



Российская Академия Наук

ОТЧЕТ
о работе Научного совета РАН
по неорганической химии
за 2024 год

Москва

ОГЛАВЛЕНИЕ

СОСТАВ НАУЧНОГО СОВЕТА РАН ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	8
ПОЛОЖЕНИЕ	11
РАБОТА НАУЧНОГО СОВЕТА РАН ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ В 2024 ГОДУ И ПОЛУЧЕННЫЕ НАУЧНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ.....	16
I. КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ И ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ.....	20
1.1. Химический дизайн гетерометаллических координационных соединений $Ln^{III-VIV}$ со свойствами мономолекулярных магнитов	20
1.2. Координационные соединения редкоземельных элементов с кластерными анионами бора в синтезе композиционных материалов.	21
1.3. Конъюгаты клозо-декаборатного аниона и фталоцианинатов гадолиния(III)	22
1.4. Карбоксониевые производные клозо-додекаборатного аниона.....	23
1.5. Формирование супрамолекулярных ассоциатов на основе галогенных связей.....	24
1.6. Бромиды марганца(II) с компактными органическими катионами.....	26
1.7. Новый изомер октадекагидроэйкозаборатного аниона	27
1.8. Кубановые комплексы меди(I) на основе арсиновых лигандов для дизайна сцинтилляционных материалов с ультранизким пределом обнаружения рентгеновского излучения.....	28
1.9. Синтез и физико-химические свойства комплексов платины и палладия с ароматическими лигандами	30
1.10. Квантово-химическое исследование биметаллических кластеров Pt_3Cr	31

1.11. Синтез и физико-химические свойства фенил- и фенокси-замещенных фталоцианинатов <i>d</i> -металлов.....	32
1.12. Одноатомные электрокатализаторы получения высокочистого водорода с максимальной эффективностью использования каталитически-активных <i>3d</i> -металлоцентров	34
1.13. Комплексы Pt(II) с лигандами D-π-A типа: синтез и исследование фотофизических свойств	35
1.14. Новый кристаллический гидрат тетрафторида церия	36
1.15. Комплексы олова с пероксидом водорода	38
1.16. Новые иодацетатные комплексов уранила.....	39
1.17. Структурно-управляемая валентная таутомерия в моно- и биядерных диоксоленовых комплексах кобальта: теоретико-экспериментальные исследования	40
1.18. Комплексы Cu(II) с бис-гетарилгидразами дикарбонильных соединений с высокой цитотоксической активностью	43
1.19. Одноцепочечные магнетики на основе комплексов ионов <i>3d</i> -металлов с ферроценил-замещенными нитронилнитроксилами	44
1.20. Подходы к созданию сложных наноструктур на основе ионов редкоземельных металлов и полиэфиров с 3D архитектурой.....	45
1.21. Новые координационные полимеры: синтез и новые методы исследования структуры в твердом теле и в растворе	46
II. ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА	48
2.1. Синтез цеолита ZSM-5 без применения темплата.....	48
2.2. NASICON-подобный фосфат для интеркаляции лития и натрия	49
2.3. Применение карбоксилатов в качестве зеленых ингибиторов коррозии магниевых сплавов для имплантационной хирургии	50

2.4. Улучшение качества перовскитных пленок и фототермическая стабильность перовскитных солнечных элементов	52
2.5. Кристаллические фазы $ACl/CuCl$ с органическими катионами диметиламмония и ацетамидиния	52
2.6. Подход к созданию классификации гибридных галогенидов свинца...	54
2.7. Новый двойной кристаллический ортофосфат $(Na,Ce)_2Ce(PO_4)_2 \cdot xH_2O$, со смешанной степенью окисления церия.....	55
2.8. Синтез и термическое разложение высокоэнтропийных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ	56
2.9. Структурное и магнитное упорядочение в новых интерметаллических соединениях $RT_8(Ga,Ge)_3$ ($R = Sm, Tb, Dy$; $T = Mn, Cr$)	58
2.10. Светоиндуцированное переключение спиновых состояний в гетероспиновых комплексах $Cu(hfac)_2$ с пиридил-замещенными нитроксильными радикалами	59
2.11. Новые люминофоры на основе сложных оксидов со структурой розиаита, активированные ионами редкоземельных элементов.....	61
2.12. Получение и свойства моноионных магнитов со структурой апатита	62
2.13. Синтез и оптические свойства перовскитных наночастиц Cs-Pb-Br...	63
2.14. Изучение особенностей реакций гидролиза и окисления (восстановления) катионов $Mn(II)$, $Ce(III)$, $Ag(I)$, $Zn(II)$ и $Cu(II)$ на поверхности водных растворов их солей и создание новых наноразмерных материалов с уникальной морфологией и свойствами	65
2.15. Новые методы получения аэрогелей GeO_2	66
2.16. Разработка новых электрохимически заряженных композитов $S@SWCNT$	68
2.17. Синтез и исследование биомедицинских свойств оксидных и металлических покрытий на поверхности титановых сплавов.....	69

2.18. Новые фотонно-кристаллические гетероструктуры на основе анодного оксида алюминия	71
III. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ КОМПОЗИЦИОННЫЕ И НАНОМАТЕРИАЛЫ	72
3.1. Новые материалы для натрий-ионных аккумуляторов.....	72
3.2. Сорбционные композитные аэрогели на основе оксида графена.....	73
3.3. Металл-органические координационные полимеры (МОКП) – новые сенсоры для выявления ртути и антибиотиков.....	74
3.4. Поиск новых слоистых халькогенидов на основе переходных металлов <i>3d</i> ряда	76
3.5. Квантовые точки серы, стабилизированные миристилтриметиламмоний бромидом.....	77
3.6. Электрокаталитические системы на основе макроциклических комплексов.....	78
3.7. Новые магнитные материалы на основе пирохлороподобных сложных оксидов Y_2FeTaO_7	79
3.8. Получение и свойства пленок феррит-гранатов как материалов спинтроники	81
3.9. Перспективные катализаторы на основе биметаллических наносплавов родия с медью и цинком.....	82
3.10. Микро-мезопористые угли, полученные из непористых координационных соединений цинка с органическими лигандами: синтез, строение и адсорбция газов.....	83
3.11. Разработка новых подходов к получению наноструктурированных композиционных наноматериалов	84

3.12. Разработка и реализация нового подхода к получению NIR эмиттеров на эффекте агрегационно-индуцированной эмиссии с использованием RAFT полимеризации	86
3.13. Металл-оксидные нанокompозиты на основе никелатов лантана для каталитических применений.....	87
3.14. Наностержни золота в матрице пористого анодного оксида алюминия для нанофотонных устройств	89
IV. МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА . 90	
4.1. Разработка новых рецепторных материалов для детектирования малых концентраций летучих органических веществ	90
4.2. Трибологические характеристики сплавов Ni-P как альтернатива хромовым покрытиям: инфометрический анализ	92
4.3. Определение упругого предела Гюгонио в керамике «Идеал»	92
4.4. Многофункциональный «naked-eye» хромофорный и «turn-on» флуоресцентный сенсор ионов тяжелых металлов	94
4.5. Сорбционно-атомно-эмиссионная методика определения редкоземельных элементов в гидроксипатитах и трикальцийфосфатах....	96
4.6. Применение кофейной и хлорогеновой кислот и методы их определения в различных объектах	97
4.7. ЯМР-релаксация растворов гадолиния (III) как функция степени окисления и размера частиц оксида графена	97
4.8. Разработка новой оптической матрицы для люминесцентной дозиметрии.....	99
V. ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ..... 100	
5.1. Реакционно-диффузионный синтез материалов с регулярной периодической микроструктурой.....	100

5.2. Пассиватор дефектов в светопоглощающих слоях перовскитных солнечных элементов.....	102
5.3. Получение керамики $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	102
5.4. Допированный медью трититанат натрия для Na-ионных аккумуляторов	104
5.5. Новый подход для получения MXenes без использования травления HF	105
5.6. Водные растворы алюмофосфатов как связующие для негорючих углепластиков: исследование свойств растворов и оптимизация режимов получения изделий.....	107
5.7. Фтор-проводящие твердые электролиты: механохимический синтез и неэмпирическая молекулярная динамика (Ab Initio Molecular Dynamics - AIMD).....	108
КОНТАКТЫ	110

СОСТАВ НАУЧНОГО СОВЕТА РАН ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Бюро совета

Иванов Владимир Константинович	член-корреспондент РАН, председатель
Шевельков Андрей Владимирович	член-корреспондент РАН, заместитель председателя
Золотов Юрий Александрович	академик РАН
Кожевников Виктор Леонидович	академик РАН
Кузнецов Николай Тимофеевич	академик РАН
Ляхов Николай Захарович	академик РАН
Минкин Владимир Исаакович	академик РАН
Сергиенко Валентин Иванович	академик РАН
Столярова Валентина Леонидовна	академик РАН
Цивадзе Аслан Юсупович	академик РАН
Шевченко Владимир Ярославович	академик РАН
Вашурин Артур Сергеевич	доктор химических наук, ученый секретарь

Члены совета

Агафонов Александр Викторович	доктор химических наук
Алиханян Андрей Сосович	доктор химических наук
Алымов Михаил Иванович	член-корреспондент РАН
Амиров Рустэм Рафаэльевич	доктор химических наук
Антипов Евгений Викторович	член-корреспондент РАН
Барановская Василиса Борисовна	доктор химических наук
Баранчиков Александр Евгеньевич	кандидат химических наук
Баринов Сергей Миронович	член-корреспондент РАН
Бойцова Татьяна Борисовна	доктор химических наук
Братская Светлана Юрьевна	член-корреспондент РАН
Брылев Константин Александрович	профессор РАН
Бузник Вячеслав Михайлович	академик РАН
Буланов Андрей Дмитриевич	член-корреспондент РАН
Буслаева Татьяна Максимовна	доктор химических наук
Волошин Ян Зигфридович	доктор химических наук

Гавричев Константин Сергеевич	доктор химических наук
Гнеденков Сергей Васильевич	член-корреспондент РАН
Горбунова Юлия Германовна	академик РАН
Грачева Елена Валерьевна	доктор химических наук
Гречников Фёдор Васильевич	академик РАН
Гудилин Евгений Алексеевич	член-корреспондент РАН
Гусаров Виктор Владимирович	член-корреспондент РАН
Дедов Алексей Георгиевич	академик РАН
Еременко Игорь Леонидович	академик РАН
Жижин Константин Юрьевич	член-корреспондент РАН
Иванова Мария Сергеевна	генеральный директор объединения работодателей предприятий и организаций химического комплекса академик РАН
Иевлев Валентин Михайлович	академик РАН
Кискин Михаил Александрович	профессор РАН
Козюхин Сергей Александрович	доктор химических наук
Котов Виталий Юрьевич	доктор химических наук
Калмыков Степан Николаевич	академик РАН
Козлова Таисия Олеговна	кандидат химических наук
Комаров Александр Александрович	директор по технологическому развитию ОАО «Красцветмет»
Кузнецов Алексей Николаевич	член-корреспондент РАН
Кукушкин Вадим Юрьевич	академик РАН
Ласточкина Марина Андреевна	ООО «Институт Гипроникель»
Лукашин Алексей Викторович	член-корреспондент РАН
Малинина Елена Анатольевна	доктор химических наук
Марфин Юрий Сергеевич	доктор химических наук
Милаева Елена Рудольфовна	доктор химических наук
Николаев Анатолий Иванович	член-корреспондент РАН
Приходченко Петр Валерьевич	доктор химических наук
Пушкин Денис Валериевич	доктор химических наук
Ремпель Андрей Андреевич	академик РАН
Румянцев Евгений Владимирович	доктор химических наук
Санина Наталия Алексеевна	доктор химических наук
Сидоров Алексей Анатольевич	доктор химических наук
Симоненко Елизавета Петровна	доктор химических наук
Солнцев Константин Александрович	академик РАН
Соловьев Сергей Николаевич	доктор химических наук
Тунник Сергей Павлович	доктор химических наук

Угрюмов Александр Валерьевич	вице-президент по научно-технической деятельности, ТВЭЛ
Федин Владимир Петрович	член-корреспондент РАН
Федин Матвей Владимирович	профессор РАН
Федоров Павел Павлович	доктор химических наук
Холькин Анатолий Иванович	академик РАН
Черепанов Владимир Александрович	доктор химических наук
Чурбанов Михаил Федорович	академик РАН
Шаповалов Сергей Сергеевич	кандидат химических наук
Щербаков Игорь Николаевич	доктор химических наук
Ярославцев Андрей Борисович	академик РАН

ПОЛОЖЕНИЕ

о Научном совете РАН по неорганической химии

1. Общие положения

Научный совет РАН по неорганической химии (далее – Совет) является научно-консультативным, совещательными, координационным и экспертным органом РАН, работающим на общественных началах при Отделении химии и наук о материалах РАН (далее – ОХНМ РАН).

Совет работает в информационном сотрудничестве с органами государственной власти, научными организациями и образовательными организациями высшего образования Российской Федерации независимо от их ведомственной принадлежности, иными заинтересованными организациями.

В своей деятельности Совет руководствуется Конституцией Российской Федерации, законодательством Российской Федерации, уставом РАН, постановлениями общего собрания членов РАН, постановлениями Президиума РАН, распоряжениями Президента РАН и настоящим Положением.

Общее руководство деятельностью Совета осуществляет бюро ОХНМ РАН, которое утверждает Положение о Совете, структуру и состав Совета (по представлению председателя Совета). Председатель Совета рекомендуется из числа членов РАН бюро ОХНМ РАН и утверждается Президиумом РАН на пятилетний срок. Совет создается и может быть реорганизован или ликвидирован постановлением Президиума РАН.

2. Состав и структура совета

2.1. Совет формируется в составе председателя, заместителей председателя, ученого секретаря и членов Совета.

2.2. Членами Совета могут быть члены РАН, ведущие ученые и представители научных организаций и образовательных организаций высшего образования, научных центров, научных и научно-технических обществ, институтов развития, органов государственной власти и других организаций, участвующих в научных исследованиях по направлениям деятельности Совета. К деятельности Совета по согласованию могут привлекаться зарубежные ученые.

2.3. В перерывах между заседаниями Совета оперативную работу осуществляет бюро, которое правомочно принимать решения с последующим их утверждением на заседаниях Совета. В состав бюро Совета входят председатель, его заместители, ученый секретарь и члены бюро.

Заседания бюро проводятся по мере необходимости. Решения бюро Совета принимаются простым большинством голосов присутствующих на заседании членов бюро открытым голосованием, и оформляются протоколом заседания за подписью председателя и ученого секретаря Совета.

2.4. В структуре Совета для решения возложенных на него задач организованы региональные отделения, секции и комиссии по основным направлениям неорганической химии.

2.5. Председатель Совета по неорганической химии РАН утверждается постановлением президиума РАН по представлению бюро ОХНМ РАН. В его отсутствие руководство Советом осуществляет один из его заместителей.

2.6. Председатель Совета:

2.6.1. утверждает план работы Совета, повестку заседания и состав лиц, приглашаемых на заседание Совета и бюро;

2.6.2. организует работу Совета и председательствует на заседаниях Совета и бюро;

2.6.3. подписывает протоколы заседаний и другие документы Совета;

2.6.4. обеспечивает коллективное обсуждение вопросов, внесенных на рассмотрение Совета и бюро;

2.6.5. формирует отчет о проделанной работе и наиболее важных результатах, полученных в рамках деятельности Совета;

2.6.6. распределяет обязанности между своими заместителями и членами Совета и бюро;

2.7. Заместитель председателя Совета:

2.7.1. курирует одно или несколько направлений деятельности Совета

2.7.2. участвует в подготовке планов работы Совета и бюро;

2.7.3. участвует в подготовке отчета о проделанной работе и наиболее значимых результатах, полученных в рамках деятельности Совета.

2.8. Ученый секретарь Совета:

2.8.1. организационно обеспечивает работу Совета, готовит рабочие материалы к заседаниям, оформляет протоколы заседаний Совета и бюро;

2.8.2. готовит и согласовывает с председателем проекты документов и других материалов для обсуждения на заседаниях Совета и бюро;

2.8.3. рассылает членам Совета и бюро документы и материалы;

2.8.4. обеспечивает хранение документации Совета;

2.9. Члены Совета:

2.9.1. руководствуются положением о Совете;

2.9.2. регулярно посещают заседания Совета, назначенные его председателем;

2.9.3. обеспечивают связь Совета с представляемыми ими организациями;

- 2.9.4. вносят предложения и замечания к планам работы и по текущей деятельности Совета в целях повышения его эффективности;
- 2.9.5. запрашивают информацию о рассмотрении своих предложений;
- 2.9.6. получают информацию о деятельности Совета;
- 3.9.7. вносят предложения по формированию повестки дня заседаний Совета;
- 2.9.8. участвуют в подготовке материалов по рассматриваемым вопросам;
- 2.10. Обновление состава Совета осуществляется не реже одного раза в пять лет.

3. Порядок работы Совета

- 3.1. Организационно-техническое обеспечение деятельности Совета возлагается на ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН). На основании постановления бюро ОХНМ РАН или Президиума РАН Совету могут быть выделены необходимые средства для обеспечения его деятельности.
- 3.2. Совет работает в соответствии с ежегодным планом, утверждаемым председателем.
- 3.3. Совет решает вопросы в пределах задач и полномочий, возложенных на него соответствующими положениями.
- 3.4. Для решения возложенных на них задач и осуществления функций Совет вправе:
 - 3.4.1. рассматривать и принимать решения по вопросам профильной деятельности на своих заседаниях или заседаниях бюро;
 - 3.4.2. создавать секции, постоянные или временные рабочие группы, комиссии для решения задач, входящих в компетенцию Совета;
 - 3.4.3. проводить плановые, внеочередные и заочные мероприятия (координационные совещания, конференции, сессии и симпозиумы) по вопросам деятельности Совета;
 - 3.4.4. по согласованию с руководителями научных организаций и образовательных организаций высшего образования, а также научных центров, научных и научно-технических обществ, институтов развития и других организаций запрашивать материалы по вопросам, относящимся к деятельности Совета;
 - 3.4.5. приглашать на свои заседания с правом совещательного голоса представителей заинтересованных организаций, членов РАН, ведущих российских ученых, сотрудников аппарата президиума РАН, представителей органов государственной власти;
 - 3.4.6. готовить и при необходимости выносить на обсуждение президиума РАН и бюро ОХНМ РАН вопросы по профилю Совета.

3.5. Заседания Совета созываются по решению председателя или бюро по мере необходимости. Заседания могут проводиться с использованием технических средств аудио- и/или видео-конференц-связи.

3.6. Совет правомочен принимать решения по рассматриваемым вопросам, если на заседании присутствует не менее половины его списочного состава.

3.7. Решения Совета принимаются открытым голосованием за исключением вопросов, связанных с рейтинговыми и профессиональными оценками деятельности организаций науки, ученых и специалистов, участвующих в развитии направления, подведением итогов научных конкурсов. Решение Совета считается принятым, если за него проголосовало более половины членов Совета, участвующих в заседании, и оформляется протоколом за подписью председателя и ученого секретаря Совета.

3.8. Решения Совета носят рекомендательный характер, если иное не предусмотрено соответствующим положением о Совете. Рекомендации и предложения Совета могут также реализовываться в форме постановлений бюро ОХНМ РАН или Президиума РАН.

3.9. Члены Совета могут квалифицированным большинством голосов принять решение о проведении тайного голосования по любому обсуждаемому ими вопросу.

3.10. Совет ежегодно до 1 марта представляет в ОХНМ РАН отчеты о проделанной работе и сведения о наиболее важных достижениях российских ученых в области общей и неорганической химии.

3.11. Совет может иметь адрес в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», ссылка на который помещается на портале РАН.

3.12. Совет имеет свой фирменный бланк.

4. Функции совета

Совет выполняет следующие основные функции:

4.1. проводит анализ состояния и тенденций развития отечественной и мировой науки в области общей и неорганической химии; по результатам анализа готовит рекомендации для ОХНМ РАН или Президиума РАН, а также для заинтересованных органов государственной власти;

4.2. разрабатывает задачи и прогнозы основных направлений фундаментальных исследований по общей и неорганической химии; составляет координационные планы и научные программы; осуществляет координацию работ по этим направлениям, выполняемым в государственных научных организациях; рассматривает по поручению бюро ОХНМ РАН и Президиума РАН состояние материального обеспечения исследований и готовит рекомендации по этим вопросам;

- 4.3. подготавливает предложения по формированию новых академических и федеральных программ научных исследований, включению новых проектов в существующие программы;
- 4.4. подготавливает предложения и рекомендации по использованию результатов научных исследований в различных областях государственной и хозяйственной деятельности;
- 4.5. принимает участие в экспертизе проектов и аттестации научных организаций по запросу бюро ОХНМ РАН, Президиума РАН, Минобрнауки РФ, других министерств и ведомств;
- 4.6. в соответствии с п. 38 Устава РАН, выдвигает кандидатов в члены РАН;
- 4.7. выдвигает работы на соискание Государственных премий РФ, премий Правительства РФ, золотых медалей и премий РАН;
- 4.8. участвует в организации и проведении национальных и международных научных конгрессов, конференций, семинаров, школ, а также в подготовке и публикации их материалов;
- 4.9. способствует подготовке и изданию современных учебников и учебных пособий по неорганической химии для средних школ и вузов; активно участвует в совершенствовании послевузовского образования (аспирантура, докторантура, переподготовка и повышение квалификации кадров);
- 4.10. способствует изданию научной литературы, улучшению информационного обеспечения научных и образовательных организаций по общей и неорганической химии;
- 4.11. содействует расширению международного сотрудничества по направлению, пропаганде результатов исследований российских ученых, изучению наследия выдающихся ученых России и популяризации научных достижений;
- 4.12. рекомендует кандидатов для направления в научные командировки за границу с целью изучения состояния науки и техники в области общей и неорганической химии; рассматривает отчеты о командировках, осуществляемых по рекомендации Совета; участвует в разработке планов международных научных связей;
- 4.13. вносит предложения в бюро ОХНМ РАН и Президиум РАН по кандидатурам главных редакторов журналов;
- 4.14. формирует рекомендации об организации диссертационных советов по профилю Совета;
- 4.15. готовит предложения по поддержке научных школ и молодых талантливых ученых.

РАБОТА НАУЧНОГО СОВЕТА РАН ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ В 2024 ГОДУ И ПОЛУЧЕННЫЕ НАУЧНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В 2024 г. Научным советом РАН по неорганической химии проведено две тематические научные сессии, посвященные химии соединений платиновых металлов и перспективным материалам на их основе. Были заслушаны следующие научные доклады:

– академик РАН Горбунова Ю.Г. (ИОНХ РАН, ИФХЭ РАН) «Координационная химия платиновых металлов с тетрапиррольными соединениями: от катализа до новых биомедицинских приложений»;

– академик РАН Ляхов Н.З., д.х.н. Григорьева Т.Ф. (ИХТТМ СО РАН) «Механохимический перевод в растворимые формы химически инертных металлов – спутников платины»;

– академик РАН Ремпель А.А. (ИМЕТ УрО РАН) «Использование платиноидов в фотокатализаторах»;

– чл.-корр. РАН Вошкин А.А. (ИОНХ РАН) «Перспективные экстракционные процессы извлечения и разделения платиновых и сопутствующих металлов»;

– чл.-корр. РАН Кузнецов А.Н. (Химический факультет МГУ) «Дизайн новых твердотельных соединений платины и палладия со сложными архитектурами»;

– чл.-корр. РАН Лукашин А.В. (ФНМ, МГУ) «Композитные палладийсодержащие мембраны для очистки водорода»;

– чл.-корр. РАН Шевельков А.В. (Химический факультет МГУ) «К вопросу о создании термоэлектрических материалов на основе полярных интерметаллических соединений рутения»;

– проф. РАН Козлова Е.А. (ИК СО РАН) «Использование комплексных соединений платиновых металлов для создания фотокатализаторов выделения водорода»;

– проф. РАН Соколов М.Н. (ИНХ СО РАН) «Полиоксометаллаты как неорганические лиганды для платиновых металлов»;

– проф. РАН Таран О.П. (ИХХТ СО РАН) «Перспективные Ru-содержащие катализаторы для гетерогенно-каталитических процессов в водной среде»

– проф. Буслаева Т.М. (РТУ – МИРЭА) «Два века – с редкими металлами платиновой группы»

– д.х.н. Вашурин А.С. (ИОНХ РАН) «Платиновый центр ИОНХ РАН. Наука и технологии»

– д.х.н. Гущин А.Л. (ИНХ СО РАН) «Координационные соединения платиновых металлов с редокс-активными лигандами»;

– к.х.н. Беззубов С.И. (ИОНХ РАН) «Синтез, строение, свойства и применение циклометаллированных комплексов иридия(III) и родия(III)».

Также в рамках данных сессий выступили представители отрасли:

– Ласточкина М.А., заведующая сектором драгоценных металлов лаборатории гидрометаллургии (ООО «Институт Гипроникель») «Проблемы повышения эффективности технологии извлечения платиновых металлов из рудного сырья»

– к.х.н. Парфенов В.А. (ОАО «Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова») «Доизвлечение драгоценных металлов из бедных стоков»;

– к.х.н. Темеров Сергей Анатольевич (ОАО «Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова») «Вывод меди из аффинажного цикла».

Советом было отмечено, что в современных условиях особое значение для достижения технологического приоритета приобретает квалифицированный заказ на исследования и разработки со стороны реального сектора экономики. Наличие полного технологического цикла добычи и переработки сырья, содержащего платиновые металлы, их рециклинга, производства и применения чистых металлов, химических соединений и материалов на их основе обеспечивает Российской Федерации существенные конкурентные преимущества. Учитывая появление новых

областей применения платиновых металлов в наукоемких отраслях промышленности, в том числе связанных с обороноспособностью государства, необходимо дальнейшее развитие фундаментальных и прикладных исследований для поддержания и развития компетенций на предприятиях полного технологического цикла платиновых металлов.

Также Совет отмечает высокую востребованность перспективных научных разработок в области химии, технологии и диагностики платиновых металлов, веществ и материалов на их основе, особенно в части импортозамещения продукции для высокотехнологичных отраслей народного хозяйства, и констатирует, что для достижения целей технологического лидерства Российской Федерации, определенных Указом Президента Российской Федерации от 7 мая 2024 г. № 309 «О национальных целях развития Российской Федерации на период до 2030 года и на перспективу до 2036 года» необходимо создание профильных площадок для взаимодействия квалифицированного заказчика с научными и научно-производственными организациями. В этой связи проводимые Научным советом РАН по неорганической химии научные сессии показали свою востребованность в качестве площадки для взаимодействия бизнеса и науки, в том числе и в виде реальных проектов, возникших по итогам проводимых Советом научных сессий.

Ключевым направлением работы Совета в 2024 г. стал анализ состояния и тенденций развития науки и научно-методическое сопровождение различных мероприятий с целью развития и популяризации неорганической химии.

В 2024 г. Совет осуществлял следующую деятельность:

- прогнозирование основных направлений научного, научно-технологического развития Российской Федерации в области неорганической химии;
- экспертная оценка работ по неорганической химии, выполненных молодыми учеными;

– научно-методическая и научно-организационная поддержка научных мероприятий, проводимых в России, в том числе мероприятий для молодых ученых (конференций, научных школ, конкурсов и др.);

– научно-методическое взаимодействие с РАН, научными организациями, высшими учебными заведениями, научными советами и экспертными группами РАН, федеральными учебно-методическими объединениями высшего образования.

В 2024 году под научно-методическим руководством Совета прошли следующие научные мероприятия:

«Кузнецовские чтения-2024» Седьмой семинар по проблемам химического осаждения из газовой фазы	5 – 7 февраля 2024 года, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН г. Новосибирск, опубликован сборник тезисов докладов
XIV Конференция молодых учёных по общей и неорганической химии	9 – 12 апреля 2024 года, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН г. Москва, опубликован сборник тезисов докладов
Научно-практическая конференция «Фторидные материалы и технологии»	15 – 19 апреля 2024, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН г. Москва, опубликован сборник тезисов докладов
XX Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений»	29 сентября – 5 октября 2024 года, Кубанский государственный университет г. Туапсе, опубликован сборник тезисов докладов
XXIII Всероссийская школа-конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»	15 – 17 ноября 2024 года МГУ, «Красновидово» (Можайский район Московской области), опубликован сборник тезисов докладов

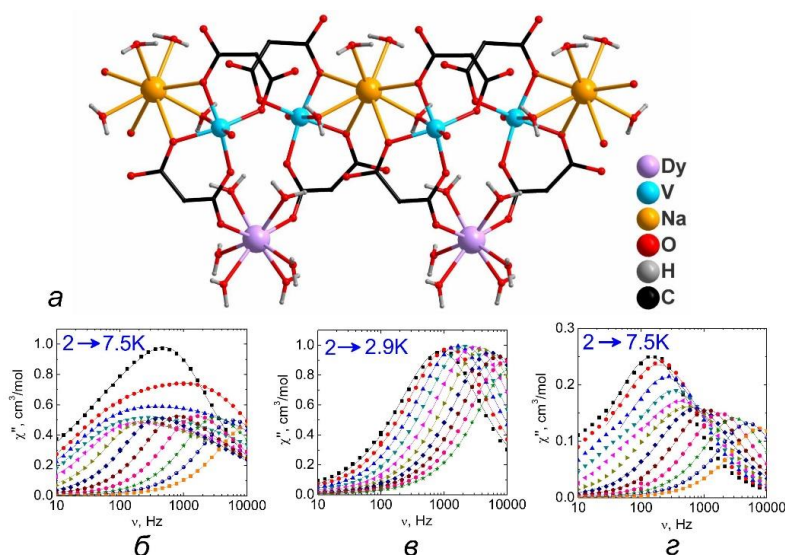
Далее в основной части отчета приведены достижения российских ученых в области неорганической химии¹.

¹ В отчете представлен обзор научных работ, опубликованных в 2024 году в открытых источниках. Все представленные материалы публикуются в авторской редакции. Научный совет РАН по неорганической химии не несет ответственности за содержание научных исследований и их опубликование.

I. КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ И ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

1.1. Химический дизайн гетерометаллических координационных соединений Ln^{III}-V^{IV} со свойствами мономолекулярных магнитов

Найдены подходы к синтезу серии новых гетерометаллических координационных соединений $[\text{NaLn}(\text{VO})_2(\text{cbdc})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]_n$ ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) на основе дианионов циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты. По данным магнетохимических исследований соединения Dy^{III}-V^{IV}, Er^{III}-V^{IV}, Yb^{III}-V^{IV} проявляют медленную релаксацию намагниченности в приложенном магнитном поле и являются редкими примерами V^{IV}-содержащих мономолекулярных магнитов. Методом импульсной ЭПР-спектроскопии для соединений Dy^{III}-V^{IV} и Yb^{III}-V^{IV} обнаружено явление ускорения фазовой спиновой релаксации ионов V^{IV}, которое обусловлено их дипольными взаимодействиями с Ln^{III}. Полученные результаты могут быть использованы для оценки времен релаксации ионов лантанидов и разработки молекулярных устройств сверхплотной записи и хранения данных.



