 нм в течение 30 мин приводит к экспоненциальному спаду интенсивности флуоресценции практически до полного ее исчезновения. Последующее темновое выдерживание облученных дисперсий в течение суток и регистрация флуоресценции показали, что спектр флуоресценции не меняется, что указывает на протекание в микросферах необратимых химических превращений.

Введение в необлученную дисперсию полимера водного раствора тетрахлоаурата (III) водорода вызывает тушение эксимерной флуоресценции полистирола при 335 нм. Причем увеличение концентрации  $\text{AuCl}_4^-$  ионов в дисперсии приводит к снижению интенсивности флуоресценции.

Анализ спектров поглощения водной дисперсии полистирола, содержащей  $\text{AuCl}_4^-$  ионы показал наличие в спектре полосы с максимумом при 306 нм, интенсивность которой закономерно увеличивается с увеличением концентрации  $\text{AuCl}_4^-$  ионов в дисперсии. Используемый в исследовании водный раствор  $\text{HAuCl}_4$  также характеризуются поглощением с максимумом при 306 нм. Характер спектров указывают на отсутствие взаимодействия между микросферами и  $\text{AuCl}_4^-$  ионами, а, следовательно, отсутствие статического тушения.

Представление данных в координатах Штерна – Фольмера показало положительное отклонение от прямолинейной зависимости. Вероятной причиной отклонения графика Штерна – Фольмера в положительную сторону является динамическое тушение, т.е. в момент возбуждения часть флуорофоров находится в контакте с тушителем и, таким образом, мгновенно дезактивируется. Увеличение концентрации тушителя –  $\text{AuCl}_4^-$  ионов – приводит к закономерному увеличению количества его столкновений с микросферами ПС и усилению эффективности тушения эксимерной эмиссии.

Последующее УФ облучение с длиной волны возбуждения 254 нм дисперсий ПС в присутствии  $\text{AuCl}_4^-$  ионов вызывает снижение флуоресценции ПС, при этом наблюдается индукционный период, продолжительность которого увеличивается с увеличением концентрации  $\text{AuCl}_4^-$  ионов в системе. Формирование наночастиц золота также происходит после индукционного периода, за время которого протекают конкурирующие процессы фотовосстановления  $\text{AuCl}_4^-$  ионов.

Таким образом, проведенные исследования флуоресценции показали участие полистирола в восстановлении тетрахлоаурат(III) ионов.

---

<sup>1</sup> Автор выражает признательность доценту, к.х.н. Бойцовой Т. Б. за помощь в подготовке тезисов

Синтез и термические свойства  $\beta$ -дикетонатных комплексов кальция с 15-краун-5

Сизов Михаил Валерьевич, Хамылов Вячеслав Константинович, Почекутова Татьяна Семеновна, Петров Борис Иванович

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,  
Нижний Новгород, Россия  
e-mail: tolsi@bk.ru

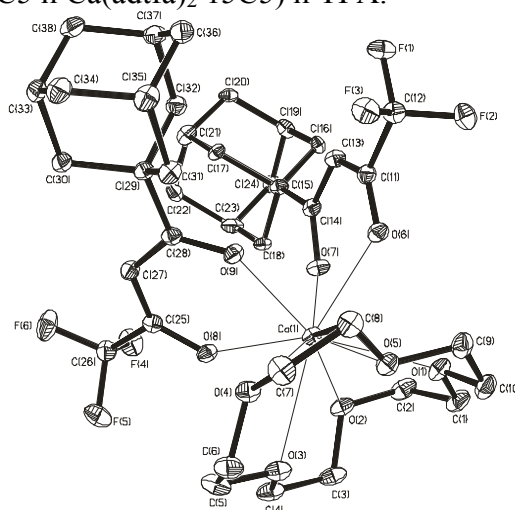
Высокая практическая значимость  $\beta$ -дикетонатов металлов II группы диктует необходимость увеличения темпов исследования данных соединений, т. к. соединения этого класса являются потенциальными прекурсорами для получения тонких пленок методами MOCVD и ALD [1].

$\beta$ -Дикетонатные комплексы Ca с краун-эфирами были получены по реакции металлического Ca с  $\beta$ -дикетонами в спиртовых средах в присутствии эквимольного количества краун-эфира.

По этой методике синтезирован ряд соединений:

$\text{Ca}(\text{ptfa})_2 \cdot 15\text{C}5$ ,  $\text{Ca}(\text{btfa})_2 \cdot 15\text{C}5$ ,  $\text{Ca}(\text{fod})_2 \cdot 15\text{C}5$ ,  $\text{Ca}(\text{ttfa})_2 \cdot 15\text{C}5$  и  $\text{Ca}(\text{adtfa})_2 \cdot 15\text{C}5$  (где *ptfa* – 5,5-диметил-1,1,1-трифторгександион-2,4, *btfa* – 4-фенил-1,1,1-трифторбутандион-2,4, *fod* – 7,7-диметил-1,1,1,2,2,3,3-гептафтороктандион-4,6, *ttfa* – 4-тиофенил-1,1,1-трифторбутандион-2,4, *adtfa* – 1,1,1-трифтор-4-(1-адамантил)-бутандион-2,4).

Полученные комплексы были исследованы методами  $^1\text{H}$ -ЯМР, ИК, РСА ( $\text{Ca}(\text{ptfa})_2 \cdot 15\text{C}5$ ,  $\text{Ca}(\text{btfa})_2 \cdot 15\text{C}5$  и  $\text{Ca}(\text{adtfa})_2 \cdot 15\text{C}5$ ) и ТГА.

Рис. 1. Кристаллическая структура  $\text{Ca}(\text{adtfa})_2 \cdot 15\text{C}5$ 

На основе данных ТГА был выстроен ряд летучести этих соединений:  $\text{Ca}(\text{btfa})_2 \cdot 15\text{C}5 < \text{Ca}(\text{ttfa})_2 \cdot 15\text{C}5 < \text{Ca}(\text{ptfa})_2 \cdot 15\text{C}5 < \text{Ca}(\text{fod})_2 \cdot 15\text{C}5 < \text{Ca}(\text{adtfa})_2 \cdot 15\text{C}5$ .

$\text{Ca}(\text{adtfa})_2 \cdot 15\text{C}5$  показывает значимо большую летучесть в интервале 150 – 250 °С ввиду того, что адамантильный заместитель вносит значительный вклад в увеличение Ван-Дер-Ваальсового радиуса, не сильно утяжеляя молекулу комплекса.

В результате варьирования заместителей в используемых  $\beta$ -дикетонах выявлена качественная зависимость летучести комплексов от объема, занимаемого молекулой соединения.