Строение полимерной цепи соединения $[\text{NaDy}(\text{VO})_2(\text{cbdc})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]_n$ по данным РСА (а, циклобутановые фрагменты не показаны) и частотные зависимости мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости (χ'') для соединений Dy^{III}-V^{IV} (б), Er^{III}-V^{IV} (в), Yb^{III}-V^{IV} (з) в приложенном магнитном поле $H_{\text{DC}} = 1000$ Э (а, б) и $H_{\text{DC}} = 2500$ Э (в).

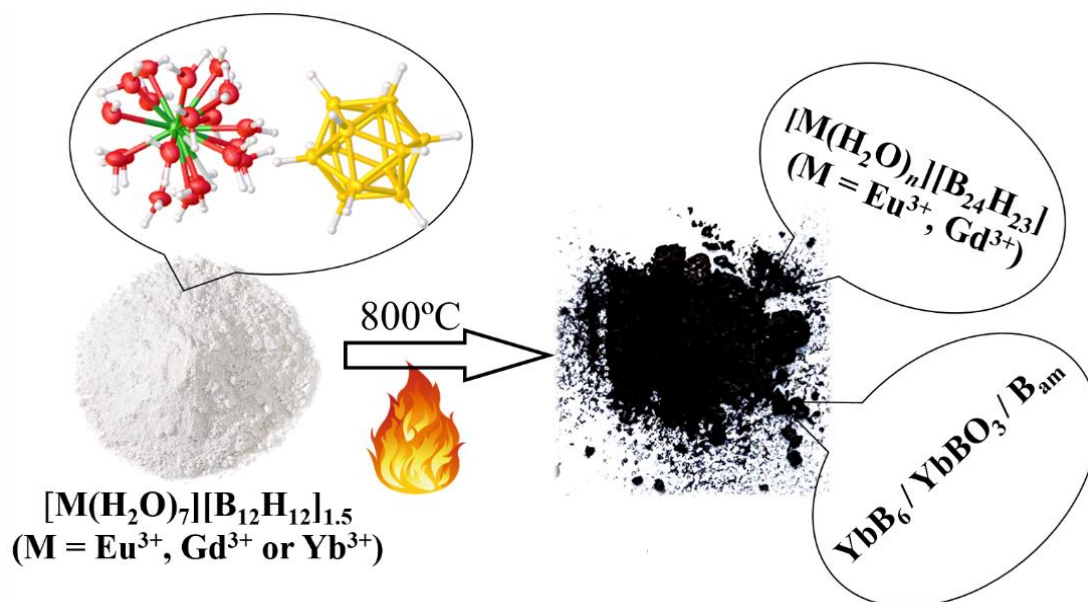
Руководитель работ – академик РАН Еременко И.Л. (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН)

Публикация:

Bazhina E.S., Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Babeshkin K.A., Kurganskii I.V., Efimov N.N., Fedin M.V., Kiskin M.A., Eremenko I.L. Investigation of slow magnetic relaxation in a series of 1D polymeric cyclobutane-1,1-dicarboxylates based on $\text{Ln}^{\text{III}}\text{V}^{\text{IV}}_2$ units ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$): rare examples of $\text{V}^{\text{IV}}\text{-4f}$ single-molecule magnets // Dalton Transactions. – 2024. – V. 53. – P. 18161-18174. DOI: 10.1039/D4DT01779J

1.2. Координационные соединения редкоземельных элементов с кластерными анионами бора в синтезе композиционных материалов.

Предложены и реализованы способы получения композиционных материалов на основе редкоземельных металлов и соединений бора. В зависимости от РЗЭ использовали либо термолиз их аквакомплексов с анионами бора общей формулы $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_7][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_{1,5} \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$), либо реакцию в системе $(\text{NH}_4)_2\text{B}_n\text{H}_n/\text{CeO}_2$. Показано влияние природы РЗЭ на состав образующихся продуктов. Так, в случае Yb^{3+} обнаружено образование фазы гексаборида иттербия в составе системы $\text{YbB}_6/\text{YbBO}_3/\text{B}_{\text{ам}}$. Для соединений Eu^{3+} и Gd^{3+} обнаружено формирование при 800°C трикозагидротетракозаборатов РЗЭ ($[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n][\text{B}_{24}\text{H}_{23}]$, $n = 2, 3$; $\text{M} = \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$), которые при температурах свыше 1000°C во всех случаях переходят в композит по типу $\text{MBO}_3/\text{B}_{\text{ам}}$. В система $(\text{NH}_4)_2\text{B}_n\text{H}_n/\text{CeO}_2$ термолиз в инертной атмосфере приводит к образованию трехкомпонентных композитов состава $\text{CeB}_n/\text{CeBO}_3/\text{B}_{\text{ам}}$ ($n = 4, 6$).



Руководитель работ – академик РАН Кузнецов Н.Т. (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН)

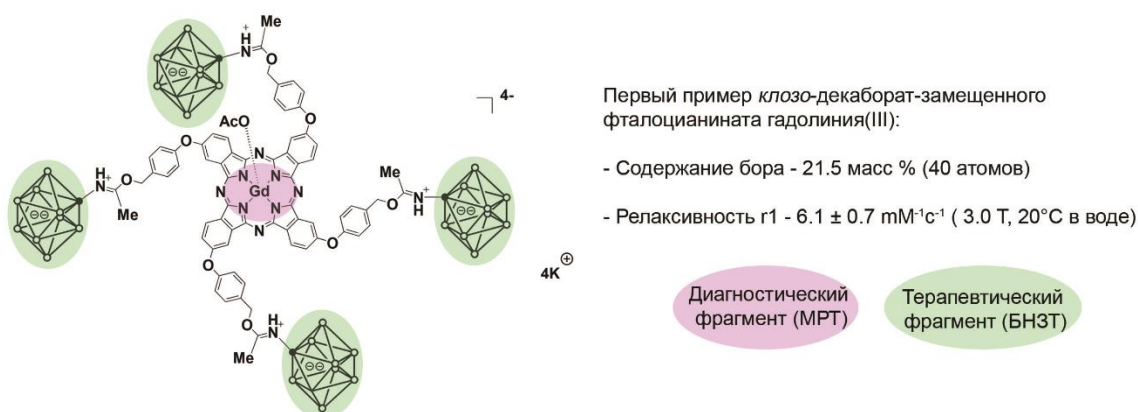
Публикация:

Myshletsov I.I., Malinina E.A., Buzanov G.A., Nikiforova S.E., Kubasov A.S., Goeva L.V., Kozerozhets I.V., Avdeeva V.V., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T. Thermolysis of REE aqua complexes with the closo-dodecaborate anion as an effective approach to boron-containing composites // *Chemical Paper (в печати)*.

1.3. Конъюгаты клозо-декаборатного аниона и фталоцианинатов гадолиния(III)

Коллективом ученых из ИОНХ РАН, ИФХЭ РАН и НМИЦ им. Н.Н. Блохина впервые получен новый тип потенциальных тераностиков для комбинированной БНЗТ/МРТ на основе клозо-декаборат-содержащих фталоцианинатов гадолиния(III). Авторами разработан многостадийный метод синтеза, в ходе которого исходный фталоцианинат гадолиния(III) с периферийными гидроксиметильными функциональными группами вводили в реакцию нуклеофильного присоединения к нитрильным группам анионов $[2-B_{10}H_9NCR]^-$. В результате получены целевые конъюгаты, содержащие по четыре кластера бора в качестве периферийных заместителей в

макрогетероциклических системах. Таким образом удалось не только достичь достаточно высокого содержания бора в комплексе (до 21,5 мас. %, 40 атомов в молекуле), но и повысить водорастворимость фталоцианината. Установленное значение времени релаксации в водном фантоме (r_1) составляет $6,1 \pm 0,7 \text{ mM}^{-1}\text{s}^{-1}$ (при 3,0 Т, 20°C, H₂O), что сравнимо со значениями r_1 для обычно используемых в медицинской практике контрастов.



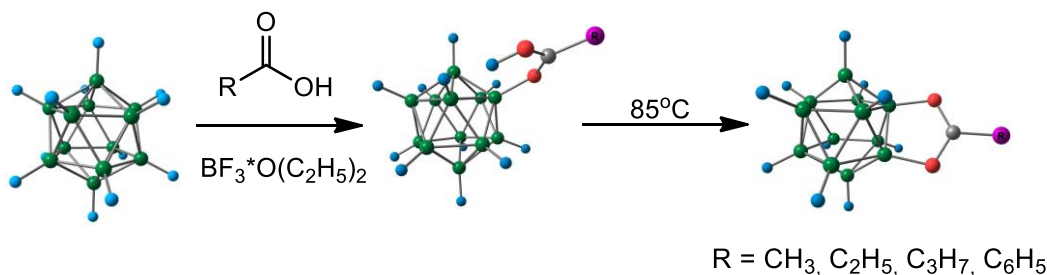
Публикация:

Monich S.V., Zhdanov A.P., Nelyubin A.V., Skribitsky V.A., Lipengolts A.A., Bunin D.A., Martynov A.G., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu. The first example of a polyhedral boron derivative of gadolinium(III) phthalocyaninate as a promising prototype of a theranostic agent // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2024. – V. 167. – a.n. 112820. DOI: 10.1016/j.inoche.2024.112820

1.4. Карбоксииевые производные *клозо*-додекаборатного аниона

Разработан метод синтеза карбоксииевых производных *клозо*-додекаборатного аниона $[1,2\text{-B}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{CR}]^-$, R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₆H₅ на основе реакций взаимодействия *клозо*-додекаборатного аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ с карбоновыми кислотами или их сложными эфирами в присутствии эфирата трехфтористого бора $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Данный процесс носит ступенчатый характер, и на первой стадии образуются монозамещенные производные

$[B_{12}H_{11}-O=C(OR')R]^-$, $R' = H, C_2H_5$, в которых органический заместитель связан с кластерным остовом через карбонильный атом кислорода. Данные производные представляют собой конденсированные с борным кластером карбоксониевые ионы, и содержат пятичленный борациклический фрагмент B_2O_2C . В отличие от своих органических аналогов, данные карбоксониевые производные обладают существенно большей стабильностью, в том числе остаются стабильными на воздухе. С помощью методов квантово-химического моделирования показано, что анион $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и карбоксониевый заместитель не образуют единой π -системы, и связывание между кластерным остовом и органическим фрагментом происходит только по σ -типу.



Руководитель работ – академик РАН Кузнецов Н.Т. (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН)

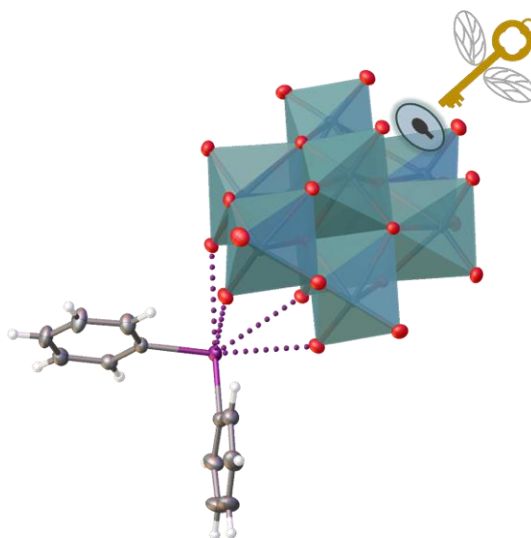
Публикация:

Kolbunova A.V., Klyukin I.N., Novikov A.S., Nelyubin A.V., Zhdanov A.P., Kubasov A.S., Selivanov N.A., Bykov A.Y., Zhizhin, K.Y., Kuznetsov N.T. Carboxonium derivatives based on closo-dodecaborate anions $[1,2-B_{12}H_{10}O_2CR]^-$: synthesis and molecular orbital analysis // *New Journal of Chemistry*. – 2024. – V. 48. – P. 8361-8370 2024, DOI: 10.1039/d4nj01048e

1.5. Формирование супрамолекулярных ассоциатов на основе галогенных связей

Учеными СПбГУ, ИНХ СО РАН и Томского политехнического университета исследовано направленное взаимодействие типа "ключ-замок"

между иодониевыми катионами (двойные σ -дырочные доноры) и краями лакун β -октамолибдата $[\beta\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$, приводящее к формированию супрамолекулярных ассоциатов на основе галогенных связей. В образующихся соединениях σ -(III)-дырки катиона распознают молибдатный остов с электронным пулом вокруг двух лакун. В структурах обнаружены и охарактеризованы различные типы галогенных связей $\text{I}\cdots\text{O}$: двухцентровые, трехцентровые бифуркатные и новые “ортогональные” связи, где атом кислорода подходит ортогонально к плоскости $\text{C}\text{--}\text{III}\text{--}\text{C}$ иодониевого катиона. Проведённые квантово-химические расчёты подтвердили природу взаимодействий и объяснили формирование тетрагонально-пирамидальных мотивов. Доказано, что использование лакунарного кластера $[\beta\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ необходимо для целенаправленной сборки таких структур. Результаты расширяют понимание супрамолекулярной организации полиоксометаллатов и открывают перспективы для дизайна новых функциональных материалов.



Руководитель работ – академик РАН Кукушкин В.Ю. (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии)

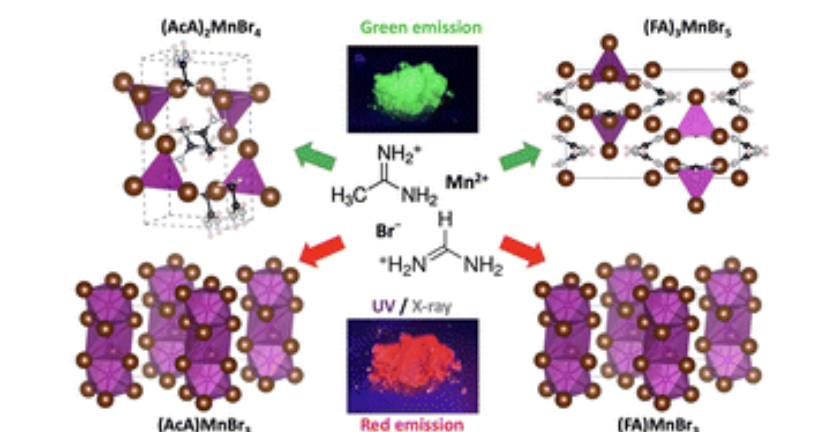
Публикация:

Soldatova N.S., Radzhabov A.D., Ivanov D.M., Burguera S., Frontera A., Abramov P.A., Postnikov P.S., Kukushkin V.Yu. Key-to-lock halogen bond-based

tetragonal pyramidal association of iodonium cations with the lacune rims of beta-octamolybdate // Chemical Science. – 2024. – V. 15. – P. 12459-12472. DOI: 10.1039/D4SC01695E

1.6. Бромиды марганца(II) с компактными органическими катионами

В последние годы гибридные галогениды марганца(II) (ГГМ) привлекли широкое внимание благодаря своим впечатляющим оптическим свойствам, низкой токсичности и простоте процедуры синтеза. Являясь эффективными люминофорами, не требующими реабсорбции, эти соединения демонстрируют потенциал для использования в качестве недорогих сцинтилляторов, обрабатываемых растворами. Однако большинство изученных на сегодняшний день ТМГ содержат большое количество органических катионов и, как следствие, характеризуются низкой плотностью и низкой способностью останавливать рентгеновское излучение. По этой причине мы изучали бромиды марганца(II) с компактными органическими катионами, такими как формамидиний (FA⁺) и ацетамидиний (AcA⁺). В частности, мы синтезировали четыре новые фазы, две из которых характеризуются октаэдрической координацией ионов марганца ((FA)MnBr₃ и (AcA)MnBr₃) и красным излучением, тогда как две другие имеют тетраэдрическую координацию ионов Mn²⁺ ((FA)₃MnBr₅ и (AcA)₂MnBr₄) и зеленое излучение. Измерения фотолюминесценции (ФЛ) и радиолуминесценции продемонстрировали высокие квантовые выходы ФЛ и приемлемые световые выходы при сцинтилляции соединений на основе ацетамидиния. Кроме того, в отличие от большинства известных сцинтилляторов на основе ГГМ, обнаруженные материалы обладают относительно высокой плотностью из-за небольшой доли объема, занимаемой органическими катионами, поэтому их коэффициенты ослабления рентгеновского излучения сопоставимы с хорошо известными оксидными сцинтилляторами.



Руководитель работ – член-корреспондент РАН Гудилин Е.А. (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах)

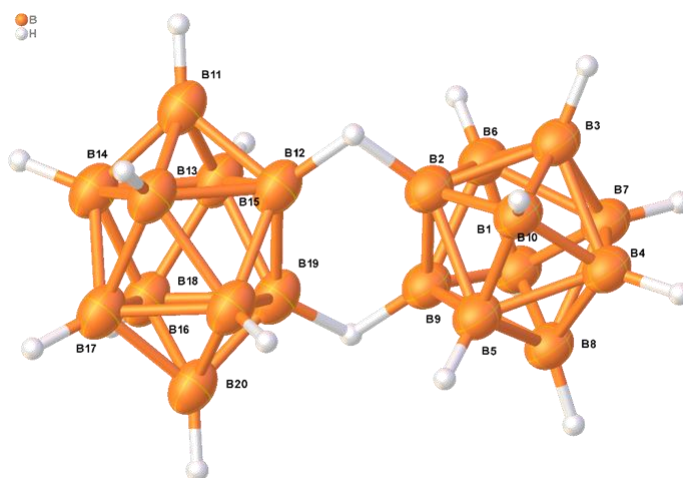
Публикация:

Fateev S.A., Kozhevnikova V.Y., Kuznetsov K.M., Belikova D.E., Khrustalev V.N., Goodilin E.A., Tarasov A.B. Optical and scintillation properties of hybrid manganese(II) bromides with formamidinium and acetamidinium cations // Dalton Transaction. – 2024. – V. 53. – P. 2722-2730. DOI: 10.1039/D3DT03452F

1.7. Новый изомер октадекагидроэйкозаборатного аниона

Коллективом авторов из ИОНХ РАН и РТУ МИРЭА разработан метод получения нового изомера полиэдрического аниона бора $[B_{20}H_{18}]^{2-}$. В ходе исследования процесса $[транс-B_{20}H_{18}]^{2-} \rightarrow [изо-B_{20}H_{18}]^{2-}$ перегруппировки в октадекагидроэйкозаборатном анионе под действием УФ-излучения (перегруппировка Хоторна) установлено, что реакция не заканчивается образованием *изо*-формы, как считалось ранее. В течение нескольких суток образующийся *изо*-изомер октадекагидроэйкозабората аниона переходит в новый, более термодинамически устойчивый *кросс*-изомер. Квантово-химические расчеты методом DFT-PBE/L22 показали, что перегруппировка $[транс-B_{20}H_{18}]^{2-}$ в $[изо-B_{20}H_{18}]^{2-}$ происходит в три стадии. Максимальная энергия активации Гиббса вдоль пути реакции составляет 35,6 ккал/моль. Изомеризация $[изо-B_{20}H_{18}]^{2-}$ в $[кросс-B_{20}H_{18}]^{2-}$ происходит в одну стадию,

причем изомер $[\text{cross-B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ является термодинамически более стабильным. Строение *cross*-изомера, установленное по данным РСА монокристаллов $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{cross-B}_{20}\text{H}_{18}] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$, приведено на рисунке.



Руководители работ – академик РАН Кузнецов Н.Т. и член-корреспондент РАН Жижин К.Ю. (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН)

Публикация:

Shamsiev R.S., Avdeeva V.V., Kubasov A.S., Matveev E.Yu., Eshtukova-Shcheglova E.A., Golubev A.V., Privalov V.I., Malinina E.A., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T. New Isomeric Form of the Octadecahydroeicosaborate Anion: ^{11}B NMR Spectra, DFT Calculations, and single-crystal X-ray diffraction data for cross- $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]_2$ // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2024. – V.173. – a.n. 113911. DOI: 10.1016/j.inoche.2025.113911

1.8. Кубановые комплексы меди(I) на основе арсиновых лигандов для дизайна сцинтилляционных материалов с ультранизким пределом обнаружения рентгеновского излучения

На основе ариларсиновых лигандов получен новый подкласс Cu_4I_4^- кубановых комплексов меди(I), проявляющих яркую фосфоресценцию с квантовым выходом около 100% и короткими временами жизни эмиссии

(4.4–4.9 мкс). При рентгеновском облучении комплексы обладают эффективной рентгенолюминесценцией с практически идеальной линейной зависимостью отклика в широком диапазоне приложенных доз излучения (0–641.1 мкГр/с). Потенциал практического применения полученных комплексов продемонстрирован на примере создания на их основе жёлтых и белых светодиодов с УФ-накачкой, а также в качестве сцинтилляционных материалов для рентгеновской визуализации с ультранизким пределом обнаружения (18.1–37.1 нГр/с). Полученные результаты открывают новые возможности для дизайна недорогих высокоэффективных светодиодов и сцинтилляционных материалов на основе комплексов меди(I).



Кубановые комплексы меди(I), проявляющие эффективную фосфоресценцию с почти 100% квантовым выходом, а также обладающие очень низкими пределами обнаружения рентгеновского излучения.

Руководитель работ – д.х.н. Артемьев А.В. (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН)

Публикация:

Demyanov Y.V., Ma Z., Jia Z., Rakhmanova M.I., Carignan G.M., Bagryanskaya I.Y., Sulyaeva V.S., Globa A.A., Brel V.K., Meng L., Meng H., Lin Q., Li J., Artemev A.V. Copper(I)-Arsine Clusters with a Near-Unity Phosphorescence Quantum Yield for X-Ray Scintillation and LED Applications //

1.9. Синтез и физико-химические свойства комплексов платины и палладия с ароматическими лигандами

С использованием методики спектрофотометрического титрования изучена способность к интеркаляции в ДНК этилендиаминовых комплексов Pt(II) и Pd(II) с ароматическими лигандами (2,2'-бипиридил, 1,10-фенантролин, кумарин-6, 2-фенилпиридин, 2-(2'-тиенил)пиридин, 7,8-бензохиолин, нильский красный, метил-2-фенил-4-хиолинкарбоксилат). Зафиксировано снижение оптической плотности комплексов в длинноволновой области спектра в присутствии ДНК, свидетельствующее об их внедрении в спираль ДНК. Получены циклометаллированные комплексы Pd(II) $[(PdL1)_2Cl]Cl$ и $[(PdL2)_2Cl]Cl$ с лигандами (2E)-2-(1-фенилэтилиден)гидразин-1-карбоксамидом (L1) и (2E)-N-фенил-2-(1-фенилэтилиден)гидразин-1-карбоксамида (L2), доказаны их состав и строение методами 1H , ^{13}C , 1H - ^{13}C HMQC, 1H - ^{13}C HMBC, 1H - 1H dqf-COSY и 1H - 1H NOESY экспериментов спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии, ИК и электронной спектроскопии.

Продемонстрирована каталитическая активность полученных комплексов в реакциях C-C кросс-сочетания Сузуки-Мияуры, субстратами которой выступают бром-замещенные ароматические карбонильные соединения. Синтезирован комплекс Pt(II) с ароматическим азометином N_2O_2 -типа – N,N'-бис(3-метоксисалицилиден)-1,2-фенилендиамином. Охарактеризованы спектральные и люминесцентные свойства комплекса в растворителях с различным значением параметра Z, при 77 К измерено время жизни люминесценции – 12 мкс.

Руководитель работ – профессор, д.х.н. Бойцова Т.Б. (Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Факультет химии)

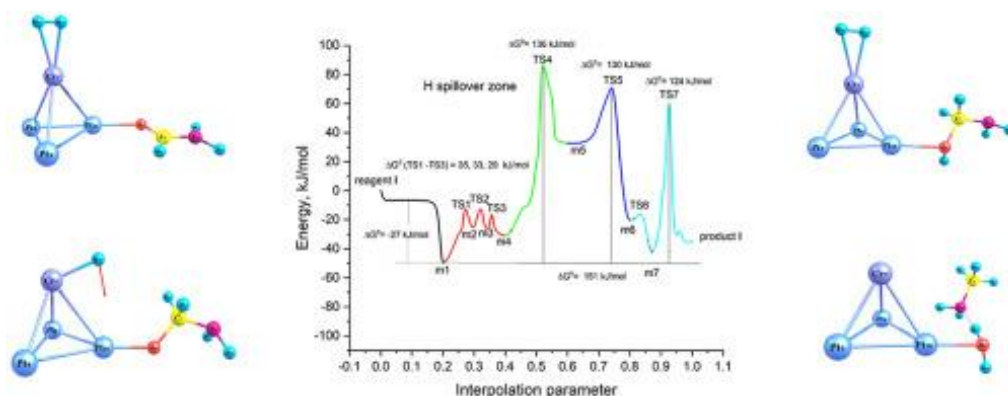
Публикация:

Малкова У.А., Демидов Е.В., Кузьмина Н.В., Плеханов А.Ю., Пузык М.В. Спектрально-люминесцентные исследования взаимодействия 1-пиренметиламина с нуклеиновыми кислотами в воде. // Оптика и спектроскопия. – 2024. – №7. – С. 786-788. DOI: 10.61011/OS.2024.07.58904.6892-24

1.10. Квантово-химическое исследование биметаллических кластеров Pt₃Cr

Подтверждено, что кластеры Pt₃M (M = V, Cr) безбарьерно адсорбируют молекулы H₂ любыми металлическими центрами. Выявлена способность атомов 3d-металлов к молекулярной адсорбции H₂ в отличие от диссоциативной адсорбции молекул водорода на платиновых центрах. Установлено, что причиной молекулярной адсорбции H₂ на кластерах с атомами 3d-металлов является большое различие в энергиях σ-связывающей МО H₂ и МО, содержащих 3d-АО металлов высокой энергии. Квантово-химическим методом DFT/PBE0/def2tzvp с использованием функционала NEB построены пути минимальной энергии (МЕР) с участием модельных биметаллических кластеров. Рассчитаны оптимальные структуры, соответствующие минимумам энергии и переходным состояниям, оценены энергетические барьеры в ходе реакций. Показано, что активационные барьеры для вышеуказанной реакции без катализатора приближаются на обеих стадиях к 300 кДж/моль. В случае кластерных фрагментов Pt₄ наибольшие значения активационных барьеров снижаются до 228 (I стадия) и 163 кДж/моль (II стадия). Использование в такой же системе биметаллических кластеров, например, на основе Pt₃V снижает энергии активации I и II стадий реакции до 148 и 131 кДж/моль, соответственно, для Pt₃Cr – 140 и 114 кДж/моль. С целью выяснения каталитической способности на уровне молекулярного взаимодействия проанализирована природа

активационных барьеров реакции гидрирования с использованием кластеров Pt_3M . Миграция атомов H между металлическими центрами и к гидрируемому субстрату биметаллических кластерах осуществляется под действием смещений, соответствующих нормальным колебаниям систем с мнимыми частотами в переходных состояниях (TS). Большую роль в миграции H играет образование мостиковых групп M—H—M' над кластерными металлическими ребрами, позволяющее при колебаниях атомам смещаться в области наибольшего перекрытия АО с соседними металлическими центрами.



Руководитель работ – профессор, д.х.н. Буслаева Т.М. (МИРЭА - Российский технологический университет)

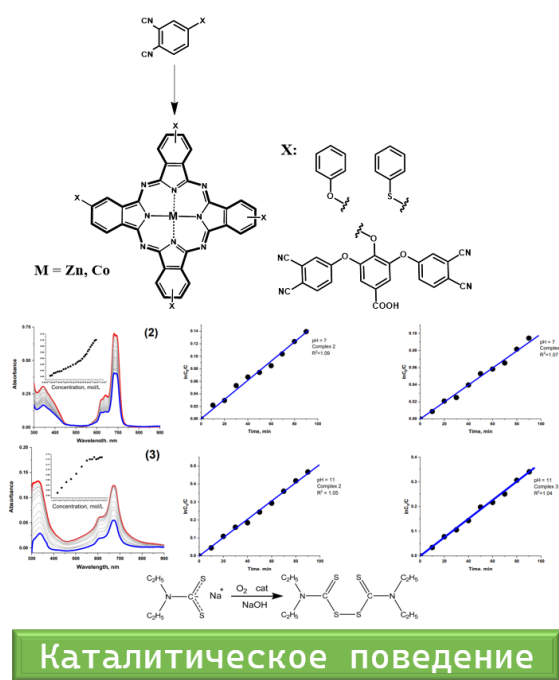
Публикация:

Panina N.S, Klyukin I.N. Fischer A.I., Buslaeva T.M., Zhizhin K.Yu. Quantum-chemical study of Pt_3Cr bimetallic clusters as catalysts for the hydrogenation process // International Journal of Hydrogen Energy. – 2024. – V. 105. – P. 267 – 277. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2025.01.189

1.11. Синтез и физико-химические свойства фенил- и фенокси-замещенных фталоцианинатов d-металлов

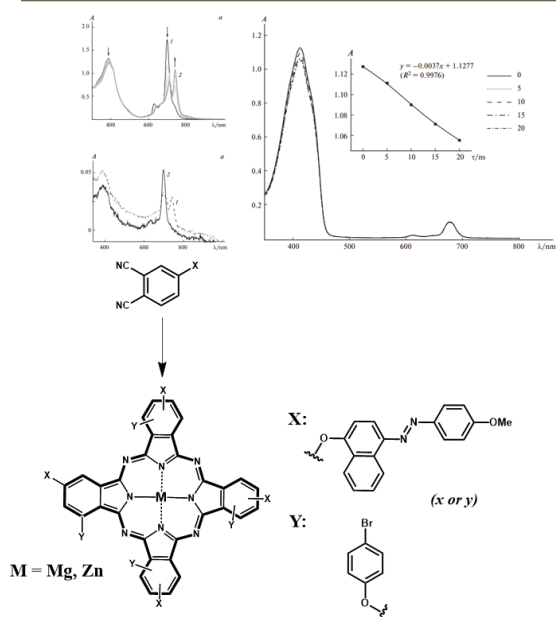
Получены комплексы фталоцианинов цинка, кобальта и магния с фенокси-, фенилсульфанил-, бромфенокси-, метоксифенилазонафтокси- и бисдицианофеноксикарбоксифенокси- замещением в макроцикле. Комплексы цинка и кобальта продемонстрировали высокую эффективность

при использовании их в качестве катализаторов реакции сочетания -SH содержащих соединений. Для комплексов магния и цинка как потенциальных сенсibiliзирующих агентов были определены значения квантовых выходов синглетного кислорода, составившие ~0.26-0.69 (Φ_F). Наиболее интенсивная генерация синглетных форм кислорода ($\Phi_F = 0.69$) была обнаружена у непериферически замещенного тетра-3-[(4-метоксифеноксиазо)нафтокси]фталоцианината цинка.



Каталитическое поведение

Флуоресцентная активность



Руководитель работ – д.х.н. Вашиурин А.С. (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН)

Публикации:

Erzunov D., Tonkova S., Sarvin I., Vashurin A. Synthesis and Catalytic Activity of Novel Complexes Based on Cyano-Substituted Phthalocyanines as Promising Drug Conversion Agents // Scientia Pharmaceutica. – 2024. – V. 92. – a.n. 47. DOI: 10.3390/scipharm92030047

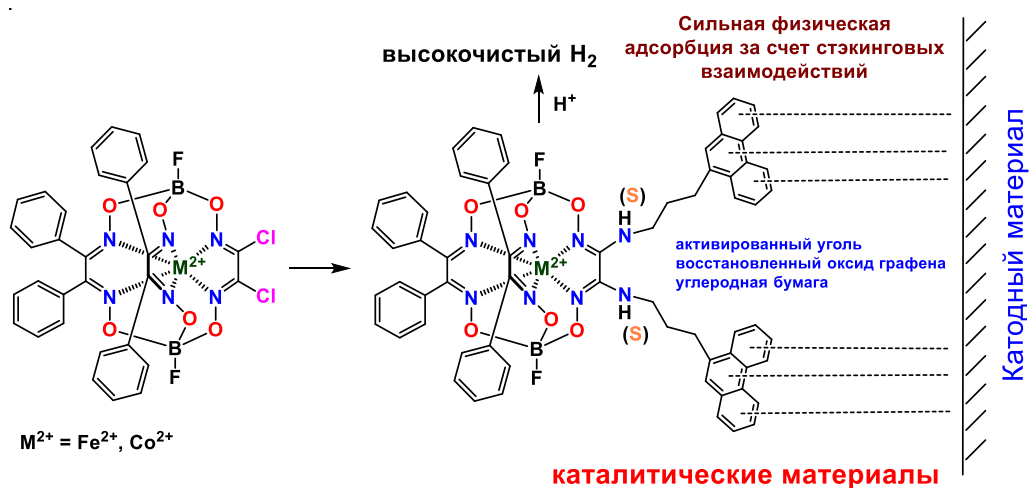
Erzunov D., Alekseeva A., Sarvin I., Tonkova S., Vashurin A. The role of spacer heteroatomic fragment in spectroscopic and luminescent behaviour of phenyl-substituted phthalocyanine complexes // Journal of Porphyrins and

Phthalocyanines. – 2024. – V. 28. – P. 701-709. DOI: 10.1142/S1088424624500469

Bychkova A.N., Tikhomirova T.V., Mykina E.A., Shishliva A.A., Botnar A.A., Vashurin A.S. Synthesis of precursors of zinc and magnesium phthalocyanines substituted by azochromophore fragments and their spectroscopic and luminescence properties // Russian Chemical Bulletin – 2024. – V. 73. – P. 965-974. DOI: 10.1007/s11172-024-4209-7

1.12. Одноатомные электрокатализаторы получения высокочистого водорода с максимальной эффективностью использования каталитически-активных *3d*-металлоцентров

Были получены моно- и дифенантренилсодержащие клатрохелаты железа и кобальта(II) (в т.ч., первые соединения этого типа, не содержащие атомов серы как потенциального “каталитического яда”). Установлено, что они являются электрокатализаторами реакции выделения водорода $2\text{H}^+/\text{H}_2$ в гомогенных растворах и обладают высокой физической адсорбцией по отношению к активированному углю и восстановленному оксиду графена как практически-важным углеродным материалам с высокой площадью поверхности и большим объемом микропор. Такие одноатомные металлокомплексные электрокатализаторы образуют монослои на поверхности катодных материалов полупромышленных электролизеров воды и могут быть использованы вместо частиц платиновых металлов для эффективного получения высокочистого водорода. Гибридные органо-неорганические каталитические системы с иммобилизованными моноатомными клатрохелатными электрокатализаторами имеют существенно увеличенную поверхностную концентрацию электрокаталитически-активных инкапсулированных *3d*-металлоцентров. Электрохимически-генерированные комплексы кобальта(I) являются каталитически-активными устойчивыми интермедиатами и наиболее перспективны для их практического использования.



Руководитель работ – профессор, д.х.н. Волошин Я.З. (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН)

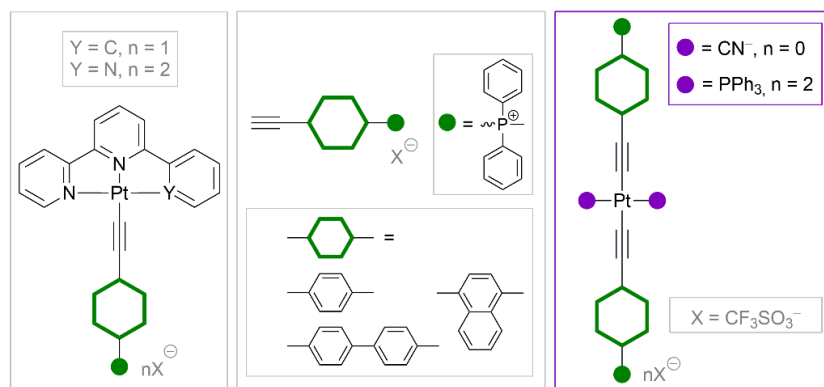
Публикация:

Limarev I.P., Belova S.A., Vologzhanina A.V., Dorovatovskii P.V., Budnikova Y.H., Khrizanforova V.V., Sterligov G.K., Grigoriev S.A., Kottsov S.Yu., Teplonogova M.A., Ivanov V.K., Dedov A.G., Voloshin Y.Z. In a search of the single-atom electrocatalysts for hydrogen production: The first sulfur-free mono- and diphenanthrenyl-terminated iron and cobalt(II) clathrochelates versus their thioanalogs // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2024. – V. 192. – P. 285–299. DOI: 10.1016/j.psep.2024.10.030

1.13. Комплексы Pt(II) с лигандами D-π-A типа: синтез и исследование фотофизических свойств

В рамках развития направления, связанного с созданием молекулярных триплетных эмиттеров с эффективным внутренним переносом заряда, синтезировано несколько серий люминесцентных комплексов Pt(II), несущих на периферии лигандного окружения катионную фосфониевую или пиридониевую группу (т.н. органо-неорганические гибридные комплексы). Экспериментально и при помощи квантово-химических расчетов исследованы их фотофизические и *stimuli responsive* свойства. Показано, что

люминесцентные свойства всех полученных соединений зависят от природы линкера между донорной и акцепторной группами алкинильных лигандов.



Комплексы Pt(II) с алкинилфосфониевыми лигандами типа D-π-A.

Руководитель работ – профессор, д.х.н. Грачева Е.В. (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии)

Публикации:

Paderina A., Sizova A., Grachova E. Cationic or Neutral: Dependence of Photophysical Properties of Bis-Alkynylphosphonium Pt(II) Complexes on Ancillary Ligand // *Chemistry - A European Journal*. – 2024. V. 30. – a.n. e202402242. DOI: 10.1002/chem.202402242

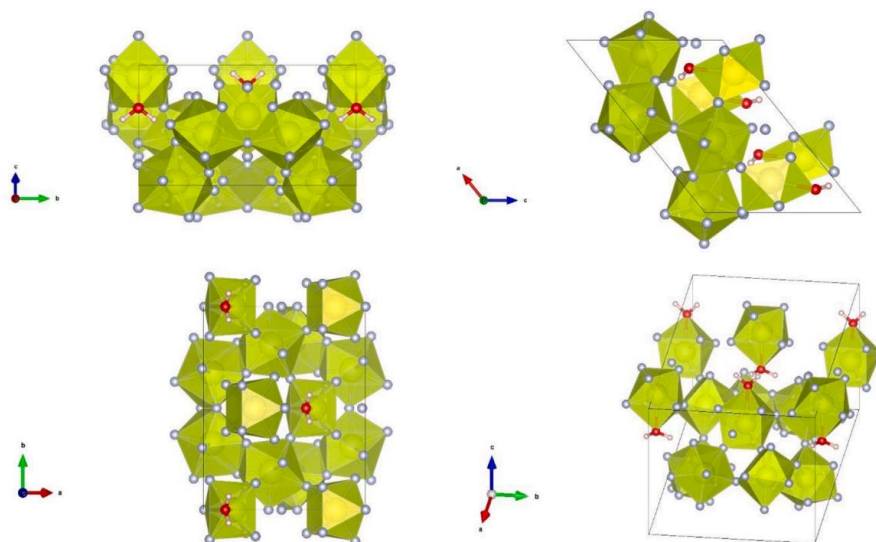
Paderina A., Slavova S., Tupikina E., Snetkov D., Grachova E. Aggregation Game: Changing Solid-State Emission Using Different Counterions in Monoalkynylphosphonium Pt(II) Complexes // *Inorganic Chemistry*. – 2024. – V. 63. P. 17548-17560. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.4c02130

Petrovskaja A., Petrovskii S., Sizova A., Sizov V., Paderina A., Müller C., Grachova E. Dual Emissive Mono- and Bis-alkynylpyridinium Pt(II) Complexes: Synthesis and Luminescent Properties // *Organometallics*. – 2024. V. 43. – P. 2495-2504. DOI: 10.1021/acs.organomet.4c00115

1.14. Новый кристаллический гидрат тетрафторида церия

Синтезирован новый кристаллический гидрат фторида церия(IV) состава $(\text{CeF}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ce}_3\text{F}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$). Физико-химические свойства полученного

соединения охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа, ЯМР спектроскопии, термического анализа и др. Показано, что $\text{Ce}_3\text{F}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}$ обладает структурой, характерной также для гидратов тетрафторида урана или нептуния ($\text{U}_3\text{F}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Np}_3\text{F}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}$). При этом полученное соединение является первым гидратом фторида церия(IV) с достоверно определенной кристаллической структурой.



Проекции кристаллической структуры гидрата фторида церия(IV) $\text{Ce}_3\text{F}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

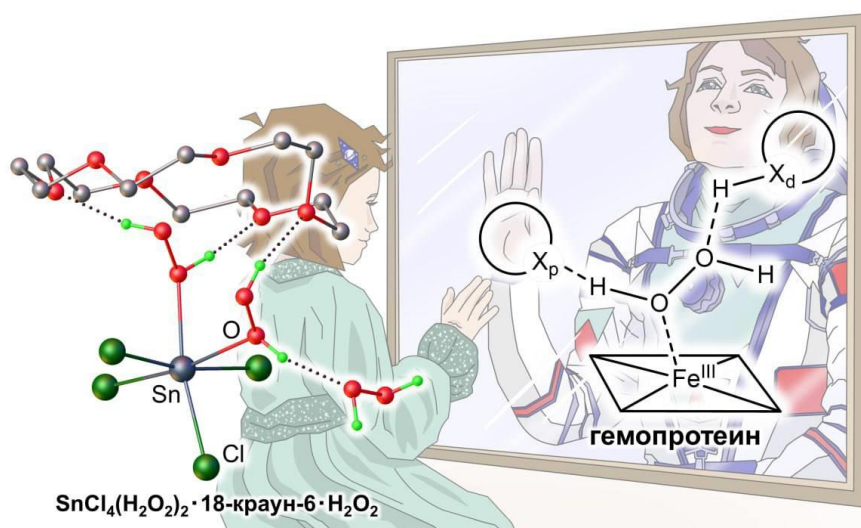
Руководитель работ – д.х.н. Ильин Е.Г. (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН)

Публикация:

Il'in E., Parshakov A., Churakov A., Iskhakova L., Filippova A., Kottsov S., Demina L., Goeva L., Simonenko N., Privalov V., Baranchikov A., Ivanov V. Hydrothermal transformations of hydrated cerium (IV) fluoride in NaOH or HF media. The first crystal structure in the cerium tetrafluoride hydrate family // Journal of Fluorine Chemistry. – 2024. – V. 279. – a.n. 110337. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2024.110337

1.15. Комплексы олова с пероксидом водорода

Предложен новый подход к получению комплексов с пероксидом водорода, который состоит в том, что чистый безводный пероксид водорода используется и как лиганд, и как растворитель. Для этого был разработан способ получения безводного 99.9% пероксида водорода, который далее использовали в этой работе. В качестве исходного вещества для взаимодействия с пероксидом водорода выбрали тетрахлорид олова, а для стабилизации и кристаллизации комплексов использовали краун-эфир. Таким образом удалось выделить комплексы $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 18\text{-краун-6}$ и $2[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 18\text{-краун-6}$ и, впервые для комплексов с пероксидом водорода, получить полные структурные данные с локализованными атомами водорода. Анализ структурных данных и квантово-химические расчёты показали наличие синергии между координационной связью атомов олова с молекулами пероксида водорода и водородными связями, которые образует пероксид водорода с молекулами краун-эфира. Это объясняет, почему координация пероксида водорода, хотя и невозможна в водных растворах в равновесных условиях, широко распространена в природе.



Фрагмент кристаллической структуры комплекса тетрахлорида олова с пероксидом водорода, стабилизированного молекулами краун-эфира и его аналогия со стабилизацией координации пероксида водорода с атомом железа гемопротейна.

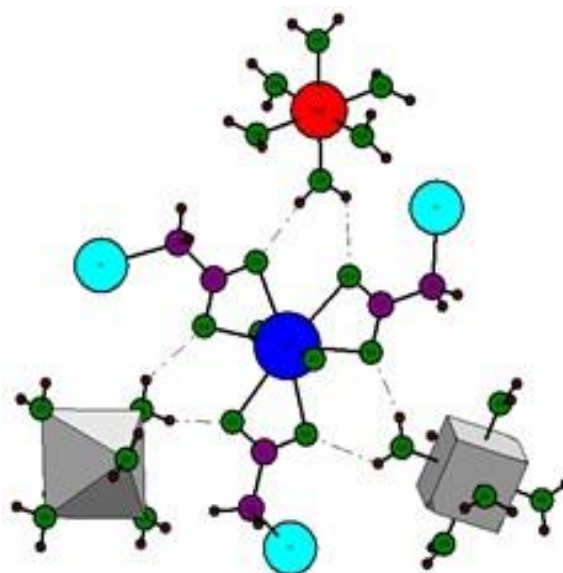
Руководитель работ – д.х.н. Приходченко П.В. (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН)

Публикация:

Medvedev A.G., Egorov P.A., Mikhaylov A.A., Belyaev E.S., Kirakosyan G.A., Gorbunova Y.G., Filippov O.A., Belkova N.V., Shubina E.S., Brekhovskikh M.N., Kirsanova A.A., Babak M.V., Lev O., Prihodchenko P.V. Synergism of primary and secondary interactions in a crystalline hydrogen peroxide complex with tin // Nature Communications. – 2024 – V. 15. – a.n. 5758. DOI: 10.1038/s41467-024-50164-9

1.16. Новые иодацетатные комплексы уранила

Проведены синтез, ИК спектроскопическое, термографическое и рентгеноструктурное исследование новых иодацетатных комплексов уранила с некоторыми двухвалентными металлами: $R[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($R = \text{Mg}^{2+}$ (I), Mn^{2+} (II), Ni^{2+} (III)), а также с имидазолами: $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]$ (IV) и $(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2)[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]$ (V). Установлено, что во всех кристаллах I–V каждый атом урана(VI) координирует три циклических бидентатных аниона CH_2ICOO^- , образуя гексагональные бипирамидальные комплексы $[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]^-$ с кристаллохимической формулой $A(B^{01})_3$, где $A = \text{UO}_2^{2+}$ и $B^{01} = \text{CH}_2\text{ICOO}^-$. С помощью молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле выяснено, что в образовании супрамолекулярной структуры полученных соединений также принимают участие галогенные связи $\text{O} \cdots \text{I} - \text{C}$. На примере стехиометрически однотипных $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{UO}_2(L)_3]_2$, где L – ацетат, акрилат, пропионат, моноиодацетат или n -бутират-ион, обнаружено закономерное повышение симметрии кристаллов от моноклинной к тригональной и кубической при увеличении объема карбоксилат-ионов.



Фрагмент структуры I, включающий один комплекс $[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]^-$, с которым водородными связями (показаны пунктиром) связаны три комплекса $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Руководитель работ – профессор, д.х.н. Серезкин В.Н. (Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева)

Публикации:

Mitina D.S., Serezhkina L.B., Grigoriev M.S., Pushkin D.V., Serezhkin V.N. Imidazolium and 2-Methylimidazolium Iodoacetatouranylates: Structure and Some Properties // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2024. – V. 98. – P. 113-119. DOI: 10.1134/S0036024424010175

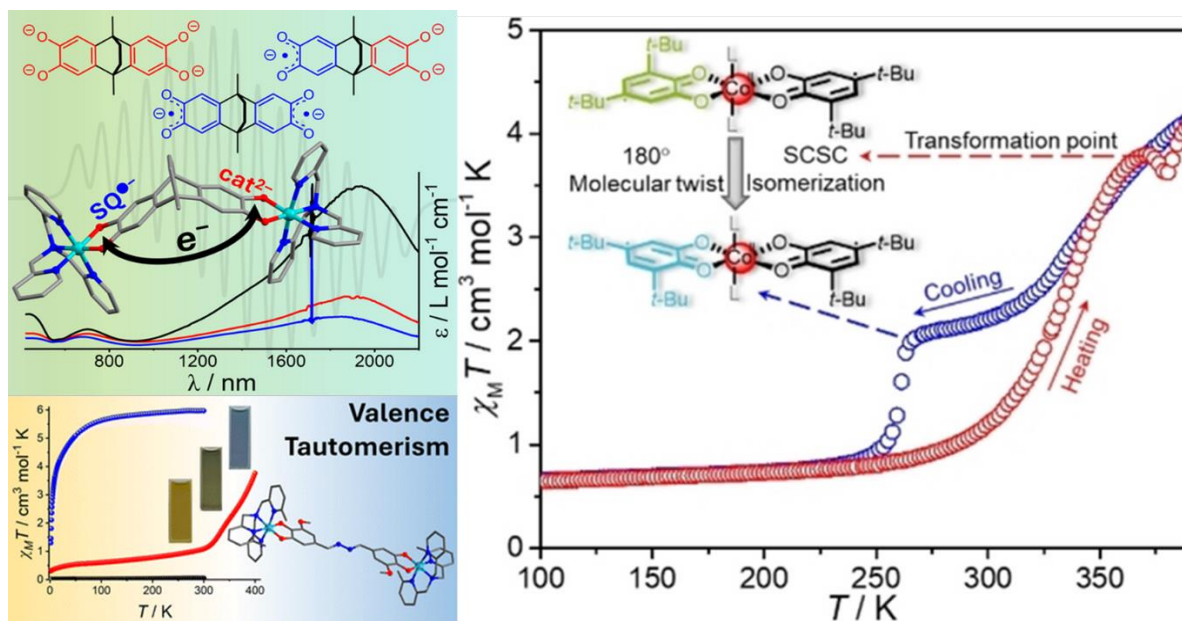
Serezhkin V.N., Grigoriev M.S., Mitina D.S., Savchenkov A.V., Serezhkina L.B. Uranyl Iodoacetates of Magnesium, Manganese and Nickel // Polyhedron. – 2024. – V. 258. – a.n. 117018. DOI: 10.1016/j.poly.2024.117018

1.17. Структурно-управляемая валентная таутомерия в моно- и биядерных диоксоленовых комплексах кобальта: теоретико-экспериментальные исследования

Систематическое квантово-химическое моделирование биядерных комплексов кобальта с мостиковыми бис(диоксоленовыми) лигандами

(2,3,6,7-тетрагидрокси-9,10-диметил-9,10-дигидро-9,10-этаноксидантраценом и 3,3',4,4'-тетрагидрокси-5,5'-диметокси-бензальдазином) и терминальными тетрадентатными N-донорными трис(2-пиридилметил)аминовыми основаниями позволило выявить молекулы, способные к переключению спиновых состояний посредством валентной таутомерии – управляемого обратимого внутримолекулярного переноса электронов между металлом и редокс-лигандом. Полученные и всесторонне исследованные целевые соединения демонстрируют одно- и двухступенчатые валентно-таутомерные перегруппировки, приводящие к варьированию магнитных свойств, что наделяет их свойствами магнитных материалов.

Моноядерный 3,5-ди-*трет*-бутил-семихиноновый комплекс кобальта, координационная сфера металлоцентра которого достроена до октаэдра 9-(пиридин-4-ил)-9*H*-карбазолом, в твердом состоянии подвергается термически индуцированной *транс-цис*-изомеризации в результате молекулярного твиста. Данный процесс сопровождается сменой характера валентно-таутомерного перехода с одноступенчатого (в *транс*-изомере) на двухступенчатый (в *цис*-изомере). Это беспрецедентное поведение подчеркивает потенциал структурной трансформации как мощного инструмента для управления магнитными свойствами валентно-таутомерных комплексов.



Валентная таутомерия в моно- и биядерных диоксоленовых комплексах кобальта.

Руководитель работ – д.х.н. Старикова А.А. (Южный федеральный университет)

Публикации:

Fischer T., Janetzki J.T., Zahir F. Zahra M., Gable R.W., Starikova A.A., Boskovic C. Tuning Valence Tautomerism in a Family of Dinuclear Cobalt Complexes Incorporating a Conjugated Bridging Bis(dioxolene) Ligand with Weak Communication // Dalton Transactions. – 2024. – V. 53. – P. 3104-3117. DOI: 10.1039/D3DT04162J

Janetzki J.T., Gransbury G.K., Gable R.W., Giansiracusa M.J., Starikova A.A., Boskovic C. Tuning Valence Tautomerism in Dinuclear Cobalt Complexes by Modulating Communication in the Bridging Ligand // European Journal of Inorganic Chemistry – 2024. – V. 27. – a.n. e202400227. DOI: 10.1002/ejic.202400227

Yue L.-T., Cherkasova S.O., Hu J.-S., Chegerev M.G., Zhao Y.-M., Liu C.-D., Yu M., Starikova A.A., Guda A.A., Yao Z.-S., Tao J. Molecular Twist-Induced Single-Crystal Isomerization and Valence Tautomeric Transitions in a Cobalt-

1.18. Комплексы Cu(II) с бис-гетарилгидразонами дикарбонильных соединений с высокой цитотоксической активностью

Получены и исследованы металлохелаты Cu(II) на основе бис-гетарилгидразонов – продуктов конденсации гетероциклических гидразинов с 2,6-диацетилпиридином, диацетилом и аценафтенхиноном, проявляющие значительную цитотоксическую активность *in vitro* по отношению к клеткам линий Hep2 (карцинома гортани) и HepG2 (гепатоцеллюлярная карцинома печени). Концентрация, при которой погибает половина раковых клеток (IC50) для соединений лежит в интервале от 0,63 – 14,2 мкМ, что кратно меньше, чем для современных противораковых препаратов цисплатина и карбоплатина - 32,2 и 33 мкМ, соответственно. Цитотоксический эффект комплексов Cu(II) с бис-хинолил- и бензимидазолгидразонами увеличивается в ряду: диацетил < аценафтехинон < 2,6-диацетилпиридин. Наибольшей активностью по отношению к линии раковых клеток HepG2 характеризуются соединения, содержащие хинолиновый, пиримидиновый, фталазиновый и бензимидазольный циклы. Исследование цитотоксического действия на нераковые линии фибробластов легких человека (MRC-5) показало, что селективность комплексов по отношению к здоровым клеткам в основном определяется природой гетероциклического фрагмента и ацидолиганда. Наибольшей избирательностью характеризуются комплексы хлорида меди с лигандами, содержащими пиримидиновый, фталазиновый и бензимидазольные фрагменты с индексом селективности выше трех.

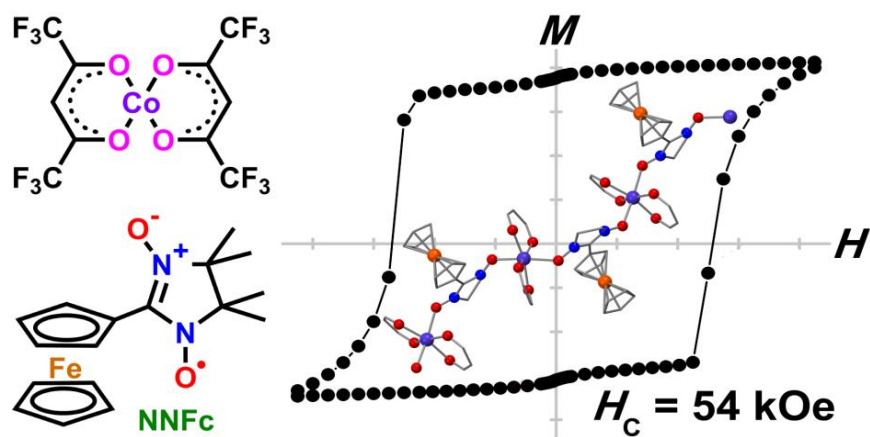
Руководитель работ – д.х.н. Щербаков И.Н. (Южный федеральный университет)

Публикация:

Kapustina A.A., Tupolova Y.P., Popov L.D., Vlasenko V.G., Gishko K.B., Berejnaya A.G., Shcherbatykh A.A., Golubeva Y.A., Klyushova L.S., Lider E.V., Lazarenko V.A., Demidov O.P., Knyazev P.A., Bachurin S.S., Nalbandyan V.B., Shcherbakov I.N. // Dalton Transactions. – 2024. – V. 53. – P. 3330-3347. DOI: 10.1039/D3DT03750A

1.19. Одноцепочечные магнетики на основе комплексов ионов 3d-металлов с ферроценил-замещенными нитронилнитроксилами

Синтезированы стабильные гетероспиновые комплексы Mn(II), Co(II), Cu(II), и Zn(II) с ферроценил-замещенным нитронилнитроксилом L. Установлено, что образование полимерно-цепочечных комплексов Mn(II) и Co(II) происходит за счет мостиковой координации парамагнитного нитронилнитроксильного фрагмента, при этом наличие объемного ферроценильного заместителя обуславливает формирование координационных узлов транс-типа в цепях $[\text{Mn}(\text{hfac})_2\text{L}]_n$ и $[\text{Co}(\text{hfac})_2\text{L}]_n$. Исследование магнитных свойств показало наличие ферримагнитного упорядочения в одномерных полимерно-цепочечных комплексах, при этом соединение $[\text{Co}(\text{hfac})_2\text{L}]_n$ проявляет свойства одноцепочечных магнетиков (Single-Chain-Magnet, SCM): медленная релаксация намагниченности ниже 13 К и гистерезис на полевой зависимости намагниченности с высокой коэрцитивной силой – 54 кЭ при 2 К.



Строение и магнитное поведение изученных одноцепочечных магнетиков.

Руководитель работ – к.х.н. Богомяков А.С. (Институт «Международный томографический центр» СО РАН)

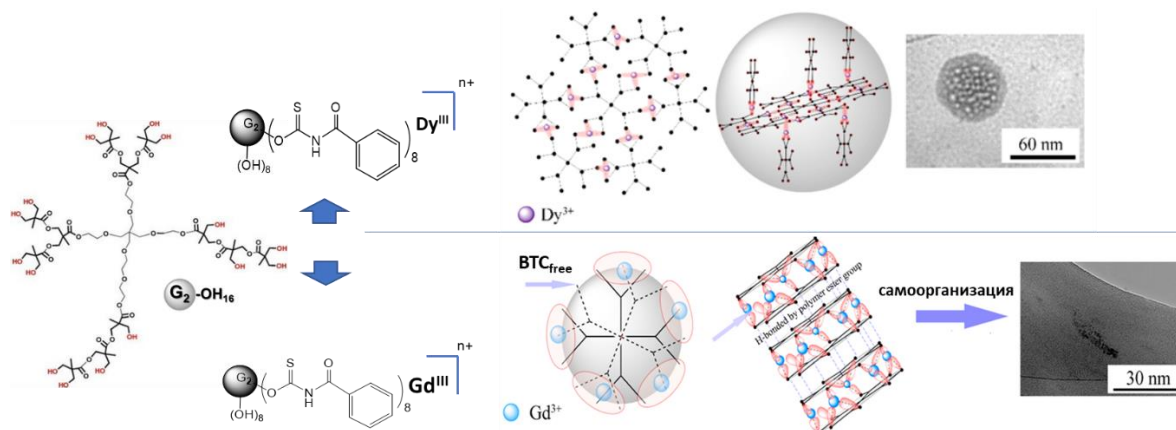
Публикации:

Maryunina K., Nigomedyanova D., Morozov V., Smirnova K., Letyagin G., Romanenko G., Efimov N., Bogomyakov A., Ovcharenko V. Ferrocenyl-substituted nitronyl nitroxide in the design of one-dimensional magnets // Dalton Transactions. – 2024. – V. 53. – P. 1714-1721. DOI: 10.1039/d3dt03858k

1.20. Подходы к созданию сложных наноструктур на основе ионов редкоземельных металлов и полиэфиров с 3D архитектурой

Разработаны подходы к формированию сложных Dy(III), Gd(III) содержащих наноструктур на платформе сверхразветвленного полиэфира второго поколения с восемью терминальными бензоилтиокарбаматными (BTC) группам. Образование металлополимерных наногибридов различной архитектуры происходит в 2 этапа. Первый - хелатирование ионов лантанидов -C=O и -C=S BTC- группами с образованием координационных узлов состава Ln(III)-3BTC (Ln=Dy, Gd), которые локализованы на периферии разветвленной полимерной платформы. Второй этап - Ln(III) - управляемая самоорганизация образующихся металлополимерных наногибридов в растворе или на поверхности с получением наноструктур

различной морфологии. Установлено, что синтезированные наноструктуры на основе ионов Gd(III) и Dy(III) и BTC-функционализированных полиэфирах с 3D архитектурой обладают парамагнитными свойствами с антиферромагнитными корреляциями для последнего. Увеличение релаксационной способности новых наноструктур в 2,5 и 3 раза для диспрозия и гадолиния, соответственно, по сравнению с нитратами, определяет перспективы новых материалов для биомедицины и тераностики.



Руководитель работ – к.х.н. Кутырева М.П. (Казанский (Приволжский) федеральный университет)

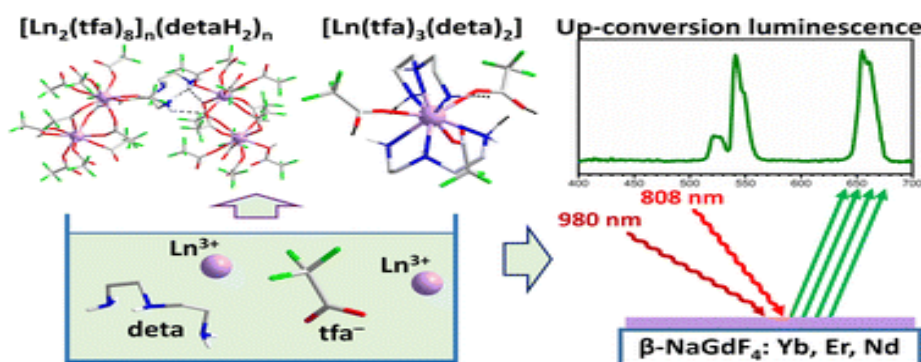
Публикация:

Kutyreva M.P., Vagapova A.I., Maksimov A.F., Khannanov A.A., Ignatyeva K.A., Kiiamov A.G., Cherosov M.A., Emelianov D.A., Kutyrev G.A. Hybrid Nanostructures of Hyperbranched Polyester Loaded with Gd(III) and Dy(III) Ions // ACS Applied Polymer Materials. – 2024. – V. 6. – P. 1662-1673. DOI:10.1021/acsapm.3c02428

1.21. Новые координационные полимеры: синтез и новые методы исследования структуры в твердом теле и в растворе

Разработаны подходы к направленному синтезу координационных полимеров цепочечного, слоистого и каркасного строения на основе полиядерных карбоксилатов редкоземельных элементов. Выявлен новый класс и синтезированы соединения, обладающие колоссальными

анизотропными коэффициентами теплового расширения, установлено влияние супрамолекулярной организации на динамику структуры и свойства соединений. Развито применение метода химического осаждения из растворов координационных соединений (МОСД) для получения тонких пленок сложных фторидов РЗЭ, впервые получены тонкие пленки, обладающие ап-конверсионной люминесценцией при возбуждении на длинах волн 808 и 980 нм. Развита методика исследования строения, структурной динамики и превращения координационных полимеров, в том числе *in situ*, с использованием метода полного рентгеновского рассеяния и анализа функции парного распределения.