## Литература:

1. David J. Otway, William S. Rees Jr (2000) Group 2 element b-diketonate complexes: synthetic and structural investigations // Coordination Chemistry Reviews, № 210, 279–328.



**Оценка энергии разрыва связи «тетракарбоксилат – донор» в молекулярных комплексах молибдена (II)  $\text{Mo}_2(\text{RCOO})_4 \cdot 2\text{D}$** **Слюсарева Ирина Викторовна, Кондратьев Юрий Васильевич, Серебряков Евгений Борисович, Проявкин Александр Александрович***Санкт-Петербургский Государственный Университет, химический факультет,  
Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: slavnaya@mail.ru*

Получены и структурно охарактеризованы тетраацетат и тетрапропионат димолибдена (II). Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом паровой фазы и калориметрическим методом определена энтальпия сублимации тетраацетата димолибдена:  $\Delta H^\circ_{\text{субл}}(468) = 145 \pm 2$  кДж/моль и  $\Delta H^\circ_{\text{субл}}(518) = 139 \pm 4$  кДж/моль соответственно. Калориметрическим методом определена энтальпия сублимации тетрапропионата димолибдена, величина которой составляет  $128 \pm 3$  кДж/моль при  $T=491\text{K}$ .

Методами электроспрей-массспектрометрии и  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии установлено, что при растворении тетракарбоксилатов димолибдена в донорных растворителях образуются сольватированные аддукты состава 1:2. Калориметрически определены энтальпии растворения комплексов в ацетонитриле (+12,5 кДж/моль – ацетатный комплекс; +18 кДж/моль – пропионатный комплекс), диметилформамиде (-27,5 кДж/моль; -7 кДж/моль) и диметилацетамиде (-18,4 кДж/моль; -10 кДж/моль), в диметилсульфоксиде (-29,4 кДж/моль; -20,8 кДж/моль) и гексаметилфосфортриамиде (-65,6 кДж/моль и -69 кДж/моль). Вычислены значения соответствующих энтальпий сольватации.

Используя континуальную модель сольватации молекулярных соединений в неводных растворах, оценен вклад неспецифической сольватации аддуктов тетраацетата и тетрапропионата димолибдена. Используя ту же модель, вычислены энергии разрыва связи «карбоксилат-донор» в газовой фазе.

**Кристаллохимическое исследование хлоритов редкоземельных металлов состава  $\text{Ln}(\text{ClO}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , Ln=La–Gd****Смоленцев Антон Иванович***Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия**E-mail: smolentsev@ngs.ru*

Соли кислородсодержащих кислот хлора широко применяются в промышленности, различных областях химии благодаря высокой окислительной способности входящих в их состав оксоанионов. Между тем, большинство исследований, посвященных определению кристаллических структур данных соединений, ограничено хлоратами и перхлоратами. Соли хлористой кислоты  $\text{HClO}_2$  – хлориты – изучены в гораздо меньшей степени, что, по-видимому, связано с малой устойчивостью большинства из них по отношению к температурным воздействиям (диспропорционирование с образованием хлоратов и хлоридов происходит уже при комнатной температуре), рентгеновскому излучению, сложностями с получением и сохранением монокристаллов.

В настоящей работе предпринята первая в своем роде попытка систематического структурного исследования солей хлористой кислоты. В результате нами с высокой точностью установлены (либо уточнены) кристаллические структуры хлоритов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов от La до Gd (кроме Ce и Pm). Согласно литературным данным [1], хлорит лантана ранее неоднократно привлекал интерес исследователей, но по ряду причин его структура была решена с малой точностью. В ходе нашего исследования установлено, что рассматриваемые редкоземельные металлы образуют ряд изоструктурных кристаллогидратов общей формулы  $\text{Ln}(\text{ClO}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Они имеют гексагональную структуру, представляющую собой трехмерный каркас, построенный на основе бидентатно-мостиковых анионов  $\text{ClO}_2^-$  (имеют угловое строение, каждый связывает два катиона металла) и водородных связей между координированными молекулами воды и атомами O хлорит-анионов. Геометрические параметры аниона в данном ряду изменяются мало: валентный угол O–Cl–O остается практически постоянным, но наблюдается некоторое увеличение длины связи Cl–O. Интересной особенностью является заметное отличие значений углов O–Cl–O от значений, найденных в структурах хлоритов металлов I и II групп ПС.

**Литература**

1. Castellani Bisi C. (1984) Lanthanum(III) Chlorite Trihydrate,  $\text{La}(\text{ClO}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ : A Redetermination // Acta Crystallographica, C40, p.1120–1121.

**Синтез и фотолюминесцентные свойства лантанидных комплексов производных 8-оксихинолина<sup>1</sup>.****Степанец Дина Олеговна***Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия**E-mail: dina\_elenapochta.ru*

В последнее время проявляется повышенный интерес к созданию органических соединений, которые могли бы работать в качестве излучающего слоя электролюминесцентных устройств (OLED) [1]. Подобные устройства обладают рядом преимуществ по сравнению с широко используемыми жидкокристаллическими дисплеями.

Однако, несмотря на большое количество синтезированных комплексов, лишь некоторые из них используются в OLED. Использование комплексов лантаноидов в качестве излучающего слоя позволит получить устройства, обладающие высокоинтенсивными и узкими полосами излучения [2].

Нами был проведен синтез комплексных соединений двух производных 8-оксихинолина: (хинолин-8-илокси)уксусной кислоты и [(2-метилхинолин-8-ил)окси]уксусной кислоты с европием, празеодимом и эрбием.

Анализ изменений, происходящих в ЯМР и ИК спектрах комплексных соединений позволяют говорить об участии в координации карбоксильной группы и азота хинолинового кольца лиганда. На основании данных ИК спектроскопии проведен расчет структуры [3] комплексных соединений, на основании которого предложена схема координации и возможная пространственная геометрия полученных комплексных соединений.

Так же было проведено исследование фотолюминесцентных свойств. Низкая симметрия окружения иона лантаноида проявляется в спектре в виде большого штарковского расщепления с примерно одинаковыми интенсивностями компонент. Интенсивный триплет в области 618 нм соответствует переходу  $^5D_0 - ^7F_2$ , дублет в области 592 нм -  $^5D_0 - ^7F_1$ . Полученные данные, интенсивность и расположение полос люминесценции позволяют говорить о полученных комплексных соединениях европия, как о весьма перспективных соединениях для использования в качестве излучающего слоя электролюминесцентных устройств [4].

Для аналогичных комплексов празеодима и эрбия интенсивность люминесценции в видимой области очень мала.