Руководитель работ – к.х.н. Цымбаренко Д.М. (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет)

Публикации:

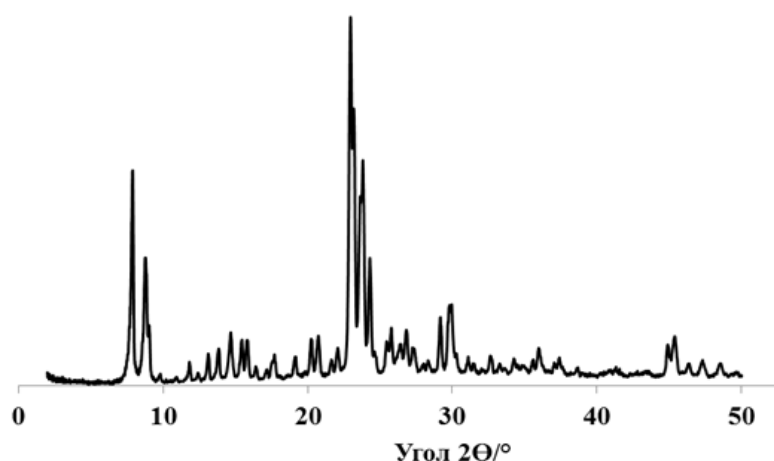
Kendin M., Shaulskaya M., Tsymbarenko D. Polytypism and Packing-Dependent Colossal Positive and Negative Thermal Expansion in a 2D Layered Cerium-Based Coordination Polymer // *Crystal Growth & Design*. – 2024. – V. 24. – P. 1474-1484. DOI: 10.1021/acs.cgd.3c01419

Burlakova M., Blinnikova D., Volkonovskiy G., Chai H., Grebenyuk D., Tsymbarenko D. The first example of polymeric lanthanide tetrakis-trifluoroacetates in chemical solution deposition of up-converting

II. ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

2.1. Синтез цеолита ZSM-5 без применения темплата

Разработан новый подход к синтезу цеолита ZSM-5 (структуры MFI) без использования органической структурообразующей добавки (темплата). Для синтеза используют доступные реагенты - кремнезоль, воду, гидроксид натрия и алюминат натрия. Нагрев смеси в тefлоновом автоклаве под действием микроволнового излучения существенно сокращает время синтеза. Получение цеолита ZSM-5, не содержащего темплата, позволяет избежать энергозатратной стадии отжига темплата, сопровождающейся образованием вредных выбросов. Дифрактограмма порошка полученного материала подтверждает наличие фазы цеолита ZSM-5 (структуры MFI), о чем свидетельствует наличие характеристических пиков в интервале 8-9° и 23-25° угла 2 θ .



Дифрактограмма порошка синтезированного цеолита ZSM-5 (структуры MFI).

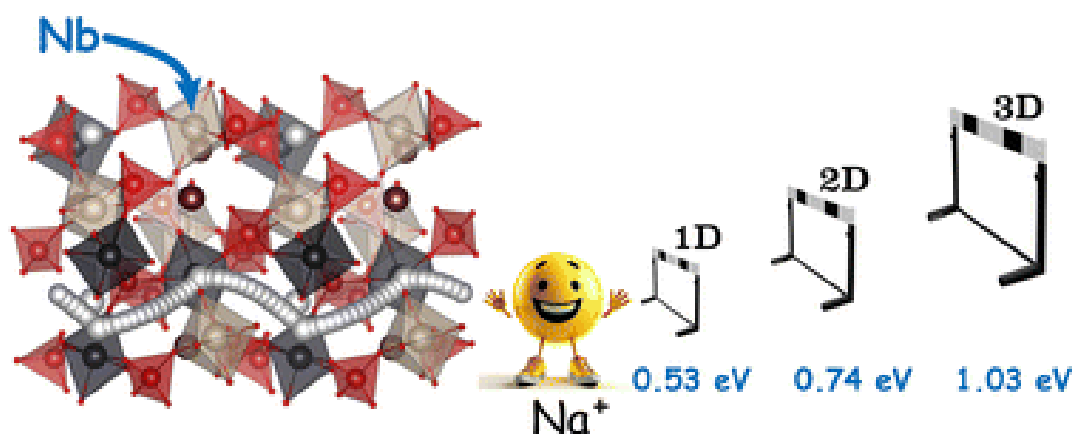
Руководитель работы – академик РАН Дедов А.Г. (РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН)

Публикация:

Дедов А.Г., Караваев А.А., Локтев А.С. Способ получения цеолита структурного типа ZSM-5 без применения темплата. Патент РФ № 2813194, опубл. 07.02.2024. Бюл. № 4.

2.2. NASICON-подобный фосфат для интеркаляции лития и натрия

Показано, что соединение $\text{LiNbV}(\text{PO}_4)_3$ способно не только к интеркаляции трех ионов Li^+ на формульную единицу, но и к деинтеркаляции иона лития, таким образом, может быть реализован четырехэлектронный процесс $\text{NbV}(\text{PO}_4)_3 + 4\text{Li}^+ + 4e \rightleftharpoons \text{Li}_4\text{NbV}(\text{PO}_4)_3$, включающий активацию последовательных редокс-переходов $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$, $\text{Nb}^{5+}/\text{Nb}^{4+}$, $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ и $\text{Nb}^{4+}/\text{Nb}^{3+}$, что соответствует удельной электрохимической емкости около 240 мАч/г в диапазоне потенциалов 1-4.1 В. Еще одной особенностью указанного фосфата является его способность к обратимой интеркаляции натрия, что является нетипичным для каркаса anti-NASICON и ранее было описано только для молибдатов. Выполненные методом DFT расчеты подтвердили, что увеличение размера октаэдрической группировки MO_6 способствует понижению барьеров диффузии иона Na^+ в структуре, которые в случае $\text{LiNbV}(\text{PO}_4)_3$ составляют 0.53, 0.74 и 1.03 эВ для 1D, 2D и 3D диффузии соответственно. Рентгенографическое исследование материала при электрохимической интеркаляции лития, выполненное в *ex situ* и *operando* режимах, выявило однофазный механизм процесса. Таким образом, проведенное исследование позволило лучше понять возможности и ограничения структурного каркаса anti-NASICON в сравнении с NASICON для использования в системах хранения энергии.



Руководители работ – член-корреспондент РАН Антипов Е.В. и к.х.н. Хасанова Н.Р. (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет)

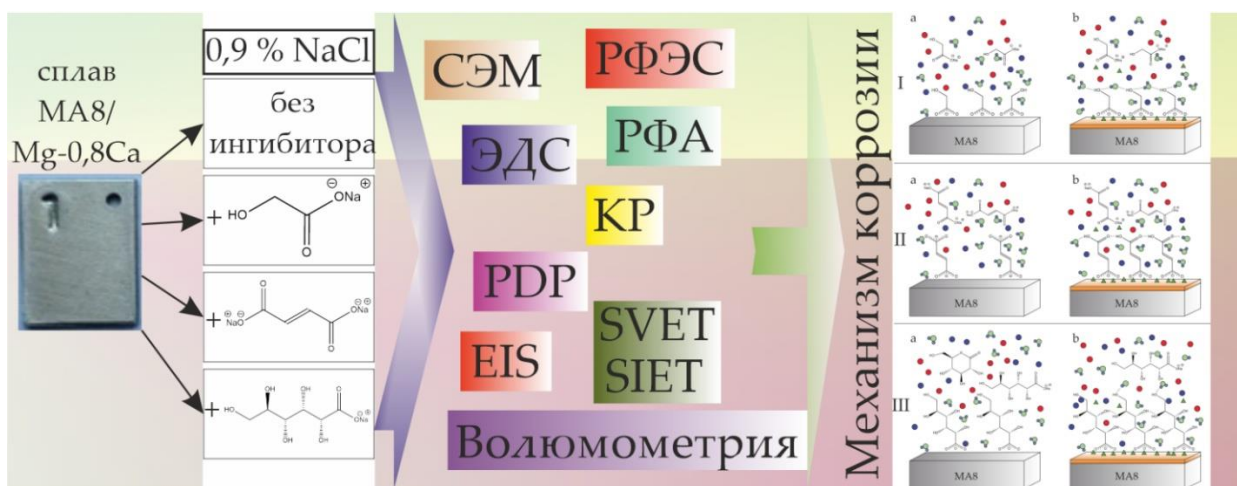
Публикация:

Cherkashchenko I.R., Panin R.V., Dembitskiy A.D., Novichkov D.A., Aksyonov D.A., Antipov E.V., Khasanova N.R. Reversible multielectron redox activity of the anti-NASICON-type phosphate $\text{LiNbV}(\text{PO}_4)_3$ towards lithium and sodium intercalation // Dalton Transaction. – 2024. V. 53. – P.16918-16928. DOI: 10.1039/D4DT02031F

2.3. Применение карбоксилатов в качестве зеленых ингибиторов коррозии магниевых сплавов для имплантационной хирургии

Впервые установлена эффективность «зеленых» ингибиторов коррозии на основе карбоксилатов для снижения интенсивности деградации многофункционального магниевое сплава MA8 (Mg-Mn-Ce) и биомедицинского сплава Mg-0,8Ca. Проведен анализ морфологии, химического состава и кинетики роста пассивирующих пленок, формируемых на сплавах в 0,9 масс. % физиологическом растворе NaCl с ингибитором. Показано, что наибольшей эффективностью обладают фумарат натрия и гликолят натрия, обеспечивающие формирование защитного слоя с высоким значением поляризационного сопротивления. Магниевые сплавы в присутствии данных ингибиторов проявляют наименьшую локальную

электрохимическую активность и наименьшую скорость коррозии. Эффективность применяемых ингибиторов составила 81%. Установлен механизм подавления процесса коррозии, основанный на сорбции молекул органических ингибиторов и формировании металлорганического каркаса. Результаты показывают высокую совместимость используемых ингибиторов с кальций-фосфатным покрытием, получаемым методом плазменного электролитического оксидирования, что свидетельствует о реальной возможности формирования биосовместимого самовосстанавливающегося гибридного покрытия на поверхности биodeградируемых магниевых сплавов для нужд имплантационной хирургии (рисунок).



Формирование биосовместимого самовосстанавливающегося гибридного покрытия на поверхности биodeградируемых магниевых сплавов.

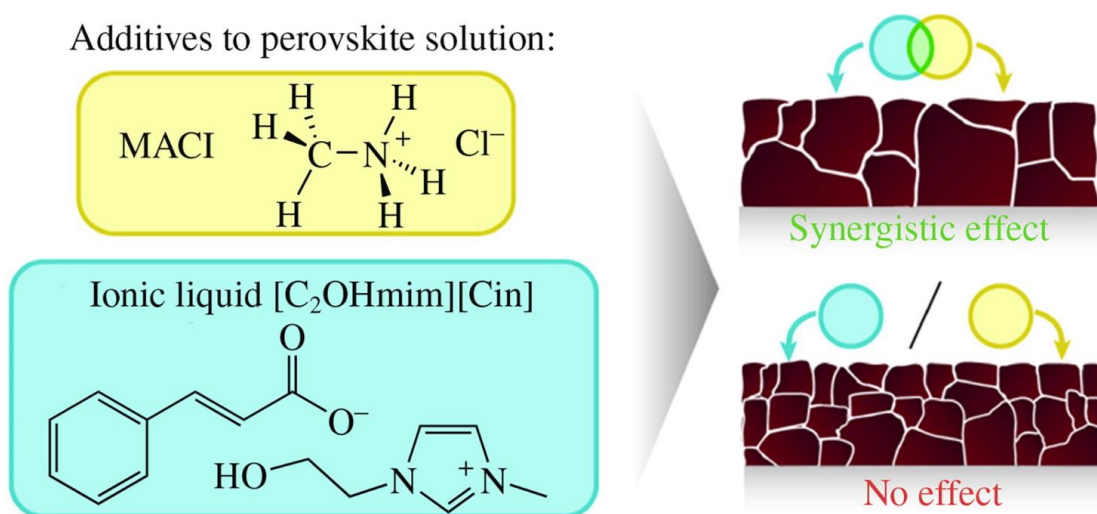
Руководители работ – профессор РАН Гнеденков А.С., член-корреспондент РАН Гнеденков С.В. (Институт химии ДВО РАН)

Публикация:

Gnednikov A.S., Sinebryukhov S.L., Nomerovskii A.D., Marchenko V.S., Ustinov A.Y., Gnednikov S.V. Carboxylates as green corrosion inhibitors of magnesium alloy for biomedical application // Journal of Magnesium and Alloys. – 2024. –V. 12. – P. 2909-2936. DOI: 10.1016/j.jma.2024.07.004

2.4. Улучшение качества перовскитных пленок и фототермическая стабильность перовскитных солнечных элементов

Впервые было обнаружено синергетическое действие ионной жидкости 1-(2-гидроксиэтил)-3-метил-1H-имидазол-3-циннамата натрия и хлорида метиламмония (MACl) на функциональные свойства смешанных гибридных перовскитов, что приводит к заметному улучшению качества перовскитных пленок и фототермическая стабильность перовскитных солнечных элементов по сравнению с эталонными устройствами.



Руководитель работ – член-корреспондент РАН Гудилин Е.А. (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах)

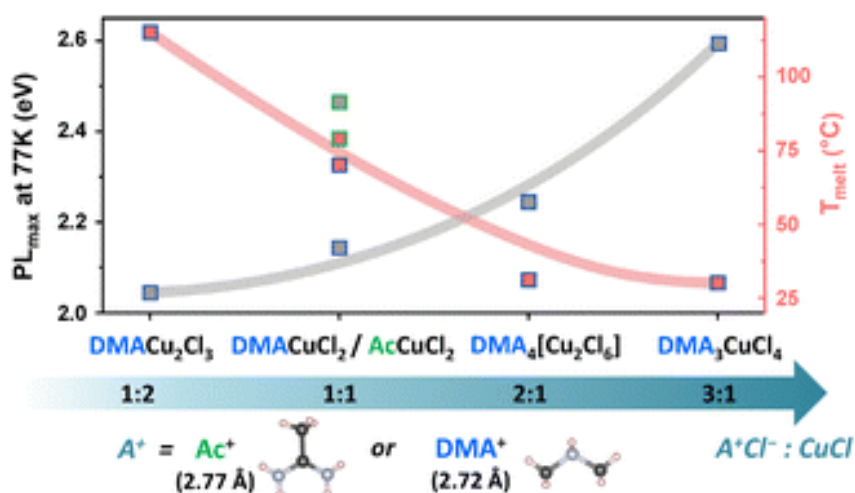
Публикация:

Udalova N.N., Petrov Andrey A., Nemygina E.M., Plukchi K.R., Goodilin E.A., Tarasov A.B. Synergistic effect of ionic liquid and methylammonium chloride in crystallization of hybrid haloplumbate for perovskite solar cells // *Mendelev Communications*. 2024. – V. 24. – P. 840-843. DOI: 10.1016/j.mencom.2024.10.023

2.5. Кристаллические фазы $AsCl/CuCl$ с органическими катионами диметиламмония и ацетамидиния

Гибридные галогениды меди(I) в настоящее время являются предметом интенсивных исследований в качестве перспективных материалов для

различных применений в оптоэлектронике. Этот класс материалов характеризуется широким структурным разнообразием, обусловленным большим разнообразием размеров и формы органических катионов. Таким образом, поиск и анализ взаимосвязей между составом, структурой и свойствами является ключевым шагом для рационального проектирования новых гибридных галоидных материалов с желаемыми свойствами. В этой работе авторы всесторонне изучили две системы $ACl/CuCl$ с органическими катионами диметиламмония (DMA^+) и ацетамидиния (Ac^+) и доказали образование пяти новых кристаллических фаз: $DMA_2Cu_2Cl_3$, DMA_2CuCl_2 , $DMA_4[Cu_2Cl_6]$, DMA_3CuCl_4 и $AcCuCl_2$. На основе рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии обнаруженные фазы характеризуются уменьшенной размерностью неорганической подрешетки (1D или 0D) и рыхло упакованной кристаллической структурой. В зависимости от структуры эти фазы демонстрируют фотолюминесценцию в диапазоне от красного до синего (при комнатной температуре и температуре 77 К), а фазы "0D" демонстрируют высокий квантовый выход - до 80%. Кроме того, было обнаружено, что изученные гибридные хлорокупраты с компактными органическими катионами плавятся без разложения при относительно низких температурах (от 32 до 120 °C), что открывает перспективы для потенциально полезной низкотемпературной обработки новых эффективных светоизлучающих материалов.



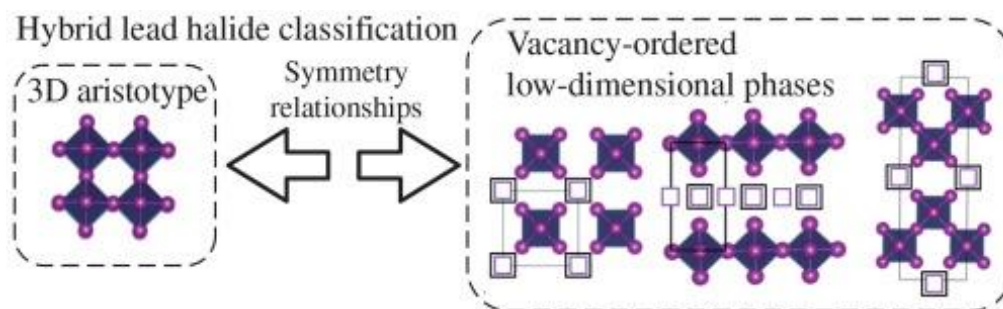
Руководитель работ – член-корреспондент РАН Гудилин Е.А. (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах)

Публикация:

Belikova D.E., Fateev S.A., Khrustalev V.N., Kozhevnikova V., Ordinartsev A.A., Dzuban A.V., Goodilin E.A., Tarasov A.B. Bright luminescence of new low-melting copper(I) chlorides with compact organic cations // Journal of Materials Chemistry C. – 2024. – V. 12. – P. 13537-13544. DOI: 10.1039/D4TC02152E

2.6. Подход к созданию классификации гибридных галогенидов свинца

Впервые на основе соотношений группа–подгруппа симметрии представлен подход к созданию четкой классификации гибридных галогенидов свинца с кристаллическими структурами, связанными с перовскитом, с низкой размерностью вакансий, упорядоченными по типу перовскита, для облегчения идентификации и прогнозирования гибридных материалов из галогенидов свинца, обладающих желаемыми свойствами.



Руководитель работ – член-корреспондент РАН Гудилин Е.А. (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах)

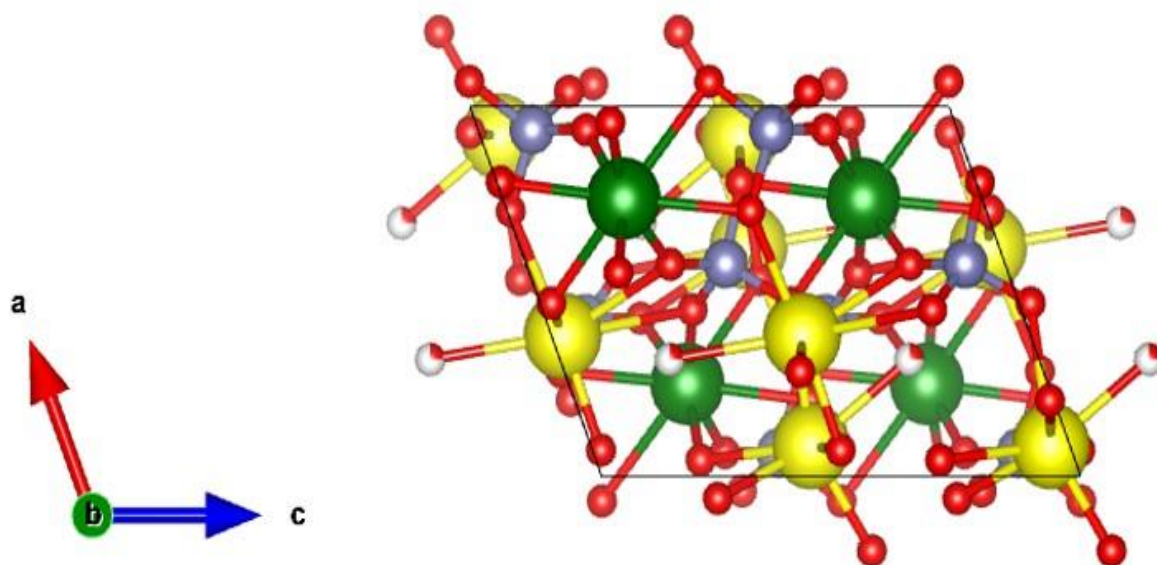
Публикация:

Marchenko E.I., Kobeleva E.A., Eremin N.N., Goodilin E.A., Tarasov A.B. Symmetry relationships between hybrid lead halide perovskite-derived phases: vacancy ordering as a key classification factor // *Mendeleev Communications*. – 2024. – V. 34. – P. 650-652. DOI: 10.1016/j.mencom.2024.09.008

2.7. Новый двойной кристаллический ортофосфат (Na,Ce)₂Ce(PO₄)₂ · xH₂O, со смешанной степенью окисления церия

Впервые получен и охарактеризован новый кристаллический двойной ортофосфат церия состава $\text{Na}_{1.97}\text{Ce}_{1.03}(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, содержащий церий одновременно в двух степенях окисления. Присутствие в структуре нового соединения трехвалентного церия в количестве 10% от общего содержания церия достоверно подтверждено методами HERFD-XANES и ЭПР-спектроскопии. Полученный новый гидрат фосфата натрия-церия имеет туннельную структуру, в которой катионы Ce^{3+} , наиболее вероятно, частично занимают позиции Na^+ . Подобные особенности структуры позволяют предположить наличие у синтезированного продукта высокой натрий-ионной проводимости. Установлено, что кристаллическая структура нового соединения (пр. гр. $P21/c$, $a=6.9441(2) \text{ \AA}$, $b=11.6805(3) \text{ \AA}$, $c=9.3434(3) \text{ \AA}$,

$\beta=111.6827(18)^\circ$) не имеет прямых аналогов среди кристаллических структур двойных фосфатов четырехвалентных металлов.



Кристаллическая структура $\text{Na}_{1.97}\text{Ce}_{1.03}(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в проекции вдоль оси b . Желтыми сферами представлены атомы Na, зелеными – атомы церия, фиолетовыми – атомы фосфора красными – атомы кислорода, белыми сферами с красными метками – молекулы воды.

Руководитель работ – член-корреспондент РАН Иванов В.К. (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН)

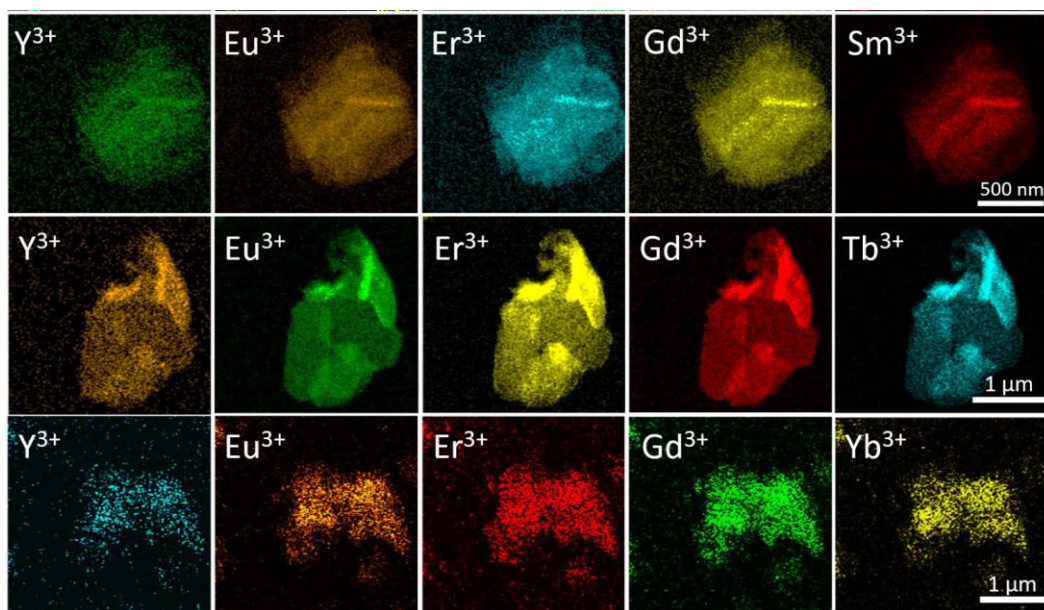
Публикация:

Baranchikov A.E., Kozlova T.O., Istomin S.Ya., Mironov A.V., Vasilchikova T.M., Gippius A.A., Plakhova T.V., Vasilyeva D.N., Ivanov V.K.. Sodium Cerium Phosphate, $(\text{Na,Ce})_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, with Mixed Cerium Oxidation States // ChemistrySelect. – 2024. – V.9. – a.n. e202401010. DOI: 10.1002/slct.202401010

2.8. Синтез и термическое разложение высокоэнтропийных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ

Впервые получены высокоэнтропийные слоистые гидроксохлориды редкоземельных элементов – многокатионные соединения со слоистой структурой и эквимольным содержанием катионов. Высокоэнтропийные

слоистые гидроксохлориды $(\text{Sm, Eu, Gd, Y, Er})_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Eu, Gd, Tb, Y, Er})_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Eu, Gd, Dy, Y, Er})_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{Eu, Gd, Y, Er, Yb})_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ были синтезированы экспрессным (30 мин) одностадийным методом, основанным на использовании гомогенного осаждения в условиях гидротермальной-микроволновой обработки. Показано равномерное распределение катионов в полученных дисперсных материалах. Уточнение параметров элементарной ячейки подтвердило линейную зависимость между параметрами ячейки и средним радиусом катионов в полученных соединениях. Термическая стабильность высокоэнтропийных слоистых гидроксохлоридов оказалась сопоставима с термической стабильностью индивидуальных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ. В зависимости от состава высокоэнтропийного соединения, взаимодействие катионов приводит либо к сенсбилизации, либо к тушению люминесценции европия.



Элементное картирование частиц 3 различных высокоэнтропийных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ в режиме просвечивающей растровой электронной микроскопии.

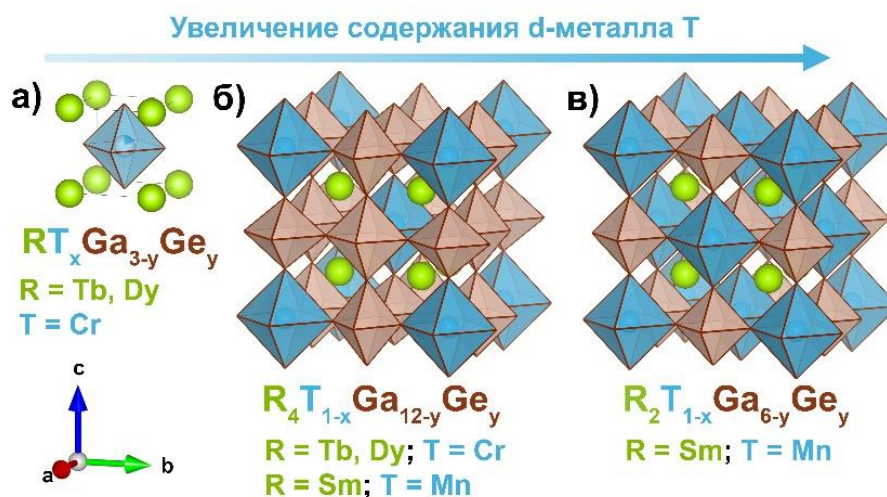
Руководитель работ – член-корреспондент РАН Иванов В.К. (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН)

Публикация

Teplonogova, M.A., Kozlova, A.A., Yaprntsev, A.D., Baranchikov, A.E., Ivanov, V.K. Synthesis and Thermal Decomposition of High-Entropy Layered Rare Earth Hydroxychlorides // *Molecules*. – 2024. – V. 29. – a.n. 1634. DOI: 10.3390/molecules29071634

2.9. Структурное и магнитное упорядочение в новых интерметаллических соединениях $RT_{\delta}(Ga,Ge)_3$ ($R = Sm, Tb, Dy$; $T = Mn, Cr$)

Синтезированы и охарактеризованы монокристаллы новых интерметаллических соединений общего состава $RT_{\delta}(Ga,Ge)_3$ ($R = Sm, Tb, Dy$; $T = Mn, Cr$). Данные соединения образуются путем внедрения атомов T в октаэдрические пустоты $(Ga,Ge)_6$ неупорядоченным ($RCr_xGa_{3-y}Ge_y$) и упорядоченным образом ($R_4T_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$ и $Sm_2Mn_{1-x}Ga_{6-y}Ge_y$), что определяется концентрацией атомов T (δ), которая зависит от степени замещения Ga на Ge . Измерения магнитных свойств для полученных соединений показали заметную разницу в поведении соединений с Cr и Mn . Соединения с Cr демонстрируют только антиферромагнитное упорядочение подсистемы редкоземельного элемента (РЗЭ) при T_N ниже 22 К. В фазах с Mn подсистема Mn упорядочивается ферромагнитно и вызывает ферромагнитное упорядочение подсистемы РЗЭ. Наибольшие значения T_C были достигнуты для состава $Sm_2Mn_{0.8}Ga_{5.1}Ge_{0.9}$ и составили 318 К (Mn) и 280 К (Sm).



Руководитель работ – член-корреспондент РАН Шевельков А.В.
 (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
 Химический факультет)

Публикации:

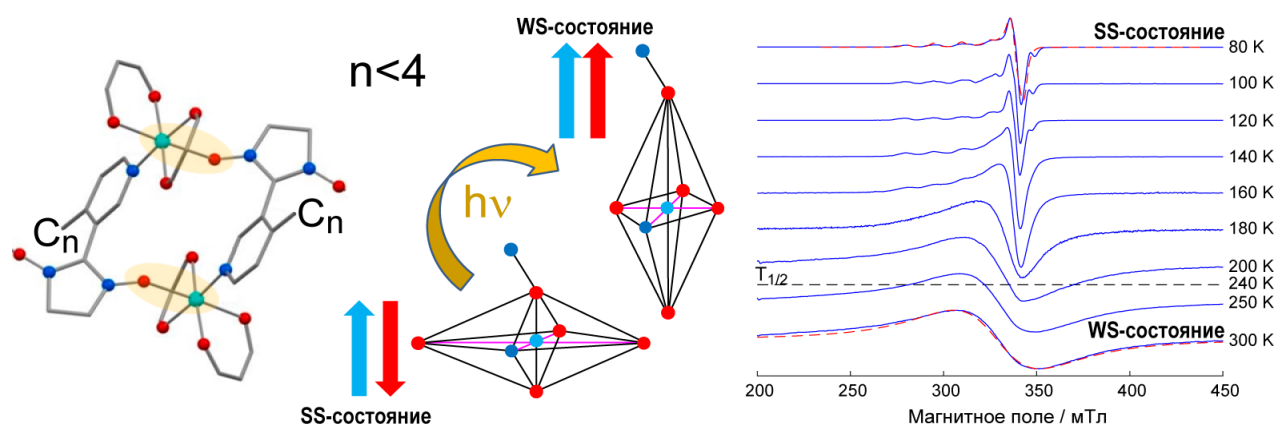
Kulchu A., Khalaniya R.A., Mironov A.V., Bogach A.V., Aksenov S.M., Lyssenko K.A., Shevelkov, A.V. Interplay of two magnetic sublattices in related compounds $Sm_2Mn_{1-x}Ga_{6-y}Ge_y$ ($x = 0.1-0.3$, $y = 0.6-1.0$) and $Sm_4MnGa_{12-y}Ge_y$ ($y = 3.0-3.5$) with different ordering of empty and filled $(Ga,Ge)_6$ octahedra // Dalton Transaction. – 2024. – V. 53. – 1506-1516. DOI: 10.1039/D3DT03505K

Kulchu A., Khalaniya R.A., Kozlyakova E.S., Aksenov S.M., Shevelkov A.V. Structural Order and Disorder within Novel Antiferromagnetic $RCr_xGa_{3-y}Ge_y$ and $R_4Cr_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$ Intermetallic Compounds ($R = Tb, Dy$) // Journal of Alloys and Compounds. – 2024. – V. 1010 – a.n. 177109. DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.177109

2.10. Светоиндуцированное переключение спиновых состояний в гетероспиновых комплексах $Cu(hfac)_2$ с пиридил-замещенными нитроксильными радикалами

Молекулярные магнетики на основе комплексов меди(II) с нитроксильными радикалами проявляют эффекты переключения спиновых состояний под влиянием внешних воздействий. Однако установление

надежных магнитно-структурных корреляций в этих системах все еще является сложной задачей, особенно в случае светоиндуцированного переключения спиновых состояний. Нами проведены детальные исследования фотопереключения и релаксации в серии гетероспиновых комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ с пиридил-замещенными нитроксильными лигандами (L^{R}). С использованием ЭПР спектроскопии для детектирования показаны очень большие времена жизни фотоиндуцированных спиновых состояний при низких температурах ($<15\text{ K}$), где доля перешедших в основное состояние центров не превышает 15% в течение двух часов. В то же время эффективность фотопереключения сильно зависит от структуры радикального лиганда в этой серии магнетиков: чем объемнее лиганд, тем меньшая доля гетероспиновых кластеров проявляет способность к фотопереключению. Эти результаты углубляют понимание механизмов и факторов, критичных для фотопереключения и релаксации в медь-нитроксильных молекулярных магнетиках, и способствуют дальнейшим исследованиям, направленным на оптимизацию их функциональных свойств.



Строение изучаемых магнетиков, схема фотопереключения спиновых состояний и спектры ЭПР в зависимости от температуры (слева направо)

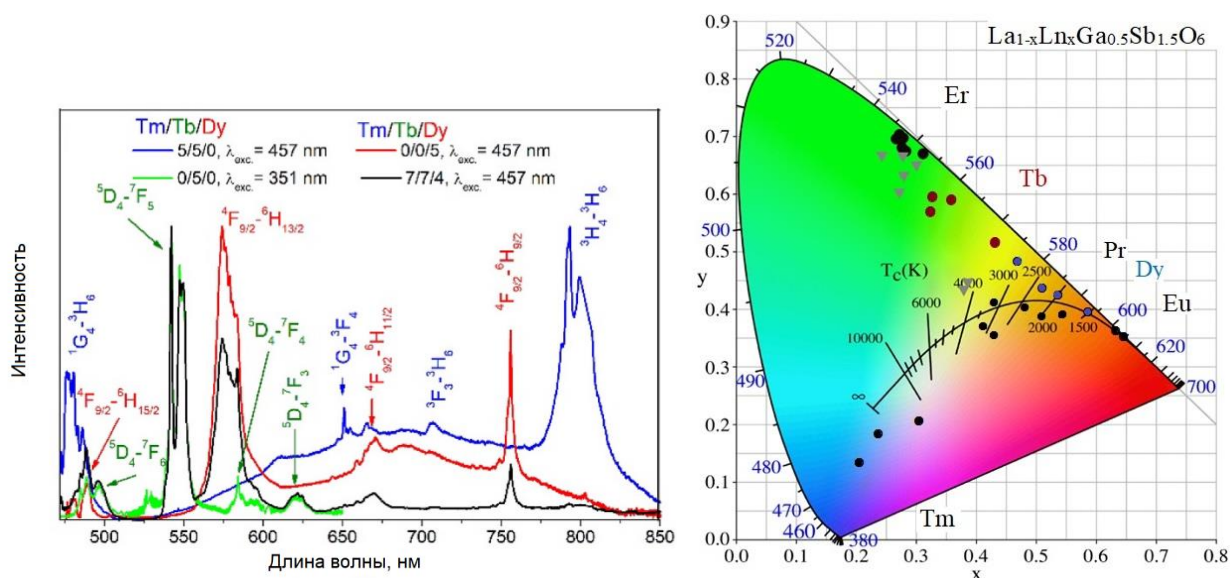
Руководитель работ – профессор РАН Федин М.В. (Институт «Международный томографический центр» СО РАН)

Публикация:

Zaitsev K.V., Tolstikov S.E., Bogomyakov A.S., Veber S.L., Sagdeev R.Z., Fedin M.V. // Light-induced spin state switching in heterospin complexes of $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ with pyridine-based nitroxides // Dalton Transactions. – 2024. V. 54. – P. 811-820. DOI: 10.1039/D4DT02198C

2.11. Новые люминофоры на основе сложных оксидов со структурой розиаита, активированные ионами редкоземельных элементов

Установлена зависимость спектрально-люминесцентных свойств твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Tm}_x\text{Ga}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ($x = 0.03, 0.05, 0.1$) и $\text{La}_{1-x-y-z}\text{Tm}_x\text{Tb}_y\text{Dy}_z\text{Ga}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ($x = 0.04, 0.07, 0.1$; $y = 0.04, 0.07, 0.1$; $z = 0.04, 0.04, 0.06$) со структурой розиаита от состава люминофора и мощности возбуждающего излучения. Особенностью люминофоров данного структурного типа является низкая вероятность взаимодействия между соседними ионами редкоземельных элементов, что приводит к уменьшению концентрационного тушения люминесценции. Определены энергетическая эффективность и цветовые координаты люминесценции полученных материалов. Предложены новые люминофоры, цветовые координаты которых охватывают диапазон от синего до красного, что позволяет направленно создавать светодиоды для различного диапазона излучения, в том числе светодиоды белого света.



Спектры люминесценции синтезированных люминофоров и их цветовые координаты.

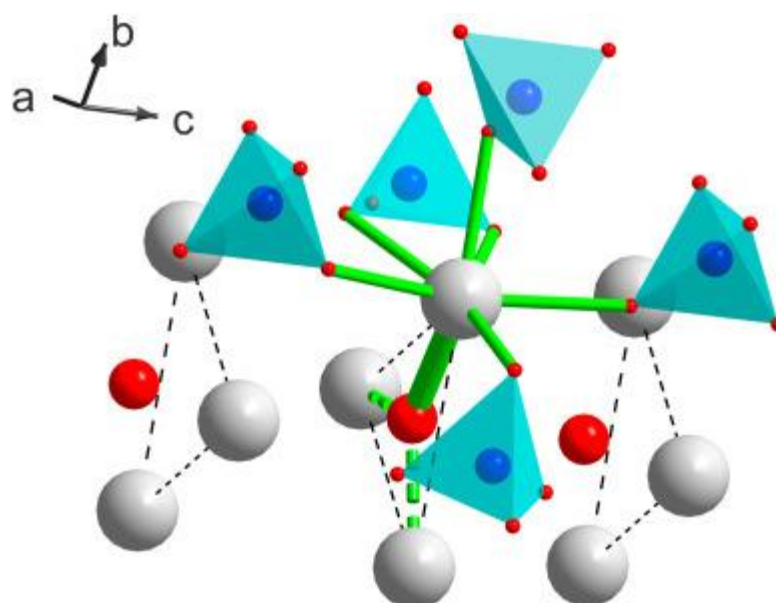
Руководитель работ – д.х.н. Егорышева А.В. (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН)

Публикация:

Egorysheva A.V., Ryabochkina P.A., Popova E.F., Khrushchalina S.A., Yurlov I.A., Golodukhina S.V. Luminescent properties of Tm³⁺-activated phosphors with rosielite structure // *Optical Materials.* – 2024. – V. 152. – a.n. 115425. DOI: 10.1016/j.optmat.2024.115425

2.12. Получение и свойства моноионных магнитов со структурой апатита

Исследовано легирование апатитовой керамики (Sr,Ba)₁₀(PO₄)₆(OH)₂ небольшим количеством Dy₂O₃. Подтверждено образование в структуре апатита высокоэнергетического одноионного магнита (SIM), содержащего Dy³⁺. Частичная замена Ba на Sr в структуре привела к закономерному увеличению энергетического барьера перемангничивания U_{eff} с 1043 до 1119 см⁻¹, в то время как растворимость Dy³⁺ в соединении резко снизилась. U_{eff} следовал простым зависимостям от размера катиона щелочноземельного металла и состава соединения, что подчеркивало предсказуемость параметров моделирования.



Руководитель работ – д.х.н., проф. Казин П.Е. (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет)

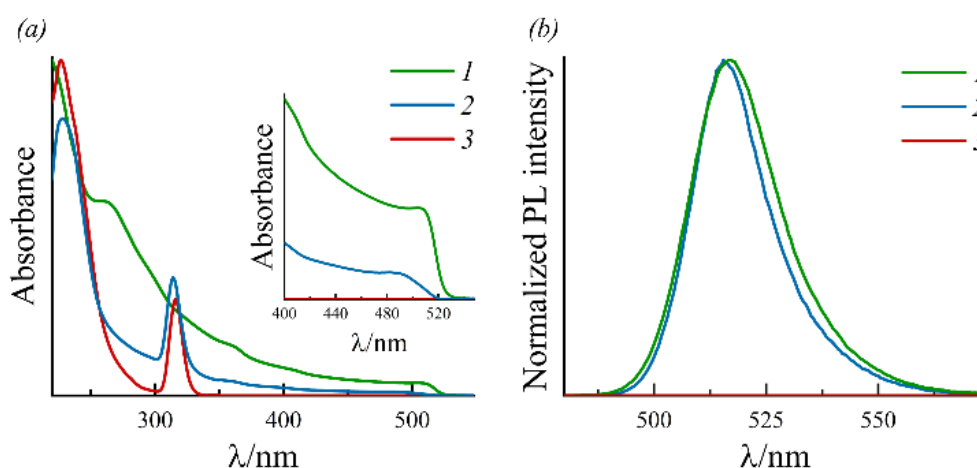
Публикация:

Kazin P.E., Zykin M.A., Karpov M.A., Vasiliev A.V., Sharifullin T.Z., Eliseev An. A., Eliseev Art. A., Kremer R.K., Dinnebier R.E., Jansen M. To the limit of the remagnetization energy barrier for the Dy³⁺-based single ion magnet in the apatite ceramic matrix // *Ceramics International*. – 2024. – V. 50, №8. – P. 13943-13948. DOI: 10.1016/j.ceramint.2024.01.311

2.13. Синтез и оптические свойства перовскитных наночастиц Cs-Pb-Br

С использованием модифицированного метода горячего впрыска синтеза получены коллоидные растворы состава CsPbBr₃ и Cs₄PbBr₆. Методом просвечивающей электронной микроскопии установлено, что 3D наноструктуры CsPbBr₃ состоят из кубических частиц размеров 6–13 нм, в то время как 0D наноструктуры Cs₄PbBr₆ обладают ромбоэдрической структурой и имеют размеры 30-70 нм. Для изучения оптических характеристик применялись методы электронной спектроскопии и флуоресцентного анализа. Наночастицы CsPbBr₃ имеют несколько полос

поглощения в УФ диапазоне и демонстрируют яркую люминесценцию с центром при 518 нм. Однофазные частицы состава Cs_4PbBr_6 отличается наличием двух полос поглощения при 225 нм и 313 нм, причем полоса поглощения при 313 нм соответствует локализованному переходу ${}^6\text{S}_{1/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{1/2}$ внутри отдельных октаэдров $[\text{PbBr}_6]^{4-}$, разделенных катионами Cs^+ . Наночастицы Cs_4PbBr_6 не показывают эмиссионных характеристик в УФ и видимом спектральных диапазонах. Рассчитана энергия Урбаха и установлено, что ее значение для наночастиц Cs_4PbBr_6 больше, чем для CsPbBr_3 , что указывает на более высокую концентрацию дефектных состояний в запрещенной зоне.



Спектры поглощения (a) и нормализованные спектры фотолуминесценции ($\lambda_{\text{exc}} = 260$ нм) (b) для перовскитных наночастиц: 1 и 2 – CsPbBr_3 ; 3 – Cs_4PbBr_6 .

Руководитель работ – д.х.н. Козюхин С.А. (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН)

Публикация:

Gushchina V.A., Son A.G., Egorova A.A., Arkhipenko A.A., Teplonogova M.A., Efimov N.N., Kozyukhin S.A. Synthesis, Structures, and Optical Properties of Semiconductor Perovskite Nanoparticles CsBX_3 (B = Pb, Mn; X = Br, Cl) // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2024. – V. 69. DOI: 10.1134/S0036023624600928

2.14. Изучение особенностей реакций гидролиза и окисления (восстановления) катионов Mn(II), Ce(III), Ag(I), Zn(II) и Cu(II) на поверхности водных растворов их солей и создание новых наноразмерных материалов с уникальной морфологией и свойствами

На примере реакций гидролиза и окисления (восстановления) катионов Mn(II), Ce(III), Ag(I), Zn(II) и Cu(II) на границе раздела водных растворов их солей и воздуха (газообразного реагента) или границе раздела между микрокаплями подобных растворов и раствором щелочи впервые показано, что в результате таких взаимодействий образуются массивы нанокристаллов соответствующих соединений с уникальной морфологией. В частности, упорядоченные массивы открытых микрокапсул со стенками из Mn_3O_4 , $Cu(OH)_2$ или CeO_2 , мезокристаллы Ag(0), ультратонкие наноллисты ZnO и Mn_3O_4 и медуза-образные микроглобулы нанокомпозита $Ag(0)_x-Mn_3O_4$. Изучен ряд практически важных свойств таких соединений и сделаны рекомендации по их применению на практике.

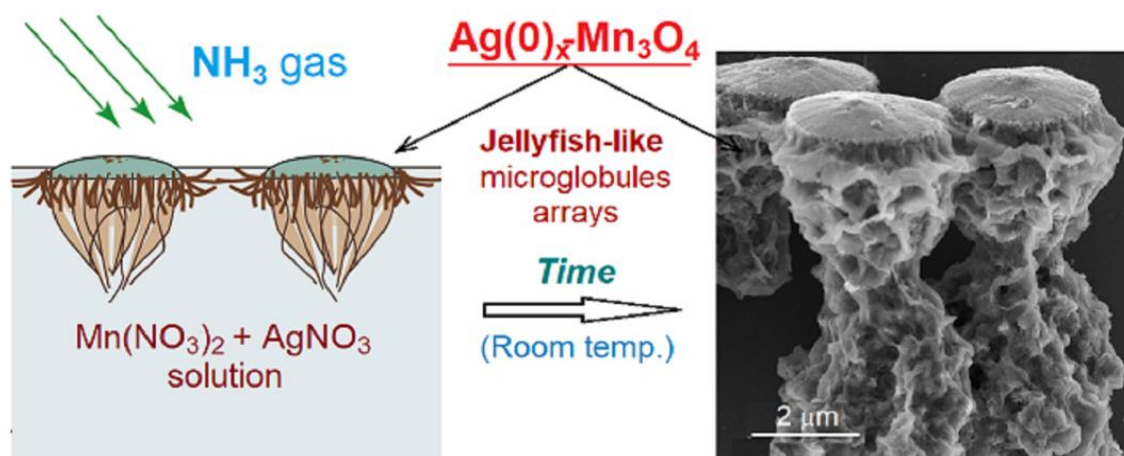


Схема получения упорядоченных массивов медуза-образных микроглобул нанокомпозита $Ag(0)_x-Mn_3O_4$ на поверхности водного раствора смеси солей $Mn(NO_3)_2$ и $AgNO_3$.

Руководитель работ – профессор, д.х.н. Толстой В.П. (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии)

Публикации:

Tolstoy V., Danilov D., Meleshko A. Effect of the formation of open microcapsules with Mn_3O_4 walls during hydrolysis of the $MnSO_4$ salt solution droplets deposited on the alkaline solution surface // *Mendeleev Communications*. – 2024. – V. 34, №3. – P. 430-432. DOI: 0.1016/j.mencom.2024.04.038

Tolstoy V., Shilovskikh E., Gulina L. The effect of Ag(0) colloidal crystals and nanoribbons formation as a result of the redox reaction between Ce (III) and Ag (I) cations occurring on the surface of an aqueous solution of their salts mixture // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics* – 2024 – V. 15, № 1. – P. 98-104. DOI:10.17586/2220-8054-2024-15-1-98-103

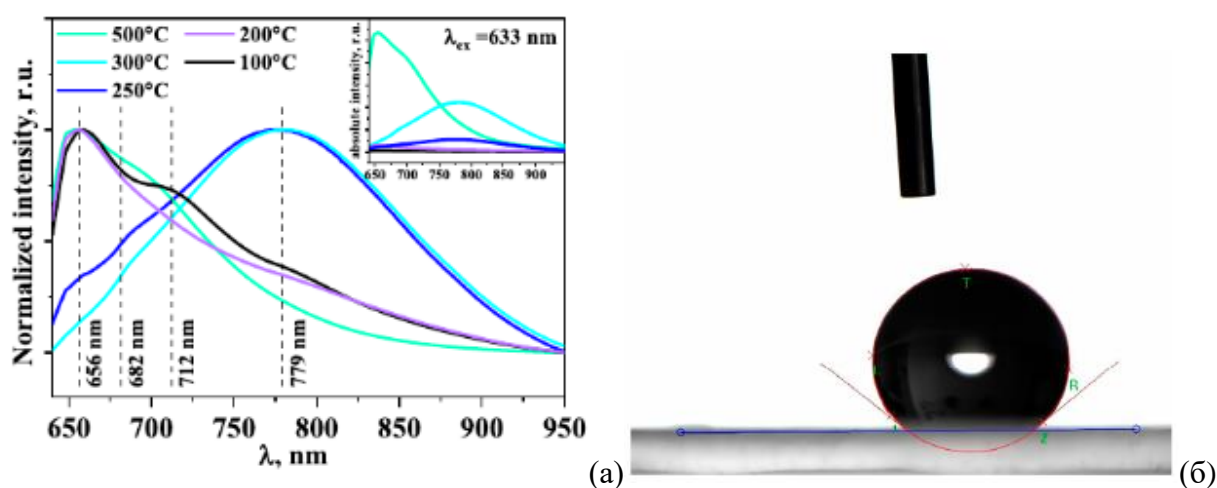
Толстой В.П., Гулина Л.Б., Шиловских Э.Э. 2D-нанокристаллы оксидов цинка и марганца(II, III) с морфологией перфорированных наноллистов, полученные по реакции гидролиза $Mn(OAc)_2$ и $Zn(OAc)_2$ газообразным аммиаком на поверхности их водных растворов // *Журнал неорганической химии*. – 2024. – Т. 69, №3. – С. 311-318. DOI: 10.31857/S0044457X24030059

Gulina L., Shilovskikh E., Tolstoy V. Interface-assisted synthesis of Ag/Ceria composites for the detection and photodegradation of organic dyes // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2024 – V. 701. – a.n. 134897. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2024.134897

2.15. Новые методы получения аэрогелей GeO_2

Разработаны и реализованы новые подходы к получению аэрогелей на основе диоксида германия. Высокопористые механически стабильные аэрогели GeO_2 являются перспективными материалами для применения в качестве анодов литий-ионных аккумуляторов, для создания колориметрических сенсоров, разработки люминофоров, и т.д. Предложенные способы получения аэрогелей GeO_2 не требуют использования дорогостоящих нестабильных прекурсоров и работы в сухом боксе и основаны на традиционных подходах «мягкой химии». Создан метод

модификации гелей GeO_2 , позволяющий осуществлять получение аэрогелеподобных материалов при атмосферном давлении, без использования сверхкритической обработки. Созданный метод позволяет дополнительно управлять смачиваемостью материалов и получать как гидрофобные ($\theta \approx 145^\circ$), так и гидрофильные ($\theta \approx 15^\circ$) аэрогели на основе диоксида германия. Показано, что варьирование параметров синтеза позволяет контролировать фазовый состав и структуру аэрогелей (удельная поверхность от 80 до 350 $\text{m}^2/\text{г}$, пористость 80-86%), а также их функциональные характеристики, например, положение максимума полосы фотолюминесценции.



(а) Спектры фотолюминесценции аэрогелей на основе GeO_2 , полученных отжигом при различных температурах. Длина волны возбуждения 633 нм. (б) Фотография капли воды на поверхности аэрогеля GeO_2 , полученного путем гидролиза хлорида германия, модифицированного 5 масс.% метилтриметоксисилана и высушенного при атмосферном давлении. Контактный угол смачивания составляет 140° .

Руководитель работ – к.х.н. Гайтко О.М. (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН)

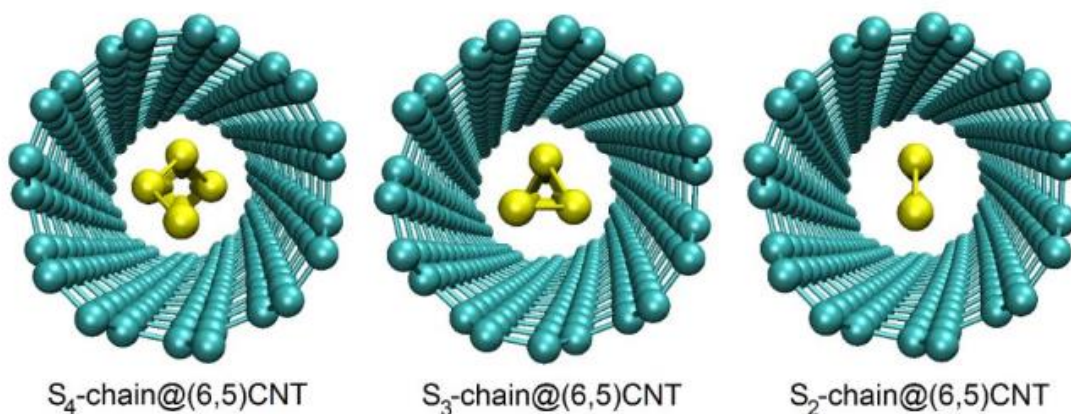
Публикации:

Veselova V.O., Khvoshchevskaya D.A., Golodukhina S.V., Kottsov S.Y., Gajtko O.M. One simple approach to novel germania and germanate aerogels // Microporous and Mesoporous Materials. – 2024. – V. 379. – a.n. 113282. DOI: 10.1016/j.micromeso.2024.113282

Veselova V.O., Kottsov S.Y., Golodukhina S.V., Khvoshchevskaya D.A., Gajtko O.M. Hydrophilic and Hydrophobic: Modified GeO₂ Aerogels by Ambient Pressure Drying // Nanomaterials. – 2024. – Т. 14. – №. 18. – a.n. 1511. DOI: 10.3390/nano14181511

2.16. Разработка новых электрохимически заряженных композитов S@SWCNT

Серосодержащие одностенные углеродные нанотрубки (эндоэдральные композиты S@SWCNT) являются одной из наиболее перспективных форм углеродных материалов для энергонакопительных устройств. Сотрудниками ИХТТ УрО РАН выполнено квантово-химическое молекулярно-динамическое моделирование аллотропии серы, находящейся внутри углеродных нанотрубок, а также её зарядового состояния в составе электрохимически заряженных композитов S@SWCNT, полученных сотрудниками ИОФ РАН. На основе построенной фазовой диаграммы серы, находящейся внутри незаряженных углеродных нанотрубок диаметром ~ 0.8 нм, обнаружен ранее неизвестный аллотроп серы в виде геликоидальных S₃-цепочек. При электронном допировании композитов S@SWCNT вне зависимости от электронных свойств нанотрубки цепочки могут постепенно фрагментироваться вплоть до дисульфидных анионов S₂²⁻ с сохранением целостности нанотрубки.



Оптимизированные модели ряда эндоэдральных композитов $S@SWCNTs$ (вид вдоль главной оси). Расчёты методом DFTB.

Руководитель работ – ведущий научный сотрудник, к.х.н. Еняшин Андрей Николаевич (Институт химии твердого тела УрО РАН)

Публикации:

Tonkikh A.A., Rybkovskiy D.V., Enyashin A.N., Obraztsova E.A., Van Chuc N., Obraztsova E.D. The probing of local charge with sulfur encapsulated in single-walled carbon nanotubes // Carbon. – 2025. – V. 232. – art.no. 119806. DOI: 10.1016/j.carbon.2024.119806

2.17. Синтез и исследование биомедицинских свойств оксидных и металлических покрытий на поверхности титановых сплавов

Проведены исследования, направленные на улучшение коррозионной стойкости, биосовместимости и антибактериальных свойств нитинола, широко используемого материала для медицинских имплантатов. Методом атомно-слоевого осаждения (АСО) синтезировали покрытия с номинальными соотношениями ZnO/TiO_2 : 5/1, 1/1, 1/5, 1/20. В зависимости от состава скорость биокоррозии в физиологическом растворе Рингера снижалась на величины от 4 до 58 раз по сравнению с необработанным нитинолом. Все покрытия, за исключением содержащих наибольшее количество цинка (ZnO

и ZTO-5/1), не оказывали негативного воздействия на жизнеспособность мезенхимальных стволовых (FetMSC) и остеобластоподобных клеток (MG-63) человека, а также их высокую адгезию и распластывание на поверхности образцов. При этом все покрытия способствовали дифференцировке клеток в остеогенном направлении и демонстрировали высокую антибактериальную активность против антибиотикорезистентных штаммов *A. baumannii* (>96%) и *P. aeruginosa* (>90%).

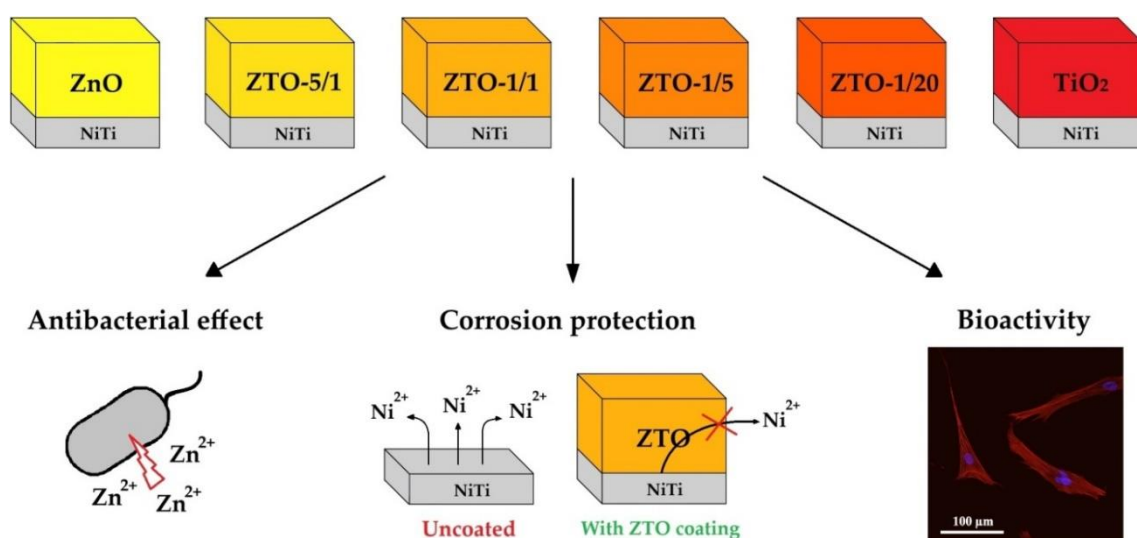


Схема получения и исследований наноразмерных покрытий на основе оксидов цинка и титана для регулирования биомедицинских свойств сплава нитинола

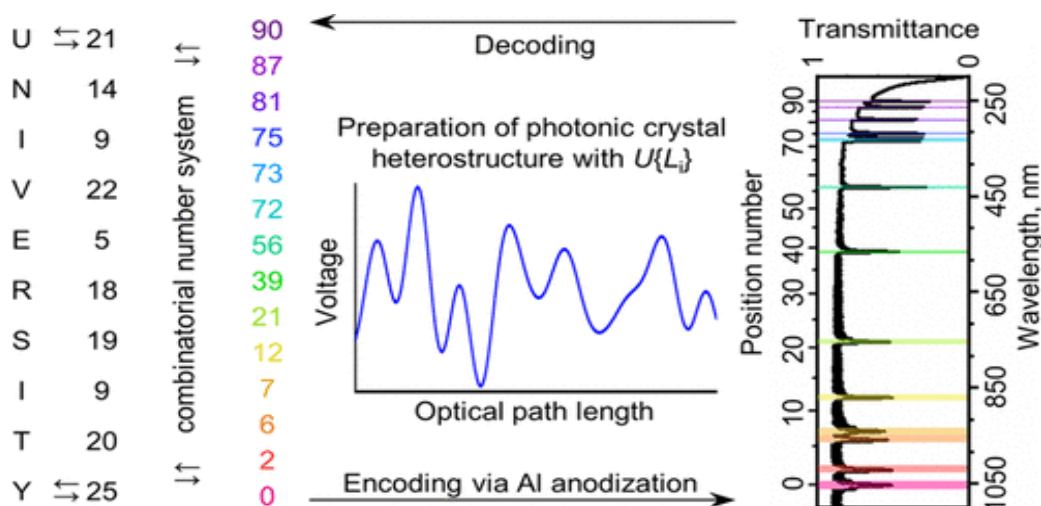
Руководитель работ – к.х.н. Назаров Д.В. (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии)

Публикация:

Nazarov D.V., Kozlova L.A., Yudintceva N.M., Ovcharenko E.A., Rudakova A.V., Kirichenko S.O., Rogacheva E.V., Kraeva L.A., Borisov E.V., Popovich A.A., Maximov M.Y. Atomic layer deposition of biocompatible multifunctional ZnO-TiO₂ nanocoatings on the surface of additively manufactured nitinol // Applied Surface Science. – 2024. – V. 675. – 160974. DOI: 10.1016/j.apsusc.2024.160974

2.18. Новые фотонно-кристаллические гетероструктуры на основе анодного оксида алюминия

Фотонно-кристаллические гетероструктуры (ФКГ) стали многообещающим инструментом для управления распространением света с высокой точностью. В данной работе представлен метод анодирования для получения ФКГ на основе анодного оксида алюминия (ААО). Предлагаемый режим анодирования учитывает хроматическую дисперсию показателя преломления и дисперсию пористой пленки ААО, обеспечивая прямой контроль над дисперсией приготовленных ФКГ. Потенциал этого подхода был продемонстрирован при получении гетероструктур с многообещающим практическим применением путем кодирования 10-буквенных слов и хранения 47 бит данных с помощью фотонных штрих-кодов ААО. Разработанный подход к анодированию открывает возможности для проектирования и изготовления ФКГ с улучшенными оптическими свойствами и потенциальным применением в оптической связи, хранении данных и зондировании.