**Литература.**

1. Н. П. Кузьмина, С. В. Елисева // Журн. неорг. химии. – 2006. – Т. 51. - №1. – с. 80-96.
2. Hong Cao, Xicun Gao, Chun-Hui Huang // Applied Surface Science. – 2000. – V. 161. – 443-447.
3. K. Balci, S. Akyuz // Journal of Molecular Structure 2005. - V. 744-747. - N.3. - 909-919
4. P. Gawryszewska, J. Socolnicki, J. Legendziewicz // Coordination Chemistry Review. 2005.

<sup>1</sup> Тезисы доклада основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта Российского Фонда фундаментальных исследований (грант № 06-03-32881).

## Синтез и исследование изопропилата галлия

Сулова Евгения Викторовна

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия  
Suslova\_genya@mail.ru

Изопропилат галлия представляет интерес в связи с возможностью использования его в золь-гель технологии (в связи с высокой растворимостью в органических растворителях), а летучесть позволяет применять его в качестве прекурсора в методе CVD.

В настоящей работе оптимизированы условия синтеза изопропилата галлия по обменной реакции хлорида галлия с изопропилатом натрия (изучено влияние природы растворителей, концентрации, способа и порядка введения реагентов). Выделены и охарактеризованы промежуточные и побочные продукты этой реакции. Установлено существование различных форм изопропилата галлия, условия их образования и взаимных превращений.

При введении раствора  $\text{GaCl}_3$  в раствор  $\text{NaOPr}^i$  при  $0^\circ\text{C}$  реакция останавливается на стадии образования нерастворимого в органических растворителях биметаллического комплекса  $\text{NaGa(OPr}^i)_4$ . При проведении той же реакции без охлаждения имеет место частичный алкоголиз  $\text{GaCl}_3$ , приводящий к образованию растворимых оксоалкоксхлоридов и кристаллизации нового комплекса  $\text{Ga}_5\text{OCl}_5(\text{OPr}^i)_8$ , структура которого установлена методом РСА.

При введении твердого хлорида в очень разбавленный раствор  $\text{NaOPr}^i$  - в условиях исключающих алкоголиз удается получить  $\text{Ga(OPr}^i)_3$ . Однако значительно более удобным представляется обратный порядок введения реагентов – раствора  $\text{NaOPr}^i$  в раствор  $\text{GaCl}_3$  в неполярном растворителе – эфире, гексане или толуоле. В этих условиях при  $0^\circ\text{C}$  целевой продукт образуется с практически количественным выходом. Однако содержание хлора в продукте, полученном из более концентрированных растворов, оказывается существенно более высоким. Для получения целевого продукта необходима дальнейшая перегонка в вакууме.

По данным метода масс-спектрометрического анализа, свежеперегнанный жидкий изопропилат галлия, представляет собой димер, при его хранении он твердеет с образованием кристаллического тетрамера. Характер фрагментации последнего практически не отличается от наблюдаемой в спектре  $[\text{Al(OPr}^i)_3]_4$ .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 07-03-00128).

**Квантовые точки Cd(Cu)Se с ИК-люминесценцией****Тананаев Петр Николаевич***Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

Стабилизированные нанокристаллы полупроводников с размером менее Боровского радиуса экситона в материале, или коллоидные квантовые точки (КТ), обладают рядом важных свойств (среди которых дискретный энергетический спектр, зависимость эффективной ширины зоны от размера), вызывающих широкий интерес у исследователей. Высокий квантовый выход люминесценции и возможность варьирования длины волны излучения объясняет их практическую важность, например, при использовании в качестве биометок. Введение в структуру нанокристаллов атомов-примесей d-металлов позволяет дополнительно модифицировать их основные свойства и придать им новые, отсутствующие у объемных материалов. Особый интерес представляют металлы, введение которых приводит к появлению новых полос люминесценции с большими временами жизни (от сотен наносекунд), что облегчает наблюдение люминесценции от биометок.

В данной работе из олеатов кадмия, меди и триоктилфосфинселенида, по методике, аналогичной [1], получены и выделены квантовые точки селенида кадмия, легированного медью. Количество меди варьировали изменением массы прекурсора и изменением условий синтеза. Размер контролировали температурой реакции. Полученные образцы охарактеризованы спектроскопией поглощения и люминесценции, методами рентгенофазового и рентгенофлуорисцентного анализа. По спектрам поглощения определен размер синтезированных образцов и показана их высокая монодисперсность. Отдельно исследована реакция прекурсора меди и фосфинселенида, приводящая к образованию побочного продукта – селенида меди. Также показана возможность введения меди в структуру КТ исходя из нелегированных образцов селенида кадмия и прекурсора меди. Присутствие меди в образцах напрямую доказано химическим анализом.

Введение меди в нанокристаллы селенида кадмия приводит к ослаблению экситонной люминесценции и появлению интенсивной ИК-люминесценции в диапазоне 700-800 нм. Времена жизни ИК люминесценции в данном диапазоне различны и находятся в пределах от сотен наносекунд до микросекунды, что может говорить о нескольких механизмах высвечивания. Исходя из данных об интенсивности экситонной и ИК люминесценции можно сделать вывод о соблюдении закона биномиального распределения примеси. Присутствующая в образцах ИК-люминесценция сохраняется и при замене стабилизирующей оболочки и переводе нанокристаллов в воду.

Таким образом, простым, доступным и воспроизводимым способом синтезированы КТ легированного медью селенида кадмия и исследованы некоторые его свойства. Интенсивная и долгоживущая люминесценция в ближнем ИК диапазоне открывает перспективы применения данных КТ в составе биометок с улучшенными характеристиками.

**Литература**

1. R.B.Vasiliev, S.G.Dorofeev, D.N.Dirin, D.A.Belov, T.A.Kuznetsova. Mendeleev Commun, 14(4), 169-171 (2004)

Получение, спектроскопические и электрохимические свойства смешанной-лигандных циклометаллированных комплексов Pd(II) и Pt(II) с гетероциклическими лигандами и этилендиамином.

Ткачева Татьяна Александровна<sup>1</sup>

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

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: balashevka@mail.ru

Циклометаллированные комплексы платиновых металлов с гетероциклическими лигандами, характеризующиеся долгоживущими возбужденными состояниями и обратимыми процессами внешнесферного переноса электрона, привлекают внимание в качестве компонентов фото- и электроактивных молекулярно-организованных систем для оптоэлектронных устройств [1].

В работе представлены результаты по синтезу и сравнительному исследованию спектроскопических (<sup>1</sup>H ЯМР, электронной спектроскопии поглощения и люминесценции) и электрохимическим свойствам циклометаллированных комплексов [M(C<sup>^</sup>N)En]X (M = Pd(II), Pt(II); (C<sup>^</sup>N) – депротонированные формы фенил-, бензил-, тиенил- и бензо- производных пиридина, пиримидина, пиразина, хинолина, хиноксалина, феназина и пиразола; En – этилендиамин, X = Cl<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>).

Проведено отнесение ЯМР <sup>1</sup>H спектров комплексов и определены координационно-индуцированные химические сдвиги. Получено корреляционное соотношение химических сдвигов аминных протонов этилендиамина и ближайших к координационному центру протонов циклометаллирующих лигандов. Показано, что химические сдвиги NH<sub>2</sub> протонов этилендиамина в [M(C<sup>^</sup>N)En]<sup>+</sup> комплексах являются индикаторами как процесса циклометаллирования гетероциклического лиганда, так и эффективности донорно-акцепторного взаимодействия с металлом. Смещение химических сдвигов NH<sub>2</sub> протонов в диметилсульфоксидных растворах комплексов по сравнению с ацетонитрильными отнесено к образованию водородных связей. Для комплексов с дифенил- производными пиразина и хиноксалина показано стерическое взаимодействие координированного и некоординированного фенильных колец лигандов.

Показано, что электронные спектры поглощения циклометаллированных комплексов характеризуются специфической для {M(C<sup>^</sup>N)} металлокомплексного фрагмента длинноволновой полосы переноса заряда металл-лиганд. Вольтамперограммы восстановления комплексов отнесены к одноэлектронному лиганд-центрированному процессу переноса электрона на π\*-разрыхляющие редокс орбитали, преимущественно локализованные на азотсодержащей части {M(C<sup>^</sup>N)} фрагмента. Колебательно-структурированная фосфоресценция комплексов Pt(II) в жидких (293 К) и замороженных (77 К) растворах отнесена к излучательной дезактивации низшего по энергии возбужденного состояния переноса заряда металл-лиганд. Благодаря меньшему энергетическому зазору между синглетными возбужденными состояниями комплексов Pd(II) по сравнению с Pt(II) и повышенной величине энергии сиглет-триплетного расщепления внутрелигандных (π-π\*) состояний по сравнению с состояниями переноса заряда, низкотемпературная фосфоресценция палладиевых комплексов протекает из низшего преимущественно внутрелигандного состояния {Pd(C<sup>^</sup>N)} фрагмента.

#### Литература

1. Tamayo A.B., Garon S., Sajoto T., Djurovich P.I., Tsyba I.M., Bau R., Thomson M.E. (2005). Cationic bis-cyclometalated iridium(III) diimine complexes and their use in efficient blue, green, and red electroluminescence devices. // Inorg. Chem. Vol. 44. No 24. P. 8723.

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

**Моделирование формирования полосатых покрытий в ячейке с непроводящим экраном****Троицкая Дарья Дмитриевна<sup>1</sup>***Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия**E-mail: TroickayaDD@mail.ru***Введение**

В ряде работ ранее было описано явление формирования полосатого покрытия из этилендиаминового электролита меднения [1-3]. В результате комплекса проведенных исследований сформулированы и высказаны предположения, что наблюдаемый эффект формирования полосатых покрытий связан со слоистостью покрытия и выходом незавершенных слоев на поверхность покрытия. Осаждение слоистых покрытий происходит нередко, также понятны вероятные причины электрокристаллизации слоистых осадков из этилендиаминового электролита меднения. Однако обычно выход границ слоев на поверхности покрытий визуально не определяется, они имеют однородный цвет. По всей вероятности, должны существовать особые причины для визуализации выхода границ слоев на поверхности покрытия в виде регулярных полос. Одним из косвенных подтверждений этого предположения является то, что в результате проведенных опытов по осаждению покрытия из свежеприготовленного этилендиаминового электролита меднения получается обычное ровное покрытие и лишь спустя некоторое время после проработки электролита наблюдается образования полос. Установлено, что необходимыми условиями для возможности формирования полосатого покрытия из этилендиаминового электролита меднения являются предварительная проработка электролита и наличие в нем борной кислоты, причем при увеличении концентрации последней до насыщения стабильность процесса формирования полос повышается.

**Результаты**

Получен ряд образцов полосатого покрытия в ячейке с непроводящим экраном, имеющим несколько отверстий различных размеров и формы. Методами физических измерений и математического моделирования показано, что сформировавшийся на поверхности катода рисунок может быть использован для наглядного определения распределения тока в сложных случаях.

**Литература**

1. Ившин Я.В., Андреев И.Н. Электроосаждение меди с периодически распределенными по поверхности свойствами // Прикладная электрохимия. Успехи и проблемы гальванотехники / КХТИ.-Казань, 1987.-С.16-20.
2. Ившин Я.В. Моделирование формирования полосатых медных покрытий // Прикладная электрохимия. Теория, технология и защитные свойства гальванических покрытий: Межвузовский сборник / КХТИ.-1991.-С.84-87.
3. Ившин Я.В. Электроосаждение полосатых медных покрытий // Защита металлов.- М., 1992.-Т.28.-№5.-С.858-862.
4. Троицкая Д.Д., Ившин Я.В., Валеев Н.Н. Численное моделирование формирования полосатых покрытий // Вестник КХТИ/ КХТИ.-Казань, 2006

---

<sup>1</sup> Автор выражает признательность профессору, д.х.н. Ившину Я.В. за помощь в подготовке тезисов.

Особенности химического взаимодействия в системе  $\text{CeO}_2\text{--TiO}_2$ Трусова Екатерина Евгеньевна<sup>1</sup>

Белорусский государственный технологический университет, факультет химической технологии и техники, Минск, Республика Беларусь

E-mail: trusovakaterina@mail.ru

Система  $\text{CeO}_2\text{--TiO}_2$  представляет значительный интерес в катализе и как активатор окрашивания стекол, обуславливая окраску последних в желто-оранжевой части спектра и высокую стабильность. Свойства таких материалов определяются возможностями образования новых соединений в системе  $\text{Ce-O-Ti}$ , что до настоящего времени недостаточно изучено. Формирование кристаллических фаз сильно зависит от условий синтеза и соотношения вводимых компонентов, и возможен целый ряд фаз переменного состава. Целью настоящей работы являлось изучение процессов протекающих при спекании  $\text{CeO}_2\text{+TiO}_2$  в условиях, близких синтезу  $\text{Ce-Ti}$ -содержащих стекол. В таблице суммированы результаты рентгенографического исследования.