Руководитель работ – к.х.н. Напольский К.С. (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет)

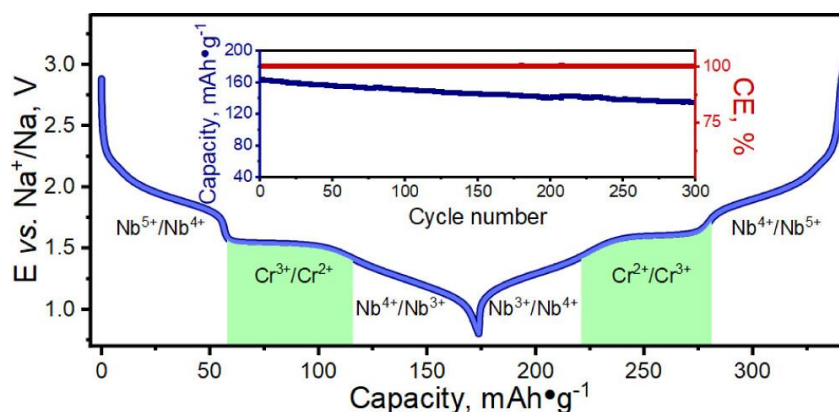
Публикация:

Komarova T.Yu., Kushnir S.E., Napolskii K.S. Nanoscale Photonic Barcodes Based on Anodic Alumina Photonic Crystal Heterostructures:

III. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ КОМПОЗИЦИОННЫЕ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

3.1. Новые материалы для натрий-ионных аккумуляторов

Получен новый материал $\text{NaCrNb}(\text{PO}_4)_3/\text{C}/\text{OУНТ}$, демонстрирующий привлекательные электрохимические свойства в натриевых полужайках, в частности, при скорости циклирования 0.1 С материал способен к обратимой интеркаляции $\sim 2.85 \text{ Na}^+$ на формульную единицу в интервале потенциалов 0.8-2.5 В отн. Na^+/Na с кулоновской эффективностью на первом цикле $>96\%$, что делает его хорошим кандидатом на роль перспективного анодного материала для натрий-ионных аккумуляторов. Выполненная в режиме *ex situ* XANES спектроскопия подтвердила активацию в процессе циклирования натрия последовательных редокс-переходов $\text{Nb}^{5+}/\text{Nb}^{4+}$, $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ и $\text{Nb}^{4+}/\text{Nb}^{3+}$, причем активация редокс-пары $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ в рамках структурного каркаса NASICON была продемонстрирована впервые. Рентгенографическое исследование материала при электрохимической интеркаляции натрия, проведенное в *operando* режиме, выявило сложный характер эволюции параметров ячейки с изменением механизма процесса. Реализация двухфазного механизма интеркаляции натрия в области активности перехода $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ связана, по-видимому, с ян-теллеровским искажением октаэдра Cr^{2+}O_6 и последующей релаксацией структурного каркаса. Термическое исследование заряженного материала $\text{Na}_{1+x}\text{CrNb}(\text{PO}_4)_3$ подтвердило его высокую стабильность вплоть до температуры разложения электролита (290°C). Таким образом, полученный фосфат $\text{NaCrNb}(\text{PO}_4)_3$ может быть предложен в качестве безопасного и дешевого мультиэлектронного анодного материала для натрий-ионных аккумуляторов.



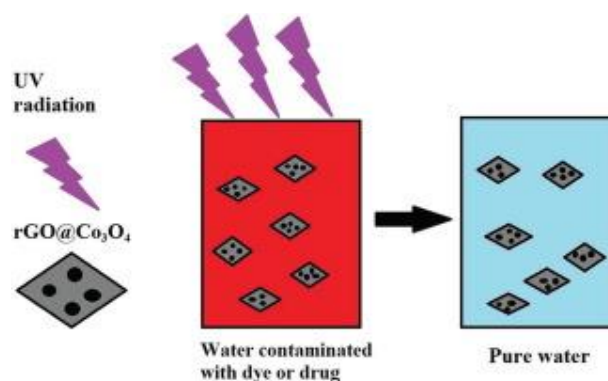
Руководитель работ – член-корреспондент РАН Антипов Е.В. (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет)

Публикация:

Panin R.V., Cherkashchenko I.R., Zaitseva V.V., Samigullin R.R., Zakharkin M.V., Novichkov D.A., Babkin A.V., Mikheev I.V., Khasanova N.R., Antipov E.V. Realizing Three-Electron Redox Reactions in NASICON-Type NaCrNb(PO₄)₃ for Sodium Ion Battery Applications // Chemistry of Materials. – 2024. – V.36 – P. 6902-6911. DOI: 10.1021/acs.chemmater.4c00933

3.2. Сорбционные композитные аэрогели на основе оксида графена

Продемонстрирована эффективность аэрогеля на основе rGO@Co₃O₄ для очистки водных растворов от органических загрязнений. Проведены эксперименты по сорбции органических красителей (метиленового синего, метилового оранжевого) из растворов различной кислотности. Показано эффективное разрушение противоопухолевых антибиотиков (доксорубицина, митомицина С) под воздействием ультрафиолетового облучения в присутствии аэрогеля rGO@Co₃O₄.



Руководитель работ – член-корреспондент РАН Гудилин Е.А. (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет)

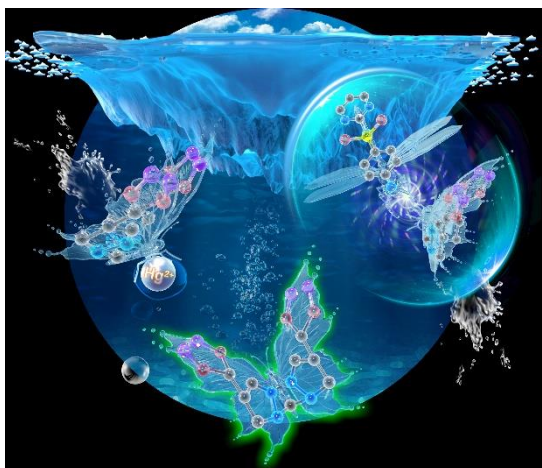
Публикация:

Eremina E.A., Matushkina A.D., Malakhova A.G., Kaplin A.V., Grigorieva A.V., Goodilin E.A. Aerogels based on reduced graphite oxide and cobalt oxide nanoparticles (rGO@Co₃O₄) as sorbents of antibiotics and dyes from aqueous solutions // *Mendeleev Communications*. – 2024. – V. 34, № 3. – P. 376-378. DOI: 10.1016/j.mencom.2024.04.020

3.3. Металл-органические координационные полимеры (МОКП) – новые сенсоры для выявления ртути и антибиотиков

Синтезирован новый координационный полимер на основе ионов тербия(III) и дикарбоксилатного производного бис(пиразол-1-ил)метана. Полимер проявляет чувствительный люминесцентный отклик на катионы ртути(II) и на широко используемый в птицеводстве антибиотик сульфадiazин, пределы обнаружения их в воде составляют менее 1 нмоль/л. Сенсор позволяет улавливать низкие (в два раза меньше допустимых для ртути и в 800 раз ниже допустимых для антибиотика) концентрации этих опасных веществ, поэтому его можно использовать для контроля безопасности почв, водоемов и продуктов питания. Предложен новый подход к объяснению механизма отклика люминесценции металл-органических координационных полимеров на присутствие тех или иных веществ,

закрывающийся в квантово-химическом исследовании нековалентных взаимодействий в супрамолекулярных комплексах аналит@MOF и количественной оценке переноса заряда в таких комплексах в основном и возбужденном состоянии. Метод позволяет предсказывать наличие и селективность люминесцентного отклика, что до настоящего времени было недоступно в исследованиях металл-органических координационных полимеров.



Органический строительный блок – МОКП–анион бис(пиразол-1-ил)метан-4,4'-дикарбоновой кислоты – образует хелатный комплекс с катионами Hg^{2+} и супрамолекулярный комплекс с сульфадиазином.

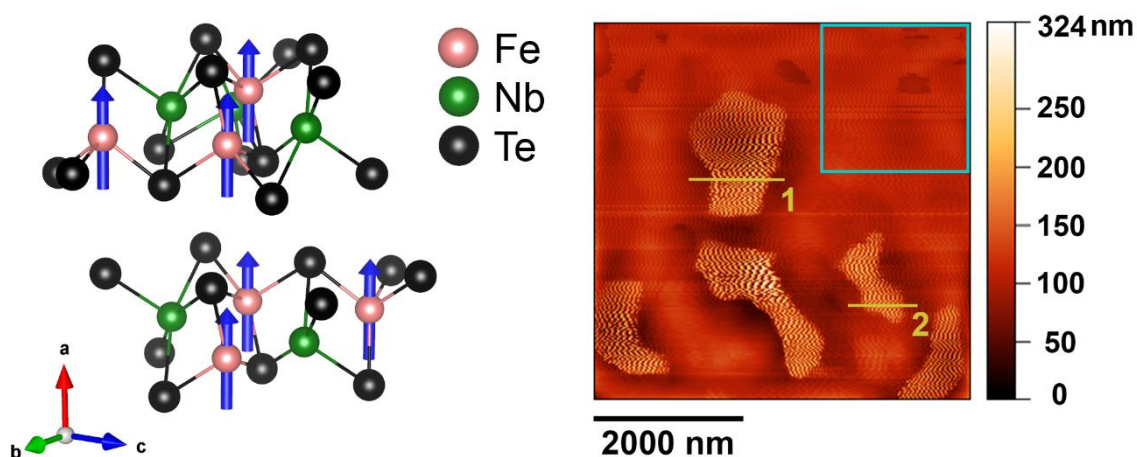
Руководитель работ – член-корреспондент РАН Федин В.П. (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН)

Публикация:

Yu X., Pavlov D.I., Ryadun A.A., Kovalenko K.A., Guselnikova T.Y., Benassi E., Potapov A.S., Fedin V.P. Experimental and theoretical elucidation of the luminescence quenching mechanism in highly efficient Hg^{2+} and sulfadiazine sensing by Ln-MOF // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2024. – V.63. – a.n. e202410509. DOI: 10.1002/anie.202410509

3.4. Поиск новых слоистых халькогенидов на основе переходных металлов 3d ряда

Синтезированы новые слоистые халькогениды на основе железа и марганца, включая NbFeTe_2 , $\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ и $\text{Mn}_2\text{Al}_2\text{Se}_5$, которые можно эксфолировать подобно графену для создания ультратонких двумерных материалов с выраженными магнитными свойствами. Новые соединения получены как в виде высококачественных крупных кристаллов, так и в виде однофазных поликристаллических образцов. Обнаружена новая моноклинная модификация теллурида NbFeTe_2 , которая является ферромагнетиком с температурой Кюри 87 К. Синтезированы изоструктурные халькогениды на основе марганца, $\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ и $\text{Mn}_2\text{Al}_2\text{Se}_5$, обладающие выраженным слоистым строением. На основе $\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ получены наноматериалы толщиной в несколько структурных слоёв с атомарно гладкой стабильной поверхностью.



Ферромагнитная структура слоистого теллурида NbFeTe_2 (слева) и эксфолированные наноматериалы на основе сульфида $\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ (справа).

Руководители работ – член-корреспондент РАН Шевельков А.В. и к.х.н. Верченко В.Ю. (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет)

Публикации:

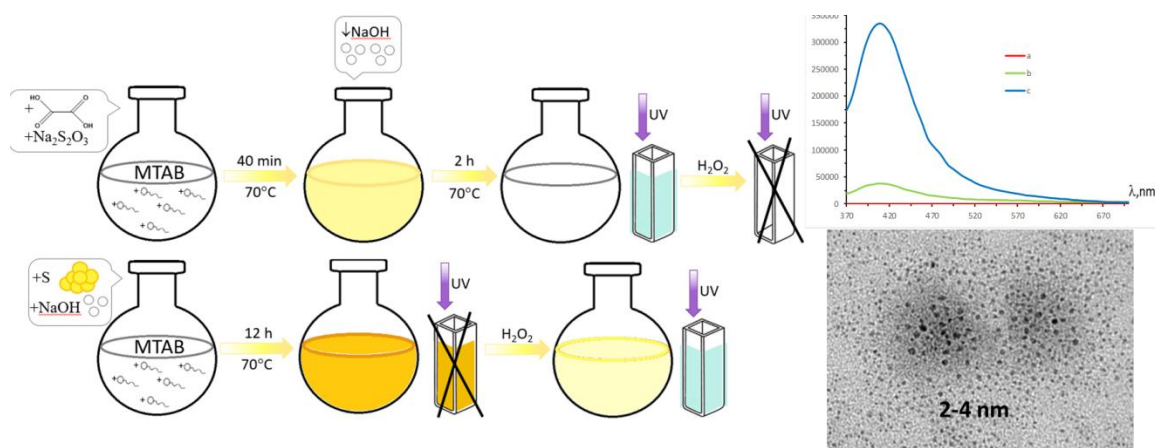
Stepanova A.V., Mironov A.V., Bogach A.V., Azarevich A.N., Presniakov I.A., Sobolev A.V., Pankratov D.A., Zayakhanov V.A.,

Starchikov S.S., Verchenko V.Yu., Shevelkov A.V. Bulk ferromagnetism in cleavable van der Waals telluride NbFeTe₂ // Chemical Communications. – 2024. – V. 60. – a.n. 5518. DOI: 10.1039/d4cc01160k

Chernoukhov I.V., Bogach A.V., Cherednichenko K.A., Gashigullin R.A. Shevelkov A.V., Verchenko V.Yu. Mn₂Ga₂S₅ and Mn₂Al₂Se₅ van der Waals Chalcogenides: A Source of Atomically Thin Nanomaterials // Molecules – 2024. – V. 29. – a.n. 2026. DOI: 10.3390/molecules29092026

3.5. Квантовые точки серы, стабилизированные миристилтриметиламмоний бромидом

Установлено, что катионное ПАВ миристилтриметиламмоний бромид (МТАБ) может выступать в качестве стабилизатора наночастиц и квантовых точек серы (КТС) в водных растворах. МТАБ использовали в качестве стабилизатора КТС как методом «сверху вниз», так и методом «снизу вверх». Впервые КТС с высоким квантовым выходом (18%) были получены в результате реакции тиосульфата натрия с щавелевой кислотой в присутствии МТАБ при нагревании водного раствора в течение 2 часов. Сравнение двух подходов («сверху вниз» и «снизу вверх») показало, что синтез из тиосульфата натрия происходит быстрее и не требует обработки H₂O₂ в качестве дополнительного окислителя для получения фотолуминесцентных КТС. Полученные КТС обладают стабильной эмиссией в области 380–500 нм (при возбуждении на 315 и 360 нм) и имеют перспективы использования для визуализации объектов и создания светоизлучающих устройств и сенсоров на их основе.



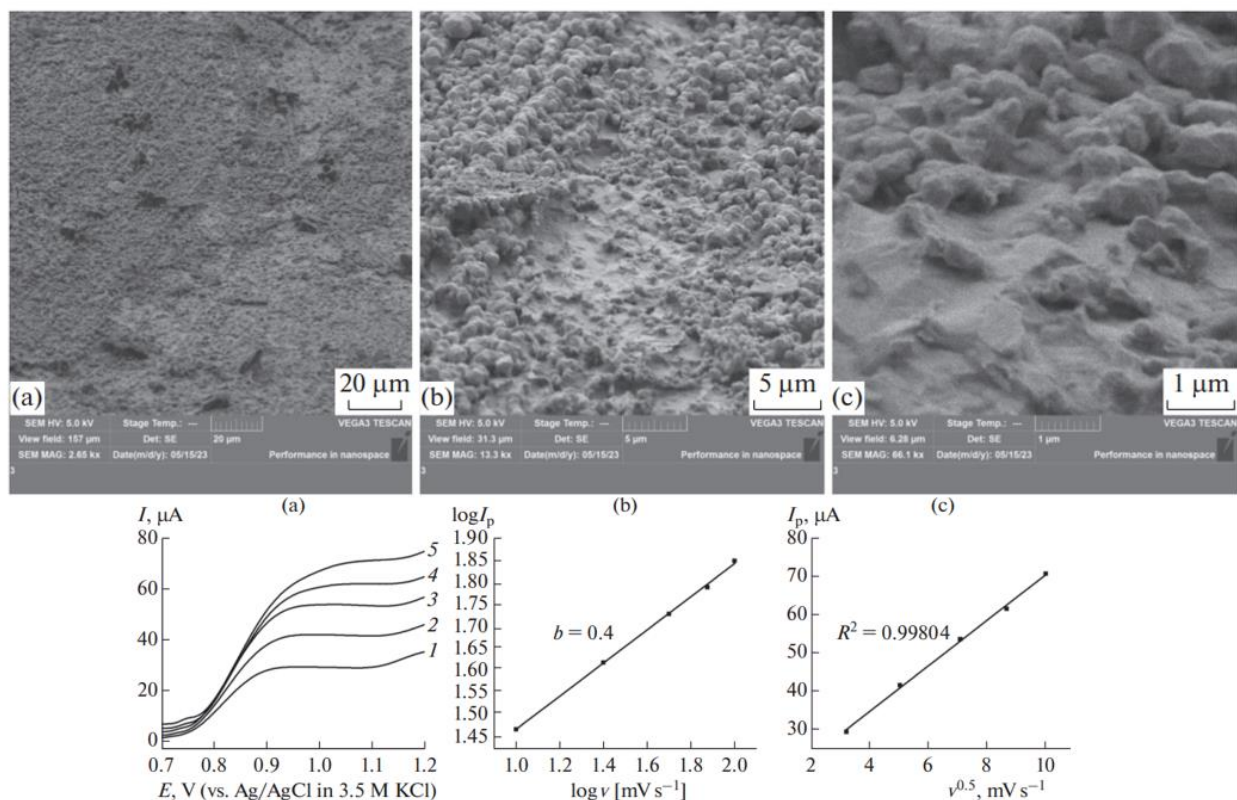
Руководитель работ – профессор, д.х.н. Амиров Р.Р. (Казанский (Приволжский) федеральный университет)

Публикация:

Gaifullina E.T., Shmelev A.G., Gataullina R.M., Zarafutdinova Z.R., Kornev T.A., Nizameeva G.R., Zairov R.R., Ziyatdinova A.B., Amirov R.R. Sulfur quantum dots stabilized by myristyl trimethylammonium bromide // Optical Materials. – 2024. – V. 157. – a.n. 116269. DOI: 10.1016/j.optmat.2024.116269

3.6. Электродокаталитические системы на основе макроциклических комплексов

Разработаны методики получения золотых электродов, модифицированных тетрасульфопталоцианинатами кобальта(II) и меди(II). Исследования электрохимической активности показали возможность эффективного многоциклического использования полученных материалов для генерирования молекулярных форм кислорода посредством окисления гидроксид-анионов. Определено что полученный модифицированный золотой электрод обладает потенциалом использования в качестве детектора для жидкофазного определения концентрации витамина B6 (до 1×10^{-3} моль/л).



Руководитель работ – д.х.н. Ваурун А.С. (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН)

Публикации:

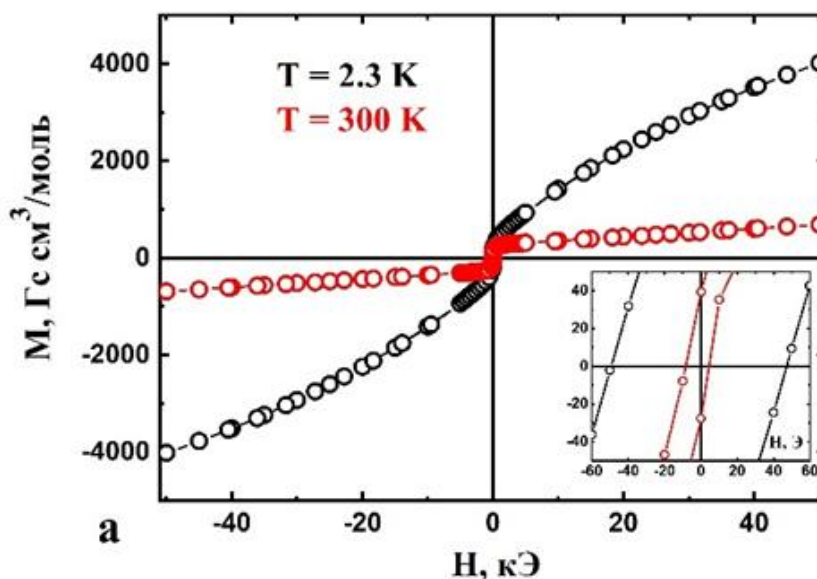
Kovanova M.A., Derbeneva P.D., Postnov A.S., Tikhomirova T.V., Vashurin A.S., Koifman O.I. Electrocatalytic Properties of Water-Soluble Nickel(II) and Copper(II) Phthalocyaninates in the Oxidation of Hydroxide Ions // Russian Journal of Electrochemistry. – 2024. – V. 60. – P. 429-434. DOI: 10.1134/S1023193524700083

Kovanova M.A., Postnov A.S., Vashurin A.S. Voltammetric Determination of Vitamin B₆ Using a Modified Gold Electrode // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2024. – V. 98. – P. 221–224. DOI: 10.1134/S0036024424700262

3.7. Новые магнитные материалы на основе пироксидоподобных сложных оксидов Y_2FeTaO_7

Установлено, что вхождение ионов Ca^{2+} в кристаллическую решетку парамагнетика Y_2FeTaO_7 приводит к структурному переходу (пр. гр. $R-3 \rightarrow$

пр. гр. $P3_121$), что обеспечивает появление магнитного упорядочения в одной из магнитных подрешеток Fe^{3+} , проявление ферромагнитных свойств уже при комнатной температуре и магнитное поведение, характерное для скошенных антиферромагнетиков с $T_N > 300$ К. Установленные корреляции структура/магнитные свойства указывают на возможность направленной модификации свойств этих пирохлороподобных соединений в широком интервале температур, что позволит расширить круг перспективных материалов для антиферромагнитной спинтроники.



Полевая зависимость намагниченности $Y_{1.975}Ca_{0.025}FeTaO_7$.

Руководитель работ – д.х.н. Егорышева А.В. (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН)

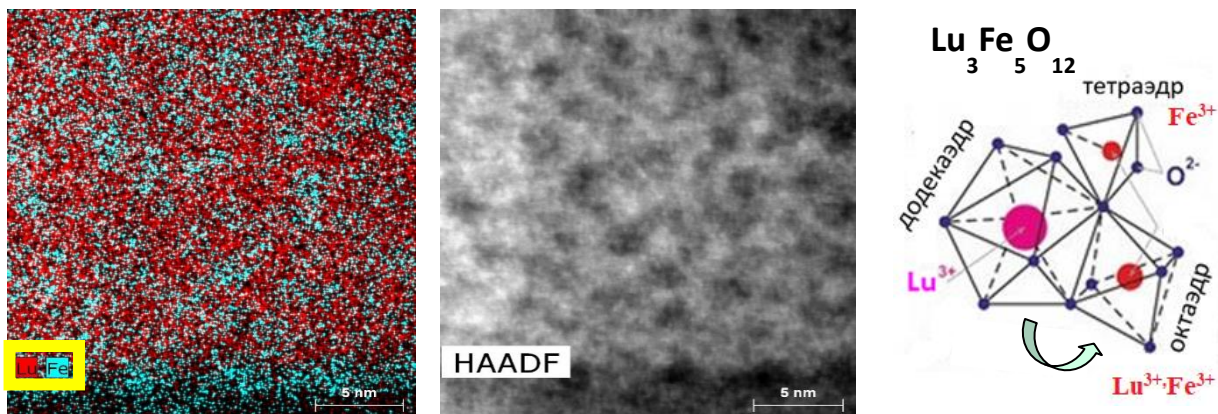
Публикации:

Ellert O.G., Popova E.F., Kirdyankin D.I., Imshennik V.K., Egorysheva A.V. Canted antiferromagnetism in solid solutions $Y_{2-x}Ca_xFeTaO_{7-\delta}$ with pyrochlore – like structure //

Mendelevov Communications. – 2024. – V. 34. – P. 291-293. DOI: 10.1016/j.mencom.2024.02.043

3.8. Получение и свойства пленок феррит-гранатов как материалов спинтроники

В рамках совместной работы с Институтом радиотехники и электроники им. В.А.Котельникова РАН по получению новых материалов спинтроники разработан метод осаждения из паров летучих координационных соединений эпитаксиальных наноразмерных пленок феррит-гранатов редкоземельных элементов, изучены особенности и оптимизированы условия получения пленок на ряде монокристаллических подложек. Впервые получены экспериментальные доказательства наличия в пленках катионной нестехиометрии, связанной с перераспределением ионов РЗЭ по двум подрешеткам граната, а также с явлением эпитаксиальной стабилизации этой структуры на структурно когерентных подложках. Установлены корреляции характеристик ферромагнитного резонанса пленок с их катионной нестехиометрией и параметрами синтеза.



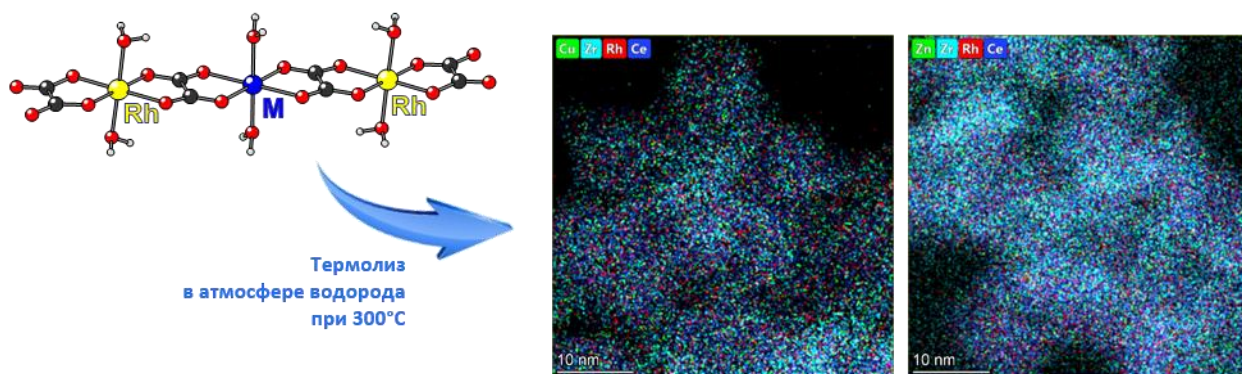
Руководитель работ – профессор, д.х.н. Кауль А.Р. (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет)

Публикация:

Волков Д.А., Габриелян Д.А., Матвеев А.А., Сафин А.Р., Калябин Д.В., Хафизов А.А., Маркелова М.Н., Кауль А.Р., Никитов С.А. Спиновая накачка из $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2024. Т. 119, № 5. – С. 348-354. DOI: 10.31857/S1234567824050057

3.9. Перспективные катализаторы на основе биметаллических наносплавов родия с медью и цинком

Разработан подход для создания соединений, образующих при термоллизе биметаллические наносплавы – наноразмерные биметаллические продукты с высокой степенью гомогенности. Полученные катализаторы в системах Cu-Rh и Zn-Rh проявляют гораздо более высокую активность и селективность в процессе паровой конверсии пропана по сравнению со своими монометаллическими аналогами, что перспективно для решения задач водородной энергетики. Соединения-предшественники представляют собой молекулярные гетероядерные комплексы, содержащие в своем составе оба металла, оксалат-ионы, выполняющие функцию восстановителя, и воду, обеспечивающую высокую растворимость комплексов. Сочетание этих свойств позволяет легко производить нанесение и разложение прекурсоров на различных подложках, а универсальность самого подхода открывает возможность для создания разнообразных биметаллических композиций благородного и неблагородного металлов, а также их оксидов.



Строение $[M(H_2O)_2\{(\mu-Ox)Rh(H_2O)_2Ox\}_2] \cdot 6H_2O$ ($M = Cu, Zn$) и ПЭМ-НАADF картирование образцов (Cu-Rh слева, Zn-Rh справа).

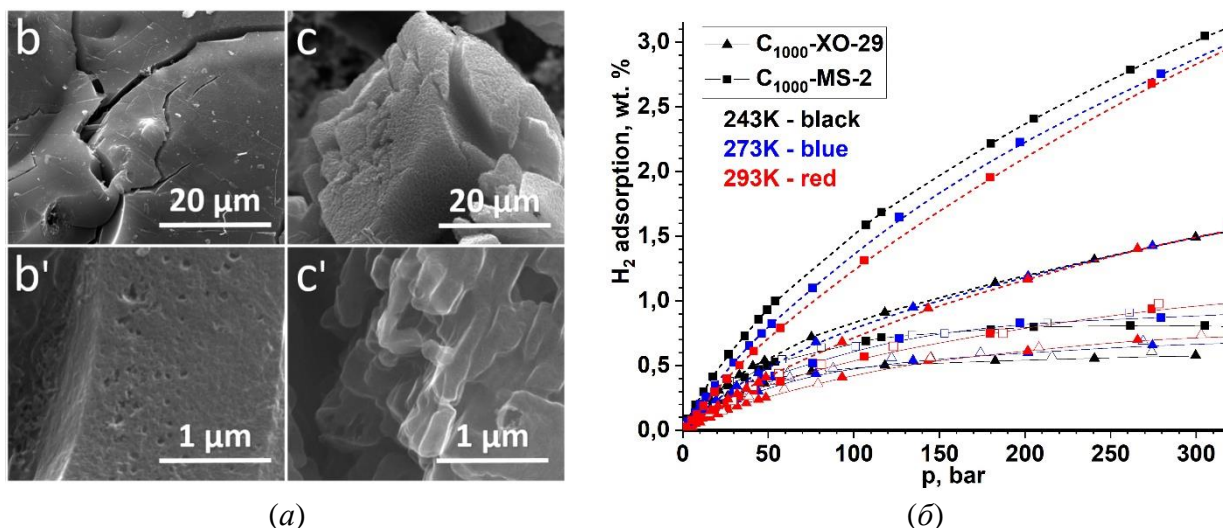
Руководитель работ – профессор, д.х.н. Корнев С.В. (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН)

Публикация:

Garkul I.A., Zadesenets A.V., Filatov E.Y., Baidina I.A., Plyusnin P.E., Urlukov A.S., Potemkin D.I., Korenev S.V. Double oxalates of Rh(III) with Cu(II) and Zn(II) – Effective Precursors of Nanoalloys for Hydrogen Production by Steam Reforming of Propane // International Journal of Hydrogen Energy. – 2024. – V.82. – a.n. 611. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2024.07.446

3.10. Микро-мезопористые угли, полученные из непористых координационных соединений цинка с органическими лигандами: синтез, строение и адсорбция газов

На основе ряда непористых координационных соединений цинка с моно- и полидентатными карбоксилатными лигандами получены углеродные материалы с иерархической пористой структурой. Подбор режима карбонизации позволяет увеличить выход целевого продукта в среднем в три раза. Полученные угли сочетают микро- и мезопоры с выраженным максимумом при 3.5 нм. Изучены сорбционные характеристики полученных углей в широком диапазоне температур и давлений. Установлено, что величина избыточной адсорбции водорода и метана достигает 2.7 и 15 масс. %, соответственно. Расширение предлагаемого подхода на использование в качестве прекурсоров биметаллических комплексов может оказаться перспективным для получения эффективных катализаторов на основе углеродной матрицы с контролируемой пористостью и инкапсулированными наноразмерными частицами каталитически активного металла.