Температура спекания, °С; атмосфера	Мольное соотношение $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2=1/1$	Мольное соотношение $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2=1/2$	Мольное соотношение $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2=2/3$	Источник
1300 воздух	$\text{CeO}_2\text{+TiO}_2\text{+X1}^*$	$\text{CeO}_2\text{+TiO}_2\text{+X1}^*$		Настоящая работа
1350 природный газ + воздух		$\text{CeO}_2\text{+TiO}_2\text{+X1}^*$		Настоящая работа
1000–1300 воздух	Нет взаимодействия			[1]
1350–1400 Ar, $\text{CO}_2$		$\text{CeTi}_2\text{O}_{5,6}=\text{CeO}_{1,6}\cdot 2\text{TiO}_2$		[1]
1350–1400 Ar, $\text{CO}_2\rightarrow$ воздух		$\text{CeO}_2\text{+TiO}_2\text{+X1}$		[1]
1450 $\text{H}_2, \text{NH}_3$			$\text{Ce}_2\text{Ti}_3\text{O}_{8,7}=\text{Ce}_2\text{O}_3\cdot 3\text{TiO}_{1,9}$	[1]

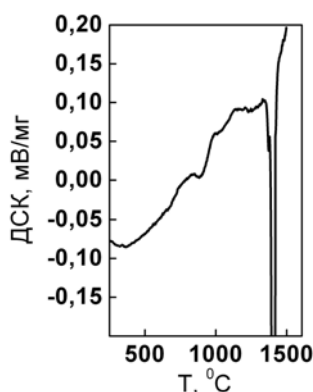


Рис. 1. Кривая ДСК смеси  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2 = 1/2$

Наряду с рефlekсами исходных компонентов наблюдаются линии нового соединения ( $\text{X1}^*$ ), близкого к отмеченному в [1]. Можно предположить формирование метастабильной фазы переменного состава, что подтверждаются данными ДСК (рис. 1). При 1400 °С наблюдается резкий эндо-эффект, в то время как индивидуальные  $\text{CeO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  в этом интервале температур стабильны и не плавятся. Окраска смеси  $\text{CeO}_2\text{+TiO}_2$  в результате термообработки на воздухе становится темно-желтой, но не наблюдалось образование фаз с восстановленными формами  $\text{Ce}$  и  $\text{Ti}$ , что свидетельствует о возможности лишь небольшой доли  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{3+}$  в конечных соединениях.

## Литература

1. Леонов А.И. (1969) Высокотемпературная химия кислородных соединений церия. Л.: Наука.

<sup>1</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.





**Получение и исследование свойств полимерных материалов содержащих наночастицы d-металлов****Цух У.А., Соколов М.Е., Колоколов Ф.А.***Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия**E-mail: sokolov@mail.ru*

Полимерные материалы, содержащие наноразмерные частицы металлов, являются предметом интенсивных исследований в связи с перспективами их использования в различных областях науки и техники [1]. Особое место среди изучаемых материалов такого рода занимают магнитные полимерные нанокомпозитные системы [2]. Такие материалы используются в системах записи и хранения информации, в новых постоянных магнитах, в системах магнитного охлаждения, в качестве магнитных сенсоров и позволяют объединить уникальные свойства наночастиц металлов с пластичностью, эластичностью, прочностью и другими важными свойствами полимеров. Все это объясняет большой интерес к таким системам и стимулирует создание новых материалов с магнитными нановключениями и исследование их физических свойств.

Влияние размера и формы частиц, методов получения наночастиц и их стабилизация в полимерной фазе на физико-химические показатели полимерного композита является одним из наиболее интересных и трудноразрешимых вопросов в современной химии. Анализ зарубежных и отечественных литературных источников показал отсутствие структурированных данных по корреляции магнитных свойств таких материалов от типа или строения полимерной матрицы. Такое влияние в них рассматривается только как констатация факта. Поэтому изучение влияния состава различных полимерных матриц на состав и свойства структурированных в них наночастиц металлов является актуальной задачей.

Целью нашего исследования является изучение магнитных свойств наночастиц Co, Ni, Fe и их соединений структурированных в полимерных матрицах различного типа, и выявление корреляций между магнитными свойствами получаемых материалов, типом полимерной матрицы, условием получения.

На первом этапе работы нами были получены полимерные композитные материалы, содержащие наночастицы Co. В качестве полимерных матриц были выбраны полиэтилметакрилат, полистирол, полиакриловая и полиметакриловая кислоты, полиакрилонитрил. В 10% раствор полимера вводили  $\text{CoCl}_2$ . В качестве восстановителя использовался гидразин моногидрат. Полученные полимерные материалы наносились на кварцевые подложки и исследовались методами видимой, ИК и КР спектроскопией. В области 500-550 нм было обнаружено, группа полос поглощения, необнаруженных в спектрах полимера до проведения восстановления, что косвенно подтверждает наличие частиц нанометрового размера в пределах 5-20 нм. и более.

В настоящее время нами проводится работа по установлению строения, состава и свойств, полученных наноструктурных полимерных материалов методами атомно-силовой сканирующей микроскопией и сканирующей электронной микроскопией. Магнитные свойства полученных образцов изучаются методом ЭПР спектроскопии и др. Также проводятся работы по получению нанокомпозитных полимерных материалов с др. d-металлами.

**Литература**

1. Помогайло А.Д. Наночастицы металлов в полимерах / А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд. – М.: Химия, 2000. – 672с.
2. Губин, С.П., Кокшаров, Ю.А., Хомутов Г.Б., Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов // Успехи химии. – 2005.- Т.74. - №6. – С.539 – 573.

<sup>1</sup> Тезисы доклада основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант РФФИ №06-03-32881-а, грант РФФИ 08-03-99042-Р\_ОФИ)

**Новый сложный оксид галлия  $\text{SrSc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{O}_{2.5}$  с перовскитоподобной структурой.****Чернов С.В.***Институт Проблем Химической физики РАН, Московская область, Черноголовка*

Интенсивное развитие альтернативных источников энергии в последнее время, повысило интерес к сложным оксидам. В частности, немалое внимание уделяется соединениям, способным выступать в качестве электролита для перспективных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ, SOFC). Активное изучение сложных оксидов галлия с перовскитоподобной структурой, в частности  $(\text{La},\text{Sr})(\text{Ga},\text{Mg})\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM), связано с потенциальной возможностью его применения в качестве электролита в этих устройствах. Целями данной работы были синтез и исследование нового сложного оксида скандия и галлия  $\text{SrSc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{O}_{2.5}$ .

Соединение  $\text{SrSc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{O}_{2.5}$  было получено керамическим методом синтеза на воздухе при  $1300^\circ\text{C}$  в течение 100 часов. Полученный оксид был охарактеризован при помощи рентгеновской и электронной дифракции, катионный состав – локальным рентгеноспектральным анализом. Показано, что синтезированный оксид кристаллизуется в кубической перовскитной ячейке  $a = 3.980(3) \text{ \AA}$ . Из данных высокотемпературной рентгенографии следует, что коэффициент термического расширения (КТР)  $\text{SrSc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{O}_{2.5}$  составляет  $11.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  в температурном интервале  $400\text{-}900^\circ\text{C}$ . Из данных электронной дифракции следует, что вакансии в данном сложном оксиде разупорядочены. Это должно способствовать возникновению высокой ионной проводимости.

Установлено, что при выдерживании  $\text{SrSc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{O}_{2.5}$  в парах воды при  $25\text{-}70^\circ\text{C}$ , протекает обратимое включение молекул воды в структуру фазы, что было подтверждено методом ТГА, совмещенным с масс-спектрометрическим анализом. Удаление воды из структуры происходит в интервале температур  $200\text{-}300^\circ\text{C}$ .

Измерение проводимости, выполненное с использованием метода импедансной спектроскопии, показало, что эта величина достигает значения  $\sigma = 10^{-2} \text{ См/см}$  при  $900^\circ\text{C}$ .

**Физико-химическое обоснование применения кислорода при гидрометаллургической переработке золотосодержащих биокеков****Чубаров Анатолий Викторович***Сибирский федеральный университет, химический факультет, Красноярск, Россия**E-mail: ChubarovAV@polyusgold.ru*

Проблема извлечения тонко-вкрапленного золота, находящегося в ассоциации с породообразующими сульфидами, из первичных руд до настоящего времени остается актуальной. Тонкое и сверхтонкое измельчение оказывается малоэффективным из-за неполноты вскрытия «тонкого» золота и возрастающей реакционной способности сульфидов. Биогидрометаллургия является «молодым» и наиболее динамично развивающимся технологическим направлением. В России технология, включающая процесс биоокисления, реализована на ЗИФ Олимпиадинского ГОКа (ЗАО «Полюс»). Несмотря на очевидные достоинства данного технологического приема, при дальнейшей гидрометаллургической переработке продукта биопроцесса – биокека – возникает ряд трудностей, связанных с присутствием «активной» элементной серы и легко растворимых в щелочах сульфидов (в частности сульфидов сурьмы и мышьяка).

Проведены исследования процессов растворения свежееосажденной элементной серы и сульфида сурьмы (III) в растворах гидроксидов натрия и кальция, цианида натрия, сульфида натрия, а также в растворах смесей данных веществ. Состав растворителя подбирался с учетом концентраций указанных компонентов в технологических системах. Установлено количественное соотношение образующихся форм соединений серы. Изучены кинетические закономерности процессов, рассчитаны скорости реакций, термодинамические величины ( $\Delta H$ ,  $\Delta G$ ).

Одним из способов, позволяющих снизить негативное влияние соединений серы на гидрометаллургические процессы – цианирование и сорбционное выщелачивание – может быть окисление их кислородом в щелочной среде. Процессы протекают с образованием тиосульфат-, а при более полном окислении и сульфат- ионов.

Исследованы процессы выщелачивания золота из биокека Олимпиадинской ЗИФ по используемой на предприятии технологии и с применением обработки кислородом. При проведении опытов по второму варианту (в присутствии кислорода) достигнуто извлечение золота из твердой фазы на уровне 92 – 95 % в отличие от экспериментов в условиях действующего производства, когда удается достичь растворения лишь 70-80 % металла. При этом при использовании кислорода наблюдается улучшение технологических показателей и процесса сорбции  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  вследствие снижения концентрации тиоцианат- ионов в растворе (как известно,  $\text{CNS}^-$  смещает равновесие сорбции цианидного комплекса золота ионообменными смолами). Кроме того, наблюдается снижение расходов основных реагентов, что имеет немаловажное значение.

Таким образом, проведенными исследованиями показано, что при переработке золотосодержащих кеков биоокисления гидрометаллургическими способами происходит растворение элементной серы и части сульфидов (таких, как  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{S}_5$ ) при смешении кека с суспензией гидроксида кальция, сопровождающееся появлением в жидкой фазе сульфид-, полисульфид- и различных кислородсодержащих анионов серы в промежуточных степенях окисления. Рассчитаны кинетические и термодинамические характеристики протекающих процессов. Установлено, что при введении в пульпу кислорода происходит окисление образующихся соединений, что приводит к увеличению степени растворения золота из твердой фазы на 10-20 %. При этом сокращаются расходы извести и цианида натрия.

## Химический и электрохимический синтез хелатов 3d-металлов на основе стерически затрудненных оснований Шиффа

Шмакова Т.О., Уфлянд И.Е.

Педагогический институт ЮФУ, Россия, 344010, Ростов-на-Дону, Б. Садовая, 35  
ta\_ja@mail.ru

В продолжение ранее выполненных работ [1,2] по изучению комплексообразующей способности оснований Шиффа – продуктов конденсации 2-амино-4,6-ди-трет-бутил-фенола с различными салициловыми альдегидами нами химическим (исходя из ацетатов соответствующих металлов в метаноле) и методом (металлы в нулевой степени окисления) были синтезированы биядерные металлохелаты Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II) и Cd(II) (схема 1):

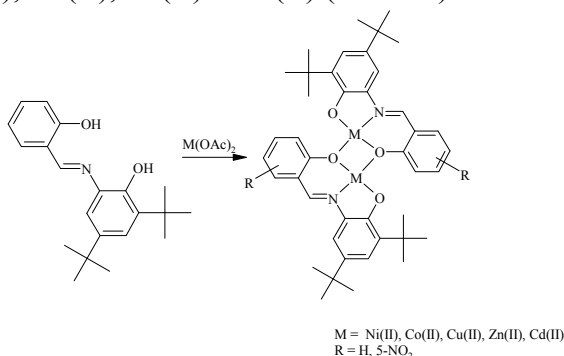
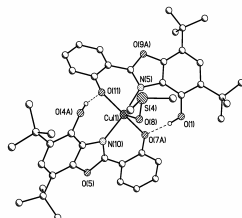


Схема 1

Данные элементного анализа (С, Н, N), ИК, <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР-спектроскопии (DMSO-d<sub>6</sub>) свидетельствуют в пользу образования металлохелатов состава 1:1 с замещением обоих протонов гидроксильных групп и участием в координации иминного азота. Окончательное подтверждение димерного строения было получено в результате рентгеноструктурного анализа комплекса цинка, кристаллы которого были получены из ДМФА:



При электрохимическом растворении медного анода в отличие от других нульвалентных металлов (кобальта, никеля, цинка и кадмия) образуется моноядерный бис-дигидрокибензоксазолный комплекс:



### Литература

1. Е.П.Ивахненко, С.Н.Любченко, В.А.Коган, Л.П.Олехнович, А.И.Прокофьев. // Журн. общ. химии. 1986. Т. 56. № 4. С. 869-872.
2. Л.П.Олехнович, С.Н.Любченко, И.Н.Щербаков, С.В.Курбатов, В.А.Коган. // ЖРХО им. Д.И.Менделеева. 1996. Т. 40. № 4-5. С. 139-147

**Реактор для переработки нефтешламов**

**Шохина Ксения Александровна, Фролов Владимир Юрьевич,  
Панюшкин Виктор Терентьевич**

*Кубанский государственный университет, факультет химии и высоких технологий,  
Краснодар, Россия  
shohinaksenia@yandex.ru*

В современных условиях одной из важнейших проблем является защита окружающей среды, в частности, рациональное природопользование [1]. Помимо актуальности этого вопроса в экологическом плане является интересным использование нефтесодержащих отходов в качестве вторичного сырья с целью извлечения из них ценных углеводородных компонентов.