(а) СЭМ-изображения синтезированных материалов C_{1000} -ХО-29 (b), C_{1000} -MS-2 (c); (б) Изотермы избыточной (сплошная линия) и общей (пунктирные линии) адсорбции водорода на C_{1000} -ХО-29 и C_{1000} -MS-2 при 243-293 К (б).

Руководители работ – профессор, д.х.н. Сидоров А.А. (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН), д.х.н. Клямкин С.Н. (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет)

Публикация:

Chuvikov S.V., Shmelev M.A., Chistyakov A.S., Nikolaevskii S.A., Sidorov A.A., Agapkin M.D., Fedotov S.S., Savilov S.V., Maslakov K.I., Klyamkin S.N. Micro-mesoporous carbons form non-porous zinc-organic coordination compounds: Synthesis, structure and gas adsorption properties // Carbon. – 2024. – V. 228. – a.n. 119421. DOI: 10.1016/j.carbon.2024.119421

3.11. Разработка новых подходов к получению наноструктурированных композиционных наноматериалов

Разработаны и реализованы новые подходы к получению композиционных наноматериалов нового поколения за счёт их структурирования как в объёме, так и на поверхности (метод химической сборки, метод ALD, метод порошковой металлургии), обладающих улучшенными механическими свойствами. Экспериментальные и

теоретические исследования процессов структурирования на наноуровне являются эффективными современными инструментами для решения задачи синтеза материалов с контролируемыми механическими свойствами. Разработанный подход с использованием поверхностных химических реакций позволил получить композиционный материал на основе никелевой или алюминиевой матрицы с равномерно распределенными наноструктурами карбида титана размером 1-2 нм. Разработанный подход к синтезу алюмоматричного и никельматричного композитов с включением армирующей фазы на основе наноразмерного карбида титана обеспечил получение материала с улучшенными прочностными свойствами.

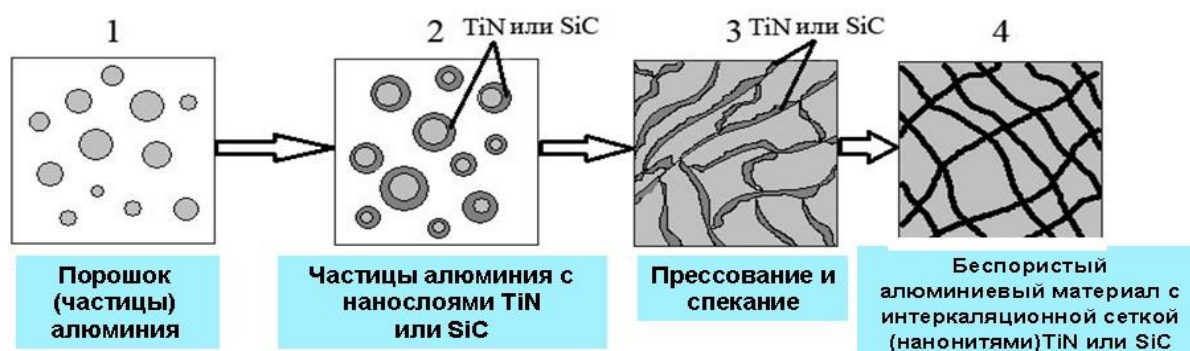


Схема получения алюмоматричного композита с улучшенными механическими характеристиками

Руководитель работ – профессор, д.х.н. Смирнов В.М. (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии)

Публикации:

Zemtsova, E.G., Morozov, N.F., Semenov, B.N., Smirnov, V.M., Venatovskaya, L.A. Mechanical properties of aluminum matrix composite reinforced with titanium carbide. // Journal of Physics: Conference Series. – 2024. – V. 2817, №1. – a.n. 012014. DOI: 10.1088/1742-6596/2817/1/012014

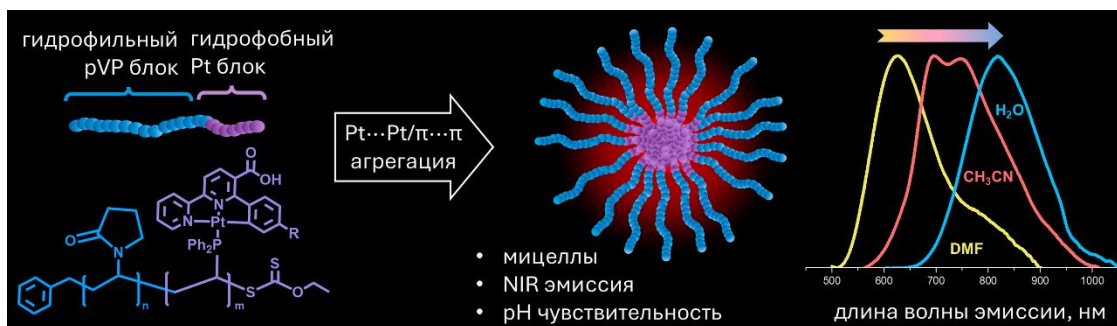
Smirnov, V.M., Morozov, P.E., Kudymov, V.K., Dermenji, A.S., Sidorov, Y.V. Creation of a nickel composite using surface structuring of the reinforcing phase with titanium carbide nanostructures to improve strength properties. //

Journal of Physics: Conference Series. – 2024. – V. 2817, №1. – a.n. 012019.
DOI: 10.1088/1742-6596/2817/1/012019

3. Kharisova, K., Lukyanov, D., Korusenko, P., Yang, P., Alekseeva, E. Synthesis, properties and applications of carbon nanomaterials functionalized with anionic groups // Nano-Structures and Nano-Objects. – 2024. – V. 39. – a.n. 101258. DOI: 10.1016/j.nanoso.2024.101258

3.12. Разработка и реализация нового подхода к получению NIR эмиттеров на эффекте агрегационно-индуцированной эмиссии с использованием RAFT полимеризации

Разработан и реализован оригинальный подход к получению водорастворимых и биосовместимых NIR эмиттеров, которые обладают очевидным потенциалом использования в биомедицинских исследованиях, в том числе и в *in vivo* экспериментах, в качестве зондов люминесцентной микроскопии и сенсоров на физиологические параметры, такие как pH и концентрация кислорода. Подход базируется на применении RAFT сополимеризации для получения амфифильных блок-сополимеров поливинилпирролидона (pVP) и пинцерных платиновых комплексов типа $[Pt(NNC)L]^{n+}$, где L – фосфиновый лиганд, функционализированный винильной функцией, участвующей в реакции полимеризации. Полученные полимеры в водной фазе дают устойчивые мицеллярные наночастицы с агрегационно индуцированной эмиссией в NIR области спектра и приемлемым квантовым выходом фосфоресценции для применения в люминесцентной микроскопии. Процессы агрегации были промоделированы с помощью методов молекулярной динамики и DFT/TD DFT расчетов.



Схематическое изображение Pt-содержащего блок-сополимера и мицелл на его основе, а также спектры эмиссии в разных растворителях.

Руководители проекта – профессор, д.х.н. Туник С.П. и к.х.н., доцент Шакирова Ю.Р. (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии)

Публикации:

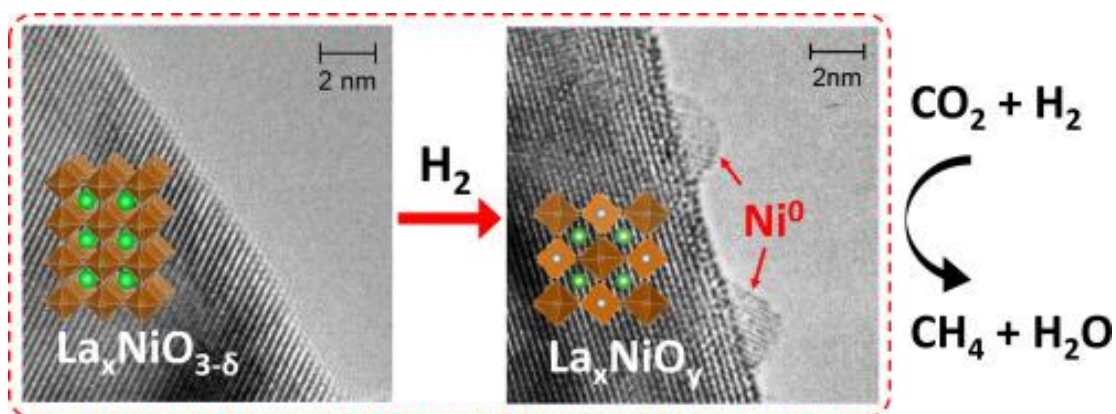
Shilov R.A., Baigildin V.A., Kisel K.S., Galenko E.E., Gubarev A.S., Mikhailova M.E., Vezo O.S., Tsvetkov N.V., Shtyrov A.A., Ryazantsev M.N., Shakirova J.R., Tunik S.P. RAFT copolymerization of Pt(II) pincer complexes with water-soluble polymer as an efficient way to obtain micellar-type nanoparticles with aggregation induced NIR emission // *Aggregates*. – 2024. – a.n. e713. DOI: 10.1002/agt2.713

Shilov R.A., Baigildin V.A., Shakirova J.R., Galenko E.E., Durova E.V., Tunik S.P. Synthesis, Characterization and pH-sensitivity of AIE Emitters Obtained by RAFT Polymerization of Pt(II) Pincer Complexes with Polyvinylpyrrolidone // *Optical Materials*. – 2024. – V. 157. – a.n. 116317. DOI: 10.1016/j.optmat.2024.116317

3.13. Металл-оксидные наноконпозиты на основе никелатов лантана для каталитических применений

Термическое разложение предшественников цитратного геля при $\text{La/Ni} = 1/1$ и $\text{La/Ni} = 3/2$ приводит при $T \geq 700^\circ\text{C}$ к образованию однофазного перовскита LaNiO_3 и неупорядоченной перовскитоподобной фазы $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6+x}$. Восстановление обоих соединений при термической обработке в газовой

смеси H_2/Ar с содержанием 5% происходит в две определенные стадии. Первая стадия восстановления LaNiO_3 при температуре 250-350°C приводит к образованию соединения $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ с дефицитом кислорода. Аналогичный процесс при восстановлении $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6+x}$ происходит при температуре 300-400°C с отсутствием существенных изменений в рентгенограмме. Необычная особенность этих процессов связана с образованием наночастиц Ni^0 на поверхности обоих промежуточных продуктов восстановления при 350-400°C, в то время как аналогичные процессы обычно наблюдаются при окислительно-восстановительном разложении металлов из нескольких сложных оксидов только при $T > 700^\circ\text{C}$. Полученные наноконпозиты $\text{Ni}/\text{La}_x\text{NiO}_y$ продемонстрировали значительную каталитическую активность и превосходную селективность и стабильность в реакции Сабатье.



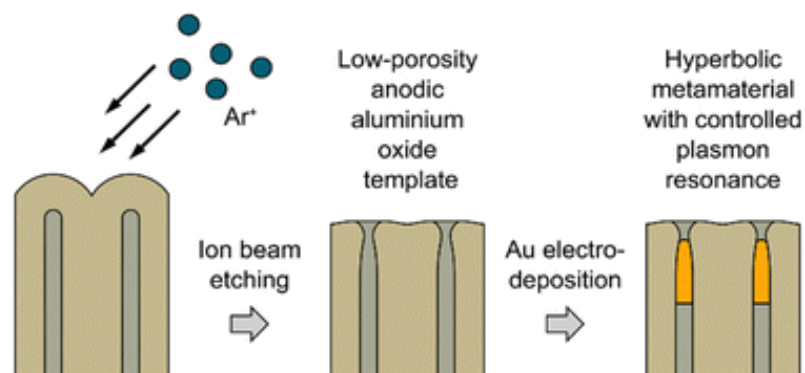
Руководитель работ – д.х.н. Шляхтин О.А. (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет)

Публикация:

Malyshev S.A., Shlyakhtin O.A., Huang S., Timofeev G.M., Mazo G.N., Roslyakov I.V., Vasiliev A.V., Kustov A.L. Metal-oxide nanocomposites by low temperature exsolution from perovskite-like La nickelates: Synthesis, morphology, and catalytic properties in CO₂ hydrogenation // *Materials Research Bulletin.* – 2024. – V. 179. – a.n. 112984. DOI: 10.1016/j.materresbull.2024.112984

3.14. Наностержни золота в матрице пористого анодного оксида алюминия для нанофотонных устройств

Пористый анодный оксид алюминия (ААО) широко используется в качестве матрицы для электроосаждения упорядоченных массивов одномерных наноструктур. В этом исследовании показано, что ионно-лучевое травление барьерного слоя ААО является эффективным и удобным методом получения шаблонов ААО с минимально возможной пористостью, которая составляет 8% в случае пленок, полученных в 0,3 М щавелевой кислоте при 40 В. Подробно изучена кинетика процесса травления. На основе предложенного подхода, основанного на ионном пучке, изготавливаются гиперболические метаматериалы (НММ), содержащие наностержни Au, с определенным спектральным положением эпсилон-точки, близкой к нулю. Измерение и моделирование спектров пропускания дают согласованные значения объемной доли золота в диапазоне от 7,3% до 8,4%, подтверждающие высокую воспроизводимость ионно-лучевого травления барьерного слоя ААО. Напротив, мы показываем, что химическое травление одних и тех же шаблонов ААО приводит к увеличению объемной доли металла в НММ более чем на 11% и более слабой зависимости положения эпсилона, близкого к нулю, от длины наностержня. Достижение низких объемных долей металла делает НММ на основе наностержней Au перспективными кандидатами для использования в нанофотонных устройствах с настраиваемыми свойствами, чувствительными к геометрическим параметрам элементов конструкции.



Руководитель работ – к.х.н. Напольский К.С. (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет)

Публикация:

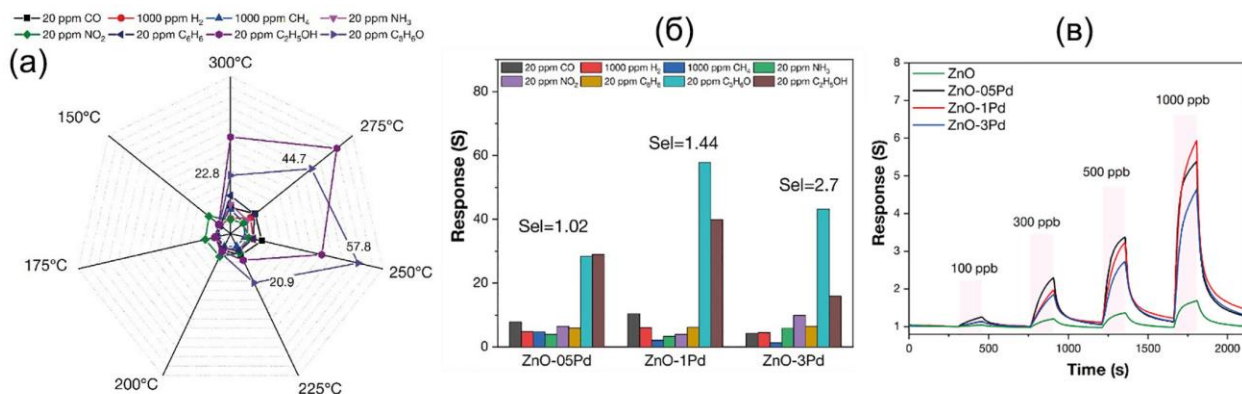
Leontiev A.P., Sotnichuk S.V., Klimenko A.A., Malysheva I.V., Kolmychek I.A., Mumlyakov A.M., Tsiniakin I.I., Murzina T.V., Napolskii K.S. Ion beam etching of anodic aluminium oxide barrier layer for Au nanorod-based hyperbolic metamaterials // Journal of Materials Chemistry C. – 2024. V.12. – P. 9274-9283. DOI: 10.1039/D4TC01292E

IV. МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

4.1. Разработка новых рецепторных материалов для детектирования малых концентраций летучих органических веществ

Разработан метод получения и комплексно изучены сенсорные свойства наноконкомпозитов на основе ZnO, чувствительных к низким (до 100 ppb) концентрациям ацетона и этанола при умеренных температурах 225-275 °С, перспективных для создания датчиков для неинвазивного определения газов-маркеров социально значимых заболеваний (сахарный диабет, рак легких и др.). В частности, показано, что модифицирование оксида цинка путем введения небольших количеств палладия (0.5-1%) со структурой, близкую к «ядро@оболочка» (Pd@PdO), позволяет при температуре 250°С получать высокий отклик (до 57.8 отн.ед.) на 100 ppb-20 ppm ацетона. Отмечено, что в интервале влажности от 45 до 65% величина

отклика изменяется незначительно, что является дополнительным положительным аспектом, способствующим внедрению данных газочувствительных материалов для анализа выдоха человека.



Селективность композиционного материала ZnO-1%Pd (а) в зависимости от температуры, отклики на разные аналиты рецепторных слоев с различным содержанием палладия нанокompозитов ZnO-Pd (б) и динамические отклики на низкие концентрации ацетона (100-1000 ppb) (в); рабочая температура 250°C.

Руководители работ – академик РАН Кузнецов Н.Т., д.х.н. Симоненко Е.П. (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН)

Публикации:

Mokrushin A.S., Nagornov I.A., Gorban Y.M., Dmitrieva S.A., Simonenko T.L., Simonenko N.P., Doronina M.S., Vakhitov I.R., Nikitenko M.S., Khudonogov D.Yu., Vershinina O.V., Simonenko E.P. Synthesis of Pd-decorated ZnO nanocomposites with improved gas-sensitive properties for acetone detection // Journal of Alloys and Compounds – 2024. – V. 1009. – a.n. 176856. DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.176856

Mokrushin A.S., Gorban Y.M., Averin A.A., Gorobtsov Ph.Yu., Simonenko N.P., Simonenko E.P., Kuznetsov N.T. Gas sensing properties of AACVD-derived ZnO/Co₃O₄ bilayer thin film nanocomposites // Ceramics International – 2024. – V.50(6). – P. 8777-8789. DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.12.194

4.2. Трибологические характеристики сплавов Ni-P как альтернатива хромовым покрытиям: инфометрический анализ

Проведен цифровой анализ и обобщены результаты исследований влияния состава сплава Ni-P на его износостойкость в сравнении с традиционно используемыми в трибологических узлах хромовыми покрытиями. Показано, что в зависимости от состава сплава Ni-P износостойкость таких покрытий может быть в 1,5-2 раза меньше, чем хромовых покрытий. Анализ связи между износом и содержанием фосфора в сплаве Ni-P указывает на наличие минимума показателей износа в области 4 – 5 мас.% P. Найдена область составов сплава (4-5 мас.%), обеспечивающая минимальный износ покрытий, соответствующий или меньший, чем хромовых покрытий. Показано, что нанесение из экологически приемлемых растворов покрытий сплавом такого состава и на его основе композитов, в структуру которых включены дисперсные частицы (модифицированный фтолоцианин меди, дисульфид молибдена и т.п.), являются альтернативой твердому и износостойкому хромированию из растворов токсичной хромовой кислоты.

Руководитель работ – академик РАН Мешалкин В.П. (Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева)

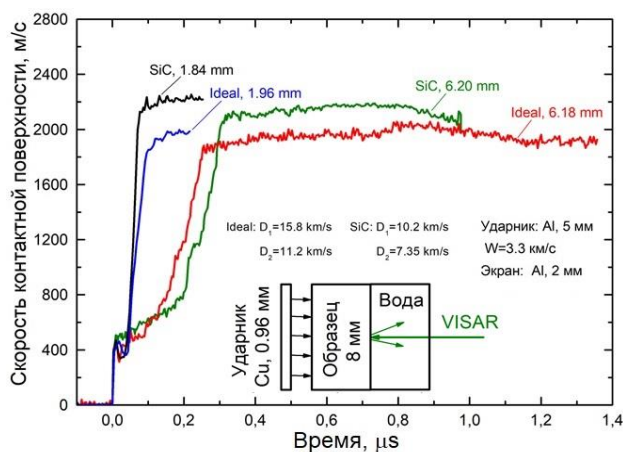
Публикация:

Vinokurov E.G., Burukhina T.F., Skopintsev V.D., Meshalkin V.P. Tribological characteristics of electroless Ni–P alloys as an alternative to chromium coatings: infometric analysis // *Mendeleev Communications*. – 2024. – V. 34, № 4. – P. 472-477. DOI: 10.1016/j.mencom.2024.06.002

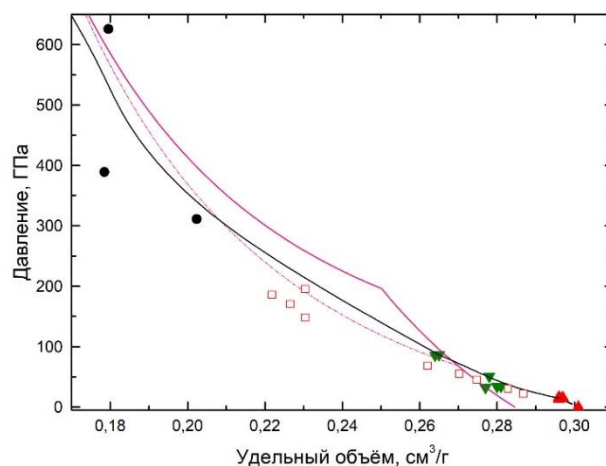
4.3. Определение упругого предела Гюгонио в керамике «Идеал»

Впервые определен упругий предел Гюгонио (HEL) керамики «Идеал». Определена ударная сжимаемость керамики до давления 625 ГПа. На рис.

приведены профили скорости на границе образец/вода при скорости алюминиевого ударника 3,3 км/с и различных толщинах образцов. Измеренная динамическая (откольная) прочность керамики «Идеал» при давлении ударного сжатия 50 ГПа составляет 1,7 ГПа, что примерно на 0,5 ГПа выше, чем в упругой области. Отчетливо регистрируется двухволновая структура фронта, характерная для упруго-пластических сред, вторая волна является ударной, т.е. адиабата входит в область нормальной сжимаемости. Измеренные значения скорости упругой волны - D1 находятся в диапазоне 14-16 км/с и близки к значению, измеренному ультразвуковым методом С1. В исследуемом интервале давлений «Идеал» обладает аномальной сжимаемостью. Максимальное давление ударного сжатия было реализовано при использовании стального ударника, разогнанного продуктами взрыва до 5 км/с и составляло 135 ГПа. Ударная адиабата «Идеала» приведена на рис. зелеными треугольниками обозначена область пластической волны в керамике «Идеале». Черные кружки – сжимаемость «Идеала», полученная в взрывном кумулятивном генераторе. Сплошная черная кривая – интерполяция данных для керамики «Идеал». Другие точки и линии – литературные данные для наноалмаза и монокристаллического алмаза. Проведенные испытания показали исключительную стойкость керамики «Идеал» против кумулятивного воздействия. Упругий предел Гюгонио керамики «Идеал» значительно выше, чем у керамики из карбида кремния и составляет 13,4 ГПа.



Профили скорости контактной поверхности и схема нагружения образцов.



Ударная адиабата в координатах давление – удельный объем.

Руководители работ – академик РАН Шевченко В.Я., д.т.н. Перевислов С.Н. (Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН), член-корреспондент РАН Ломоносов И.В. (ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН)

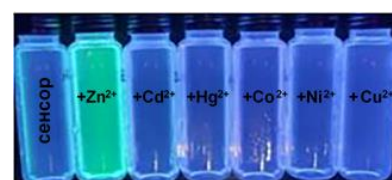
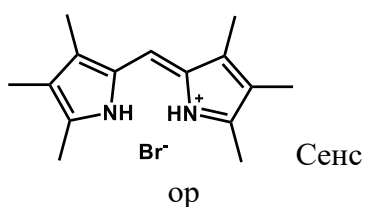
Публикация:

Шевченко В.Я., Орыщенко А.С., Лепин В.Н., Лушников А.В., Алдошин С.М., Перевислов С.Н., Ломоносов И.В., Савиных А.С., Гаркушин Г.В., Разорёнов С.В., Мочалова В.М., Уткин А.В., Николаев Д.Н., Минцев В.Б. Измерение упругого предела Гюгонио в керамике «Идеал» // Физика и химия стекла. – 2024. – Т. 50, №1. – С. 3-11. DOI: 10.31857/S0132665124010014

4.4. Многофункциональный «naked-eye» хромофорный и «turn-on» флуоресцентный сенсор ионов тяжелых металлов

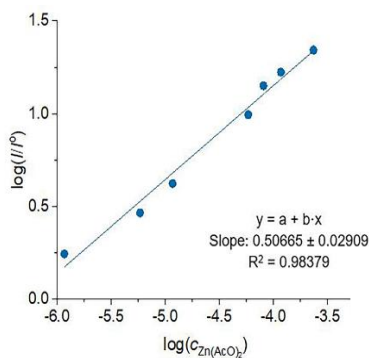
Задача разработки мультифункциональных хромофорно-флуоресцентных сенсоров ионов нескольких тяжелых металлов является приоритетной для экологического мониторинга всех компонентов экосистемы. На основе 3,3',4,4',5,5'-гексаметил-2,2'-дипиррометена разработан новый сенсор для «naked-eye» хромофорного обнаружения ионов Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} и «turn-on» флуоресцентного обнаружения ионов Zn^{2+} и Cd^{2+} в органических и водных средах. В основу методологии

количественного анализа индивидуальных ионов положены характеристики электронных спектров поглощения и флуоресценции растворов дипиррометена и его комплексов Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) и Hg(II); количественные характеристики хромофорно-флуоресцентных откликов и картины спектральных превращений в реакциях комплексообразования лиганда с солями индивидуальных металлов; калибровочные зависимости оптических откликов от концентрации аналита. В зависимости от природы иона определяемого металла и среды значения предела обнаружения ионов M^{2+} достигают $5 \cdot 10^{-9}$ – $5 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Разработаны тест-системы в виде целлюлозных таблеток, допированных дипиррометеновым красителем, и показана их высокая эффективность для флуоресцентного обнаружения микроколичеств ионов Zn^{2+} и Cd^{2+} в водных растворах.

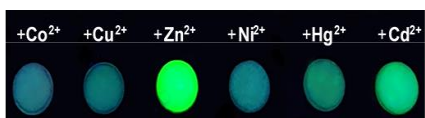


а

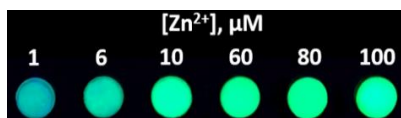
б



д



в



г

Хромофорный (а) и флуоресцентный (б) отклики сенсора в растворах и флуоресцентные отклики тест-систем в виде допированных сенсором таблеток из этилцеллюлозы (в,г) на присутствие: (а - в) ионов Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л); (г) различных концентраций ($1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) $Zn(AsO)_2$ в воде; д - калибровочная зависимость флуоресцентного отклика сенсора в таблетках от концентрации $Zn(AsO)_2$ в воде.

Руководитель работ – профессор, д.х.н. Антина Е.В. (Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук)

Публикация:

Bumagina N.A., Ksenofontov A.A., Vocharov P.S., Antina E.V., Berezin M.B. Dipyrromethene as multifunctional sensor towards d-metal cations // Journal

of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry. – 2024. – V. 454. – a.n. 115687.
DOI: 10.1016/j.jphotochem.2024.115687

4.5. Сорбционно-атомно-эмиссионная методика определения редкоземельных элементов в гидроксипатитах и трикальцийфосфатах

Разработана сорбционно-атомно-эмиссионная методика определения Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu в гидроксипатитах и трикальцийфосфатах, содержащих более $5 \cdot 10^{-6}$ мас.%. РЗЭ в составе. Показана и обоснована возможность использования 2-(1,3,5-дитиазинан-5-ил)уксусной кислоты в качестве серу-,азотсодержащего сорбента для сорбционного извлечения и концентрирования редкоземельных элементов из водных растворов и растворов, содержащих кальций и фосфор. Для исследования сорбента привлекали методы инфракрасной спектроскопии и спектроскопии ядерно-магнитного резонанса, исследована микроструктура методом сканирующей электронной микроскопии и оценена площадь удельной поверхности. Установлено, что полное извлечение редкоземельных элементов достигается в присутствии фторид-ионов. Выбраны условия сорбционного концентрирования редкоземельных элементов, а также параметры их определения непосредственно в фазе сорбционного концентрата методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии без растворения сорбционного концентрата. Относительное стандартное отклонение разработанного подхода составило не более 10 %.

Руководитель работ – д.х.н. Барановская В.Б. (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН)

Публикация:

Архипенко А.А., Барановская В.Б., Иванов В.Н., Ксенофонтова Т.Д., Котцов С.Ю., Доронина М.С. Сорбционное извлечение РЗЭ из растворов, содержащих кальций и фосфор, с последующим спектральным определением

в фазе сорбционного концентрата // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2024. – Т. 90, № 11. – С. 87-98. DOI: 10.26896/1028-6861-2024-90-11-87-98

4.6. Применение кофейной и хлорогеновой кислот и методы их определения в различных объектах

Хлорогеновая и кофейная кислоты – одни из самых распространенных гидроксикоричных кислот (ГКК). Исследования в области разработки и валидации методик определения ГКК остаются актуальными и нуждаются в дальнейшем развитии. Опубликован обзор по сферам применения кофейной и хлорогеновой кислот и методам их определения в различных объектах. Особое внимание уделено источникам этих кислот, их биологической активности и влиянию на здоровье человека. Рассмотрены современные подходы к определению содержания кофейной и хлорогеновой кислот в пищевых продуктах, напитках и лекарственных средствах.

Руководитель работ – д.х.н. Барановская В.Б. (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН)

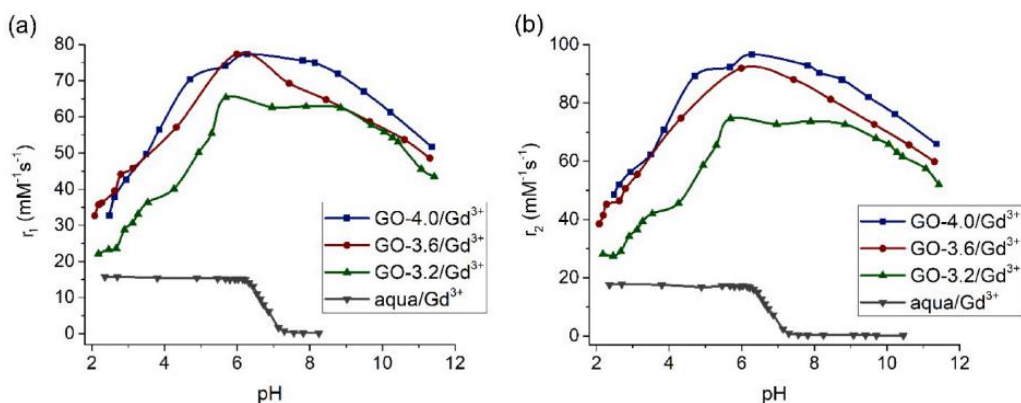
Публикация:

Ксенофонтова Т.Д., Барановская В.Б. Хлорогеновая и кофейная кислоты: области применения и методы определения // Аналитика. – 2024. – Т.14, № 4. – С. 312-321. DOI: 10.22184/2227-572X.2024.14.4.312.321

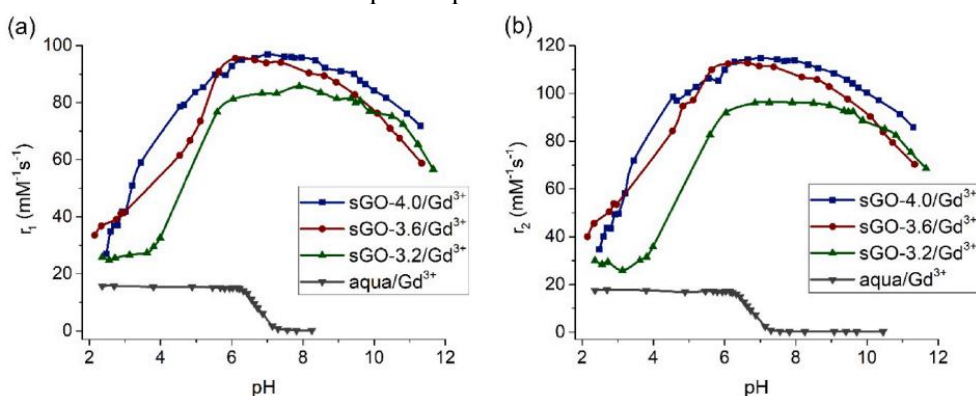
4.7. ЯМР-релаксация растворов гадолиния (III) как функция степени окисления и размера частиц оксида графена

Исследовано влияние степени окисления и размер частиц оксида графена (ОГ) на времена релаксации его водных растворов с ионами гадолиния (Gd^{3+}). Для достижения поставленных целей были приготовлены водные растворы оксида графена, синтезированного по модифицированному

методу Хаммерса с использованием 4.0, 3.6 и 3.2 вес. экв. перманганата калия (KMnO_4). Аналогичные растворы были обработаны ультразвуком для уменьшения размера частиц ОГ. Было установлено, что значения спин-решеточной (r_1) и спин-спиновой (r_2) релаксации протонов в растворах $\text{ОГ}/\text{Gd}^{3+}$ повышаются с а) увеличением степени окисления и б) с уменьшением размера частиц оксида графена. Наблюдаемое увеличение значений релаксации объясняется образованием дополнительных участков связывания металлов, а не повышением вязкости растворов в процессе ультразвуковой обработки. Полученные растворы $\text{ОГ}/\text{Gd}^{3+}$ имеют перспективы при разработке контрастных веществ магнитно-резонансной томографии (МРТ).



(а) Спин-решеточная r_1 и (б) спин-спиновая r_2 релаксация для необработанных ультразвуком растворов GO/Gd^{3+} .



Спин-решеточная r_1 (а) и спин-спиновая r_2 релаксация для обработанных ультразвуком растворов $\text{sGO}/\text{Gd}^{3+}$.

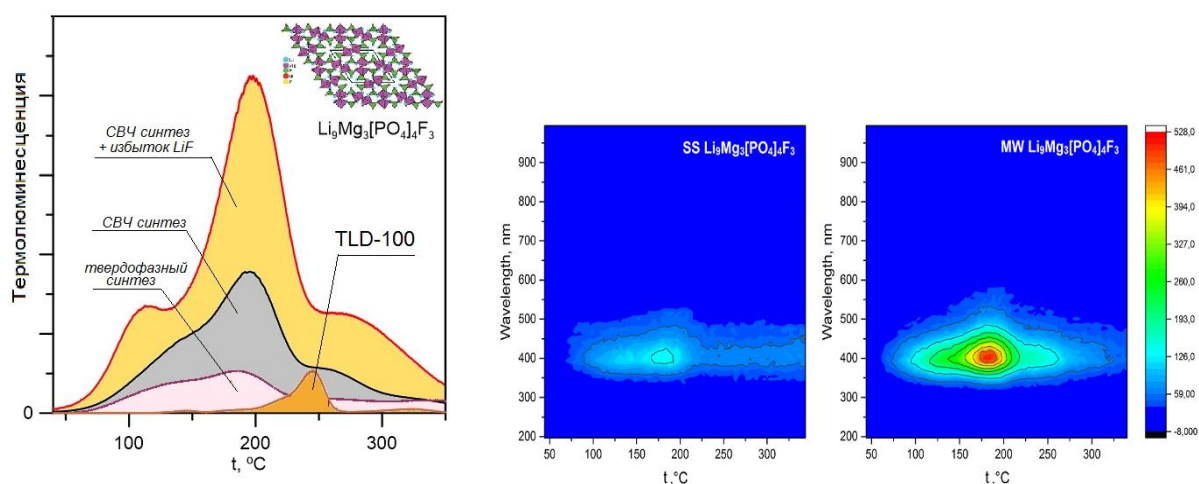
Руководитель работ – д.х.н. Димиев А.М. (Казанский (Приволжский) федеральный университет)

Публикация:

Ziyatdinova A., Prytkova A., Brusko V., Amirova L.M., Gaifullina E., Amirov R.R., Dimiev A.M. The NMR relaxivity of gadolinium (III) solutions as the function of oxidation level and flake size of graphene oxide // Journal of Molecular Liquids. – 2024. – V.399. – a.n. 124438. DOI: 10.1016/j.molliq.2024.124438

4.8. Разработка новой оптической матрицы для люминесцентной дозиметрии

Разработан способ синтеза, позволяющий добиться десятикратного усиления термолюминесцентного отклика фторфосфатной матрицы по сравнению как с материалом, полученным твердофазным способом, так и со стандартным детектором TLD-100. Установлено, что основные дозиметрические характеристики (линейность дозовой зависимости, интенсивный люминесцентный отклик, температура высвечивания, спектральный состав излучения и низкий фединг) фторфосфата $\text{Li}_9\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_4\text{F}_3$ удовлетворяют требованиям, предъявляемым к дозиметрическим материалам. Доказана связь указанного эффекта с содержанием фтора в образце и концентрацией антисайт дефектов – ионов F^- в позициях кислорода.



Усиление термолюминесценции фторфосфата $\text{Li}_9\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_4\text{F}_3$ при синтезе в условиях, предотвращающих потерю фтора (слева). Спектры термостимулированной люминесценции для $\text{Li}_9\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_4\text{F}_3$, полученного твердофазным и микроволновым синтезом (справа).

Руководитель работ – д.х.н. Келлерман Д.Г. (Институт химии твердого тела УрО РАН)

Публикация:

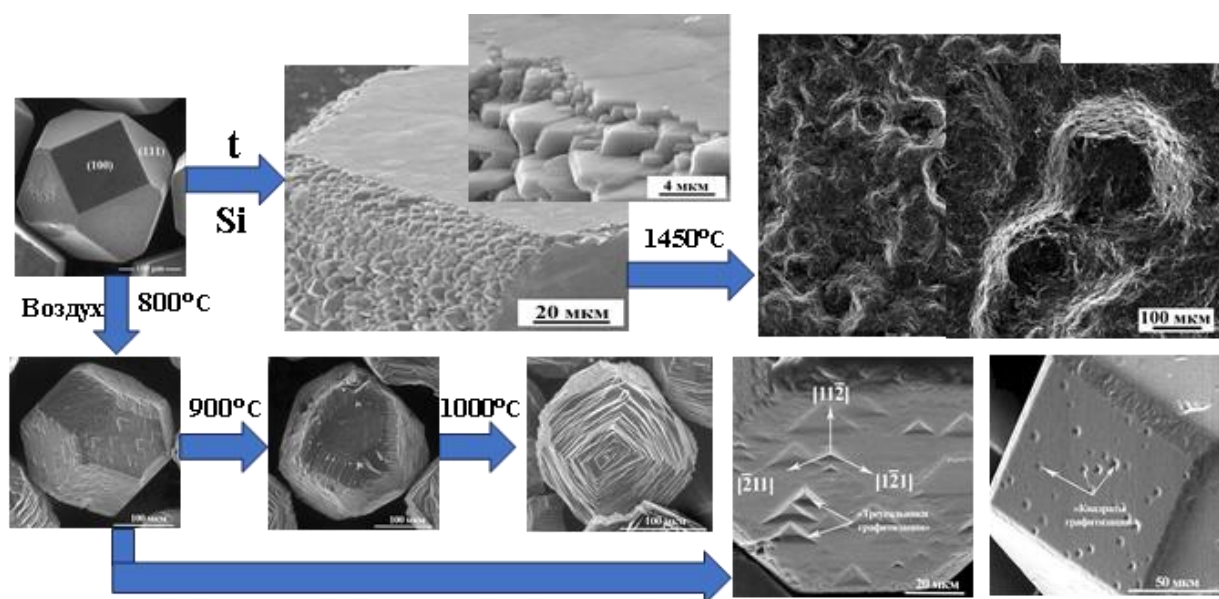
Akulov D.A., Kalinkin M.O., Abashev R.M., Surdo A.I., Reznitskikh O.G., Kellerman D.G., Effect of synthesis conditions on the thermoluminescence of $\text{Li}_9\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_4\text{F}_3$ fluorophosphate // *Ceramics International*. – 2024. – V. 50. – P. 28978–28987. DOI: 10.1016/j.ceramint.2024.05.210

V. ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

5.1. Реакционно-диффузионный синтез материалов с регулярной периодической микроструктурой

Показано, что в неорганических системах взаимодействия гетерогенетических химических компонентов (например, углерод (алмаз) и карбид кремния) могут идти, при определенных условиях, в соответствии с реакционно-диффузионным механизмом Тьюринга, что позволяет получать материалы с регулярной трижды периодической структурой. Разработан

уникальный материал – новая композиционная керамика алмаз-карбид кремния, названная «Идеал», ненамного уступающая монокристаллическому алмазу и значительно превышающая по механическим характеристикам стандартные броневые материалы на основе корунда, карбида кремния и карбида бора. Керамика «Идеал» не имеет аналогов в мире. Изучена графитизация алмазных частиц на воздухе и в вакууме до высоких температур, что позволяет регулировать реакционно-диффузионный процесс при пропитке жидким кремнием заготовки из алмазных частиц.



Графитизация алмазных частиц и рост частиц карбида кремния в результате синтеза по реакционно-диффузионного механизму Тьюринга на поверхности алмазной частицы

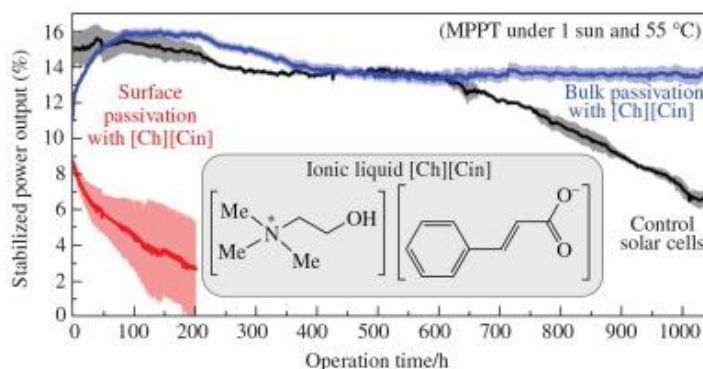
*Руководители работ – академик РАН Шевченко В.Я., д.т.н. Перевислов С.Н.
(Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН)*

Публикация:

Шевченко В.Я., Перевислов С.Н., Ножкина А.В. и др.
Высокотемпературная графитизация алмаза при термообработке на воздухе и в вакууме // Физика и химия стекла. – 2024. – Т. 50, № 2. – С. 115-134. DOI: 10.31857/S0132665124020017

5.2. Пассиватор дефектов в светопоглощающих слоях перовскитных солнечных элементов

Ионная жидкость на основе циннамат холина была впервые применена в качестве пассиватора дефектов в светопоглощающих слоях перовскитных солнечных элементов (PSCS). Было обнаружено, что объемная пассивация с добавлением 0,5% ионной жидкости заметно повышает фототермическую стабильность PSCS, в то время как поверхностная пассивация приводит к противоположному эффекту с потерей стабильности устройства из-за сложного влияния циннамата холина на дефектную структуру и микроструктуру гибридных галоидных перовскитов.



Руководитель работ – член-корреспондент РАН Гудилин Е.А. (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах)

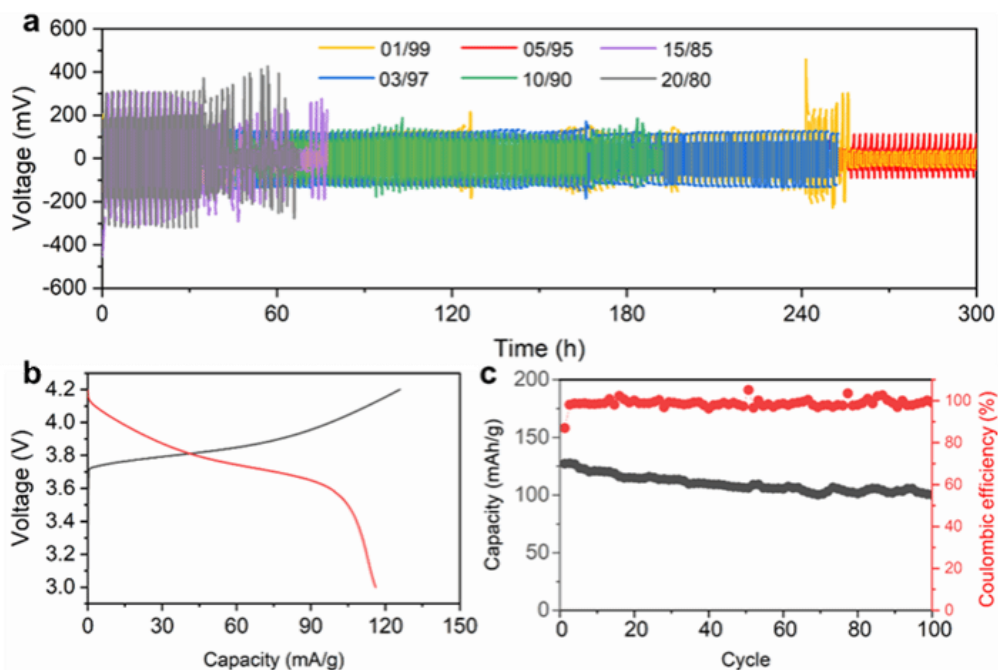
Публикация:

Nemygina E.M., Udalova N.N., Marchenko E.I., Moskalenko A.I., Goodilin E.A., Tarasov A.B., Key features of perovskite solar cells operando stabilization with ionic liquid choline cinnamate // *Mendelev Communications*. – 2024. – V. 34, № 5. – P. 660-663. DOI:

5.3. Получение керамики $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$

Новая технология получения керамики $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) направлена на оптимизацию массовой доли стеклянных добавок LATP в зеленом керамическом порошке с последующим улучшенным

двухступенчатым спеканием для улучшения ключевых параметров относительной плотности и ионной проводимости твердотельного электролита LATP (SSE) гранулы. Был получен LATP SSE с относительной плотностью и ионной проводимостью $(96,3 \pm 0,2)\%$ и $(8,0 \pm 0,2) \times 10^{-4}$ См/см, соответственно, после предварительного отжига при 570°C в течение 6 ч и спекания при 900°C в течение 6 ч смеси стеклянных и керамических порошков с оптимальным соотношением веса 5%/95%. Примечательно, что симметричный элемент Li||LATP||Li, использующий такой LATP SSE, может поддерживать стабильность напряжения в течение 300 часов, а полный элемент Li||LATP||NCM111 демонстрирует хорошие циклические характеристики в течение 100 циклов при емкости более 100 мАч/г (сохранение емкости составляет 79,1%). Предложенный простой метод, по-видимому, эффективен для улучшения относительной плотности и ионной проводимости, что ускоряет разработку полностью твердотельной литий-металлической батареи.



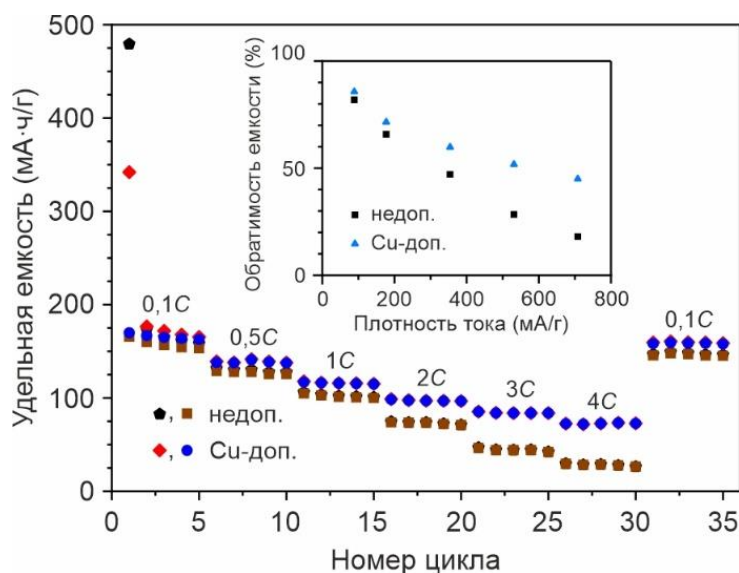
Руководитель работ – член-корреспондент РАН Гудилин Е.А. (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах)

Публикация:

Xu X. , Jiao X., Zhou D., Yakovlev I.I. , Evdokimov P.V., Liu Ya. , Volkov V.S. , Goodilin E.A., Veselova I.A., Putlayev V.I., Kapitanova O.O. Two-step sintering technique of LATP ceramic electrolyte with enhanced key parameters // Journal of the European Ceramic Society. 2024. – V. 44, № 10. – P. 5774-5781. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2024.03.050

5.4. Допированный медью трититанат натрия для Na-ионных аккумуляторов

Разработан способ формирования новых материалов для отрицательных электродов натрий-ионных аккумуляторов с улучшенными функциональными характеристиками посредством направленного синтеза допированного медью наноструктурированного трититаната натрия. Материал был получен в одну стадию гидротермальной обработкой солей титана и меди в сильнощелочной среде. Установлено, что в сравнении с недопированным $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ образцы с примесью меди демонстрируют снижение величины ширины запрещенной зоны (вплоть до $\sim 1,1$ эВ) и увеличение электронной проводимости (в 2,5 раза). Синтезированный новый материал, состоящий из нанотрубок и наноллистов, в качестве анода для натрий-ионных аккумуляторов демонстрирует в широком диапазоне токовых нагрузок (1С, 2С, 3С и 4С) высокую удельную емкость (116, 97, 84 и 73 мА·ч/г, соответственно), что существенно превышает значение этого параметра для недопированного трититаната натрия (102, 73, 44 и 28 мА·ч/г). Установлено, что $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ с примесью меди обеспечивает меньшие значения сопротивления переносу заряда и большие величины коэффициента диффузии ионов натрия в материале. Это способствует снижению поляризации электрода в процессах заряда/разряда, увеличивая удельную емкость при высоких токовых нагрузках.



Зависимость емкости от номера цикла при различных плотностях тока ($1C = 177 \text{ mA/г}$) и обратимость емкости под нагрузкой для недопированного и Cu-допированного $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ в натриевых ячейках.

Руководители работ – член-корреспондент РАН Синебрюхов С.Л. и к.х.н. Опра Д.П. (Институт химии ДВО РАН)

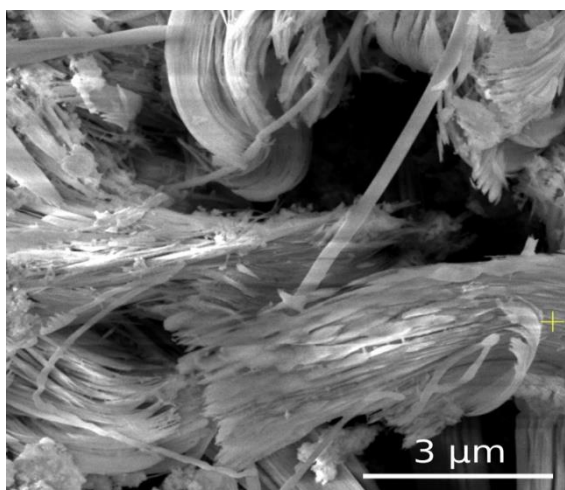
Публикация:

Opra D.P., Zheleznov V.V., Sinebryukhov S.L., Sokolov A.A., Ziatdinov A.M., Podgorbunsky A.B., Gerasimenko A.V., Ustinov A.Yu., Kuryavy V.G., Saritsky D.A., Neumoin A.I., Zaytsev N.I., Polyakova N.V., Gnedenkov S.V. Copper-doped sodium titanate with a hierarchical micro/nano structure as an anode material for Na-ion batteries // Journal of Power Sources. – 2024. – V. 600. – a.n. 234230. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2024.234230

5.5. Новый подход для получения MXenes без использования травления HF

MXenes (максены) - перспективные материалы 21 века, представляющие собой двумерные карбиды, нитриды и карбонитриды переходных металлов. Обладая оптической прозрачностью, высокой механической прочностью и электропроводностью, они привлекают внимание в качестве альтернативы графенам, и значительное внимание было уделено изучению их применения

в материалах авиакосмической промышленности, поглощении терагерцового излучения, устройствах хранения энергии и биомедицине, других областях. Обычно максены на основе карбида титана получают путем травления сплава титан/алюминий/углерод фтористоводородной кислотой, но этот традиционный способ имеет ряд недостатков: реакцию необходимо проводить при высоких температурах, а после ее проведения — утилизировать опасные отходы и очищать максены от образующихся в процессе травления примесей. Разработан новый высокотехнологичный подход к получению максенов, с помощью плазменно-жидкостного синтеза. Подход успешно продемонстрирован на примере синтеза наноструктур MXenes состава TiC_nCl_x путем инициирования импульсного разряда между титановыми электродами, погруженными в четыреххлористый углерод. Полученные MXenes имеют морфологию частиц, подобную "гармошке", характерную для максенов, синтезированных традиционным методом. Характеристика полученных структур проводилась с использованием различных методов, включая сканирующую электронную микроскопию, рентгенофазовый анализ, энергодисперсионную спектроскопию, Рамановскую и FTIR-спектроскопию. Результаты подтвердили успешное формирование MXenes с ионом Cl^- , занимающим межслоевое пространство. Разработанный метод не требует опасных исходных реагентов, утилизации побочных продуктов и высокотемпературных процессов для фиксации продуктов, позволяющий синтезировать максены в одну стадию. При этом получаемые MXenes не содержат никаких оксидных примесей.



Микрофотографии MXenes, синтезированных методом плазменно-жидкостного синтеза.

Руководитель работ – профессор, д.х.н. Агафонов А.В. (Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук)

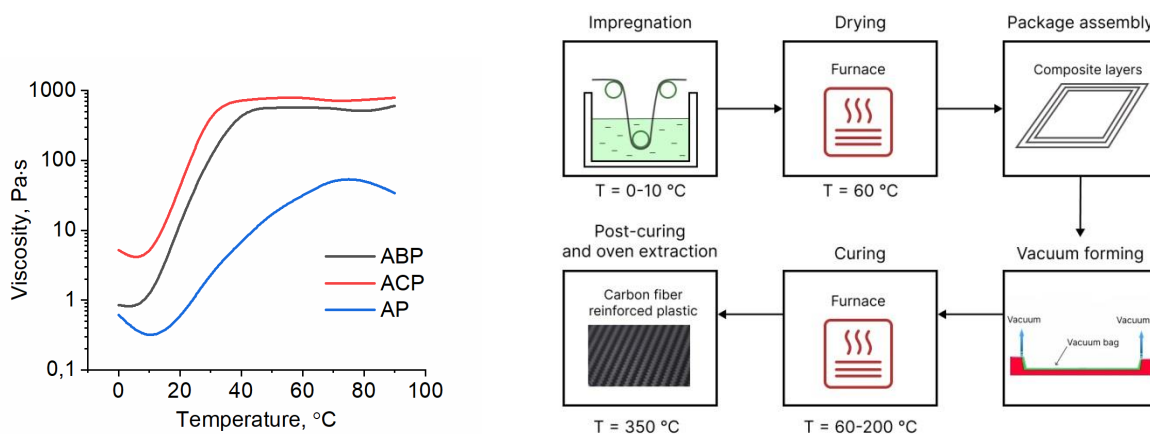
Публикация:

Sirotkin N., Khlyustova A., Agafonov A. Plasma-Liquid Synthesis as a New Method for the Production of MXenes // Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2024. – V. 44. – P. 1853-1866. DOI: 10.1007/s11090-024-10483-7

5.6. Водные растворы алюмофосфатов как связующие для негорючих углепластиков: исследование свойств растворов и оптимизация режимов получения изделий

Свойства ряда алюмофосфатных связующих на основе водных растворов алюмо- (AP), алюмобор- (ABP) и алюмохромфосфатов (ACP) исследованы в широком диапазоне температур и концентраций. Установлен ранее неописанный факт температурной зависимости их вязкости при 0-80°C. В интервале температур от 0-10°C все фосфатные связующие характеризуются низкой вязкостью, минимальными значениями углов смачивания, высоким поверхностным натяжением. Исходя из этих данных, выбраны условия пропитки углеткани и оптимизирован весь технологический процесс получения углепластиков. Средние показатели механических характеристик имеют углепластики на основе связующего

АВР, и самые высокие – на основе связующего АСР. Углепластики на основе неорганических связующих выдерживают высокие температуры, включая кратковременное воздействие открытого пламени, что делает возможным изготовление из них различных изделий, в том числе деталей для авиакосмической техники.



Температурная зависимость вязкости трех водных алюмофосфатных связующих и схема технологического процесса получения углепластиков на их основе

Руководитель работ – профессор, д.х.н Амиров Р.Р. (Казанский (Приволжский) федеральный университет)

Публикация:

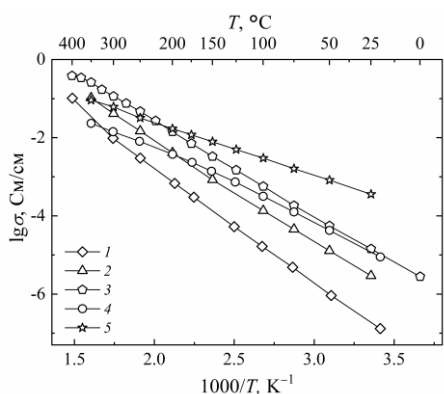
Gaifutdinov A.M., Andrianova K.A., Amirova L.M., Amirov R.R. Optimizing the manufacturing technology of high-strength fiber reinforced composites based on aluminophosphates // Composites Part A. – 2024. – V. 185. – a.n. 108310. DOI: 10.1016/j.compositesa.2024.108310

5.7. Фтор-проводящие твердые электролиты: механохимический синтез и неэмпирическая молекулярная динамика (Ab Initio Molecular Dynamics - AIMD)

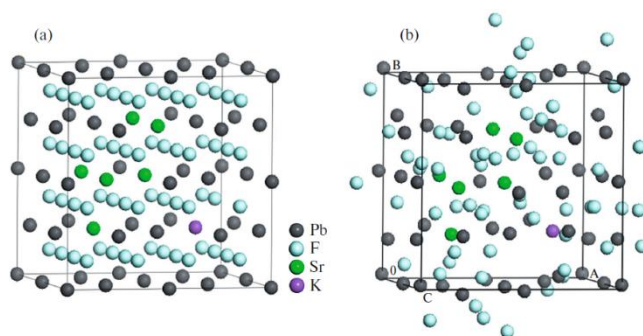
Разработан и реализован механохимический синтез новых фтор-проводящих твердых электролитов на основе структур тисонита в системах CeF_3-MF_2 ($M=Sn, Pb$) и флюорита в системах PbF_2-MF_2-KF ($M=Ca, Sr, Ba$) и

$\text{PbF}_2\text{-MF}_3$ ($\text{M}=\text{La}, \text{Bi}$) – перспективных материалов ионники твердого тела для возможного использования в различных электрохимических устройствах, в частности твердотельных фтор-ионных аккумуляторах.

С помощью метода неэмпирической молекулярной динамики (Ab Initio Molecular Dynamics - AIMD) разработана программно-аппаратная расчётная схема изучения диффузии ионов фтора в твёрдых электролитах на основе фторида свинца (II) с изо- и гетеровалентными допантами на атомном уровне.



Температурная зависимость электропроводности $\beta\text{-PbF}_2$ (1), твердых растворов $\beta\text{-Pb}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{F}_{2.2}$ (2), $\beta\text{-Pb}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{F}_{2.2}$ (3), $\beta\text{-Pb}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{F}_{2.0}$ (4) и $\beta\text{-Pb}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{K}_{0.05}\text{F}_{1.95}$ (5).



Исходная моделируемая система $\beta\text{-Pb}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{K}_{0.05}\text{F}_{1.95}$ (a), система после проведения AIMD расчётов длительностью 5 пс (b).

Руководитель работ – профессор, д.х.н. Мурин И.В. (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии)

Публикации:

Melnikova N.A., Ji Q., Fei B., Glumov O.V., Murin I.V. Mechanochemical Synthesis of Fluorine-Conducting Solid Electrolytes Based on Tysonite and Fluorite Structures // Russian Journal of General Chemistry. – 2024. – V. 94 (Suppl 1). – S28 - S35. DOI: 10.1134/S1070363224140044

Petrov A.V., Ji Q., Murin I.V., Ivanov-Schitz A.K. Ab Initio Molecular Dynamics Simulation of the Superionic State in $\text{Pb}_{0.78}\text{Sr}_{0.19}\text{K}_{0.03}\text{F}_{1.97}$ Solid Solution: Behavioral Features of the Fluorine Ion Sublattice // Crystallography Reports. – 2024 – V. 69. – 220 - 225. DOI: 10.1134/S1063774524600145

КОНТАКТЫ

сайт: <https://inorgchem.ru>

электронная почта: inorgchem@igic.ras.ru

телефон: +7 (495) 775-65-85 (доб.1-12)

адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, 31

**Научный совет РАН
по неорганической химии**