На сегодняшний день не существует универсальных методов утилизации нефтевод и нефтешламов. Это связано с тем, что состав шламов различных источников может отличаться кардинально. В связи с этим к настоящему моменту предложено большое число методов утилизации. В частности, известна высокотемпературная пиролизная переработка органической составляющей отходов в среде, подобной создаваемой в печах с «псевдооживленным» слоем [2].

Нами предложено использовать известный способ электрокоагуляционной очистки загрязненных и сточных вод для очистки нефтевод с высоким содержанием нефтепродуктов и концентрированных нефтешламов. Очистка сточных вод отличается от очистки нефтевод с повышенным содержанием вязкой нефтефазы пониженной интенсивностью процесса, вследствие снижения электропроводности жидкой фазы и частичного блокирования поверхности растворяемых электродов. Для значительного снижения воздействия вышеприведенных факторов нами предложено использовать предварительную диспергацию нефтевод и шламов в специальном устройстве. А для увеличения интенсивности процесса добавлять в систему фоновый электролит. В результате получается плотный, твердый смолистый осадок - продукт утилизации шламового загрязнения, представляющий собой продукт включения минерало-органической фазы загрязнения в неорганическую матрицу гидроксида железа или алюминия, который по сравнению с очищаемыми объектами, является продуктом более низкого класса опасности.

Нами предложена установка очистки нефтевод и нефтешламов, включающая: двухэлектродную ячейку с растворимыми железными или алюминиевыми электродами, рециркуляционный насос, устройство диспергации очищаемых систем, источник питания и измерительную схему.

Данная установка позволяет проводить исследования по изучению физико-химических параметров процесса утилизации отходов.

**Литература**

1. Седова, А. А. Изучение возможности очистки сточной воды от нефтепродуктов с помощью коагулянтов из местного природного сырья / А.А. Седова, А.К. Осипов /. Высш. учеб. заведений. Химия и хим. технология. – 2005 . – Т. 48. – С. 5.
2. Медведев, А .В. Реактор для переработки органических шламов / А.В. Медведев, И.О. Коровин, Р.Р. Багабиев / Изв. высш. учеб. заведений. Нефть и газ. – 2003 . - № 3 . – С. 111.

## Пористые камфораты цинка с модулируемыми размерами пор

Юткин Максим Павлович

Институт неорганической химии, Новосибирск, Россия

E-mail: maxim.yutkin@gmail.com

Развитие современной мировой технологии постоянно требует получения новых функциональных материалов. Гомохиральные пористые координационные полимеры (ГХПКП), обладая геометрически идентичными, регулярно расположенными оптическими центрами, активными льюисовскими центрами и большой удельной поверхностью, являются наиболее перспективными кандидатами для задач по разделению рацемических смесей на оптические антиподы.

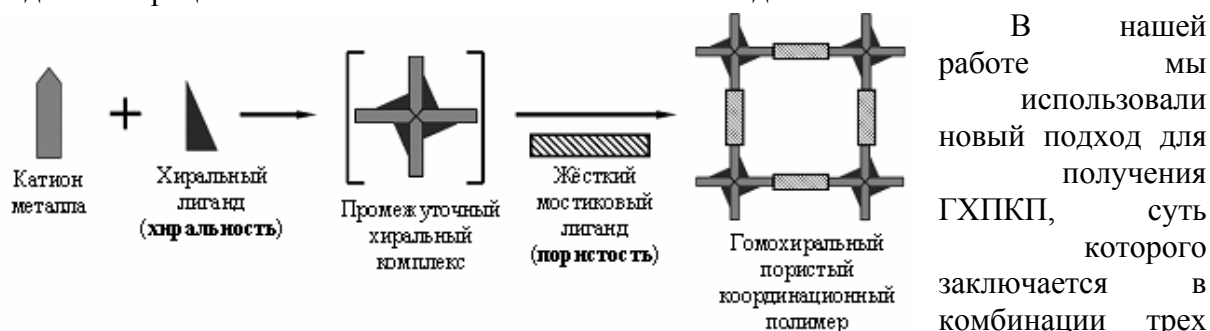


Рисунок 1. Схема нового подхода для получения ГХПКП.

катиона металла, небольшого хирального органического лиганда, который будет образовывать с металлом хиральные строительные блоки и мостикового органического лиганда (линкера), который обладая достаточной длиной, будет соединять хиральные комплексы в пористый каркас (Рисунок 1). Существенным плюсом этого подхода является то, что он дает возможность использовать простые и доступные хиральные реагенты. Более того, настоящий подход открывает богатые возможности для дизайна гомохиральных каркасов. Используя нитрат цинка, (+)-камфорную кислоту ( $H_2camph$ ) и мостиковые лиганды различной длины: диазобицикло[2.2.2]октан (*dabco*), 4,4'-бипиридил (*bipy*), *транс*-1,2-бис(4-пиридил)этилен (*bpeu*), 1,2-бис(4-пиридил)этан (*brea*), 1,3-бис(4-пиридил)пропан (*bpp*), нам удалось получить ряд изоретикулярных пористых гомохиральных каркасов. В основе всех структур лежит один и тот же фрагмент — слоистый камфората цинка. Эти слои образованы биядерными карбоксилатными фрагментами  $[Zn_2(RCOO)_4]$ , которые соединены в двух направлениях остатками камфорной кислоты. Подобная организация придает слою искаженно-квадратную геометрию. Слои камфората цинка связаны в пористый каркас при помощи линейных N-донорных лигандов. Изменяя длину мостикового лиганда, нам удалось сохранить общий мотив структуры  $[Zn_2(camph)_2]$  и изменить геометрические размеры пор, а следовательно доступный объем и площадь удельной поверхности (Рисунок 2). Так, размеры пор равны  $4 \times 3.5 \text{ \AA}$ ,  $5 \times 7 \text{ \AA}$ ,  $5 \times 10 \text{ \AA}$  для ряда соединений  $[Zn_2(camph)_2dabco]$ ,  $[Zn_2(camph)_2bipy]$ ,  $[Zn_2(camph)_2bpeu]$  соответственно. Стабильность полученных каркасов, зависит от длины и природы мостикового лиганда. Этот результат на сегодняшний день является первым примером дизайна гомохирального каркаса с модулируемым размером пор.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ 07-03-91208).

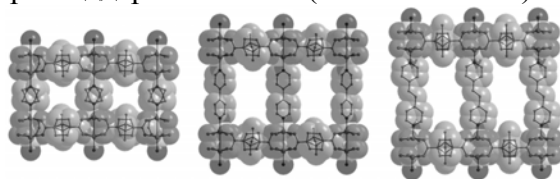


Рисунок 2. Изменение размера полости в гомохиральном каркасе, при изменении длины мостикового лиганда.

## Ab initio and DFT quantum-chemical investigations of the iso- $\pi$ -electronic gallium and indium «open-faced half-sandwich» compounds

Monakhov Kirill, Linti Gerald

Institute of Inorganic Chemistry, University of Heidelberg, Germany

E-mail: kirill.monakhov@aci.uni-heidelberg.de

The synthesis, characterization, and theoretical study of organometallic compounds of the group 13 elements in low oxidation states are an interesting area and target of chemistry. For B, Ga, In, Tl a series of formally monovalent compounds is well known and has been characterized. In gallium and indium chemistry here we want to focus on multihapto coordinated compounds, which can be separated into two general classes, cyclopentadienyl- ( $\text{Cp}^x$ ) and arene-type derivatives. The limited number of iso- $\pi$ -electronic  $\text{Cp}^x$  derivatives  $\text{M}(\eta^5\text{-Cp}^x)$  [ $\text{M} = \text{Ga}, \text{In}$ ;  $\text{Cp}^x = \text{C}_5\text{H}_5$  ( $\text{Cp}$ ),  $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$ ,  $\text{C}_5\text{Me}_5$  ( $\text{Cp}^*$ ),  $\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$ ,  $\text{C}_5(\text{CH}_2\text{Ph})_5$ ] characterized by X-ray diffraction in the solid state represent zigzag polymeric chains, dimers or for  $\eta^5\text{-Cp}^*$  units octahedral clusters (fig.1). By electron diffraction (GED) and photoelectron spectra (PES) in the gas phase these compounds are monomolecular with  $\text{C}_{5v}$  symmetry (fig.2). In a solution the «open-faced half-sandwich» structure also exists.



Fig. 1. Octahedral skeleton  $(\text{MCp}^*)_6$  [ $\text{M} = \text{Ga}, \text{In}$ ].

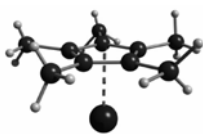


Fig. 2. «Open half-sandwich» structure.

Our work is dedicated to a quantum-chemical studying of some of the monomer gallium and indium  $\text{Cp}^x$  derivatives using ab initio and DFT methods, because these compounds are valuable starting materials for synthetic reactions (cluster synthesis, Diels-Alder or heterometallic addition, disproportionation, exchange or electron transfer reactions) and as Metalorganic Vapor Phase Epitaxy (MOVPE) sources. Therefore the full collection of geometrical parameters and energy properties could give representation about the further behavior of these compounds, which are unstable in air. All experimental dates were extracted by us mainly from Beachley, Jr.<sup>1</sup>, Schnöckel<sup>2</sup>, Jutzi<sup>3</sup> and Coworkers works.

As monovalent indium and gallium  $\text{Cp}^x$  compounds have the localized "lone pair" and can work as electron donors, we have considered on the basis of quantum-chemical calculations a molecular orbital model for understanding of bonding character of  $\text{M-Cp}$  or  $\text{M-Cp}^*$  (fig. 3). By the combination of the  $sp$  hybrids with the  $p$  orbitals ( $a_1$  symmetry) of  $\text{Cp}$  ligand ( $D_{5h}$  symmetry) is formed  $\sigma$  bond. The combination of the remaining  $p$  metal orbitals with the  $p$  orbitals ( $e_1$  and  $e_2$  symmetry) of  $\text{Cp}$  ligand leads to the  $\pi$  interaction. The "lone pair" localized in the metal kation possesses mainly the unbinding  $s$  character and can be considered as HOMO. The obtained results of quantum-chemical calculations have shown that if ab initio (MP2) method well transfers geometrical parameters at comparison with experiment, DFT (B3LYP) energy properties. Thus  $\text{GaCp}^x$  derivatives have shorter metall-centroid ( $\text{M-Z}$ ) distance than indiums, higher interaction energy  $\text{M-Z}$  and accordingly kinetic stronger bonds  $\text{M-C}$  comparatively to dissociation. Thermodynamic stability grows up and ionization energy reduces with the increase in number

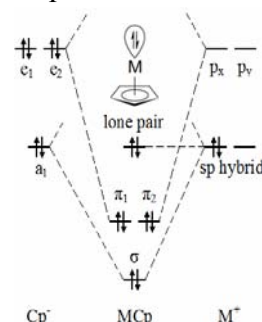


Fig. 3.  $\text{MCp}$  MO-Schema.

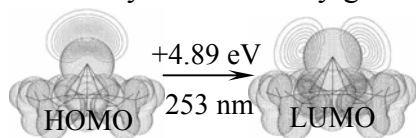


Fig. 4. HOMO-LUMO transition

of C-atoms in the  $\text{Cp}^x$  ring. Gallium and indium  $\text{Cp}^x$  derivatives are "lone pair" donors in the additional reactions.  $\text{InCp}^*$  (fig. 4) with the vibrational frequency of the  $\text{In-Cp}^*$  stretching mode  $a_1$  has higher wave length ( $\lambda_{\text{max}}$ ) in the gas phase unlike other  $\text{MCp}^x$  derivatives (colorless), and therefore the compound has definite color (gold yellow) in the solid state.

<sup>1</sup> O.T. Beachley, Jr. et al. // *Organometallics*. (a) 1988, 7, pp. 1051-1059; (b) 1989, 8, pp. 346-356.

<sup>2</sup> D. Loos et al. // *Angew. Chem.* (a) 1992, 31 (N 10), pp. 1362-1364; (b) 1997, 109 (N8), pp. 894-896.

<sup>3</sup> P. Jutzi, W. Leffer, G. Müller. // *J. Organometal. Chem.*, 1987, 334, C24-C26.