



Международный симпозиум

**Дифракционные
методы
в характеристике
новых материалов**

Труды симпозиума

31 мая – 2 июня 2017 г.

Москва, Россия

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

Международный симпозиум
**Дифракционные методы
в характеристике
новых материалов**



Труды симпозиума

*31 мая – 2 июня 2017 г.
Москва, Россия*



МОСКВА – 2017

Д50 **Дифракционные методы в характеристизации новых материалов:** Международный симпозиум. Москва, Россия; 31 мая – 2 июня 2017 г.: Труды симпозиума / Под ред. Лунина В.В., Чернышева В.В., Культина Д.Ю., Турсиной А.И., Асланова Л.А., Керимов Э.Ю. – М.: МАКС Пресс, 2017. – 128 с.

ISBN 978-5-317-05568-4

В Труды Международного симпозиума «Дифракционные методы в характеристизации новых материалов» (Москва, Россия, 2017) включены тезисы выступлений ведущих и молодых ученых, работающих в области дизайна и синтеза новых материалов, а также их характеристизации различными физико-химическими методами. Кроме концептуальных лекций и докладов на Симпозиуме проведен круглый стол, а также молодежная сессия с докладами студентов и аспирантов.

Ключевые слова: цеолиты, металл-органические каркасные структуры, пористые координационные полимеры, катализ, фотосенсибилизаторы на основе порфиринов, тройные интерметаллиды с редкоземельными элементами, уточнение методом Ритвельда.

УДК 544:546

ББК 28.707.3:56.1:88

Diffraction methods in characterization of advanced materials: International Symposium. Moscow, Russian Federation; May 31 – June 2, 2017: Proceedings of the Symposium / Edited by V.V. Lunin, V.V. Chernyshev, D.Yu. Kultin, A.I. Tursina, L.A. Aslanov, E.Yu. Kerimov. – M.: MAKSS Press, 2017. – 128 p.

In Proceedings of the International Symposium "Diffraction methods in characterization of advanced materials" (Moscow, Russian Federation, 2017) are included theses of leading and young scientists working in field nanomaterials and the environment. Besides conceptual lectures and presentations at the Symposium, there were a round table and special session presentations for undergraduate and graduate students.

Key words: zeolites, metal-organic frameworks, porous coordination polymers, catalysis, porphyrin-photosensibilizer, ternary intermetallics with rare earth elements, Rietveld refinement.

Организация Международного симпозиума
«Дифракционные методы в характеристизации новых материалов»
поддержана Министерством образования и науки РФ (грант № RFMEFI61616X0069)

Издание доступно в электронном виде:
<http://www.chem.msu.ru/rus/events/xray-2017/>; <http://istina.msu.ru/conferences/49474256/>

Научное издание

Отпечатано с готового оригинал-макета

Подписано в печать 24.05.2017 г.

Формат 60х90 1/16. Усл.печ.л. 8,0. Тираж 120 экз. Изд. № 139.

Издательство ООО «МАКС Пресс». Лицензия ИД N 00510 от 01.12.99 г.

119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы, МГУ имени М.В. Ломоносова,
2-й учебный корпус, 527 к. Тел. 8(495)939-3890/93. Тел./Факс 8(495)939-3891.

Отпечатано в ППП «Типография «Наука». 121099, Москва, Шубинский пер., 6.

Заказ №

Партнёры



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Предисловие

Симпозиум является удобной площадкой для представителей различных направлений естественных наук, которые включают в себя химию и физику и не только их, для обсуждения актуальных междисциплинарных проблем, связанных с разработкой и практическими приложениями новейших материалов. Для обсуждения оригинальных фундаментальных идей, возникающих на перекрестке химии, физики, химических технологий и наук о материалах, включающих в себя как экспериментальные исследования так и теоретические изыскания, направленные на поиск и практическую разработку материалов с необычными и/или полезными свойствами, мы приглашаем принять участие в работе симпозиума коллег, работающих над решением подобных задач. Среди разнообразных материалов, которые будут рассмотрены в приглашенных и отобранных докладах, особое внимание уделено способам получения и модификации таким из них как:

гибридные высокоупорядоченные материалы – металл-органические каркасные (MOF) соединения и их производные. К настоящему времени MOF зарекомендовали себя как перспективные функциональные системы в таких областях, как хранение и разделение газов, катализ, люминесценция и транспорт медикаментов;

цеолиты, кристаллические алюмосиликаты, которые благодаря своим уникальным структурным, кислотно-основным и окислительно-восстановительным свойствам широко используются как гетерогенные катализаторы в нефтехимии, нефтепереработке и оргкатализе;

интерметаллические соединения редкоземельных элементов, которые демонстрируют разнообразные физические свойства, обусловленные корреляциями между сильно локализованными магнитными моментами атомов f-элементов и электронами зоны проводимости. Соединения с уникальными магнитными свойствами находят свое применение в электронике, запоминающих устройствах, спинтронике и других областях техники;

бета-замещенные металлопорфирины, которым отводится ключевая роль в молекулярном дизайне фотосенсибилизаторов при создании высокоэффективных сенсibilизированных красителем солнечных элементов на основе тетрапиррольных соединений;

фармацевтические субстанции.

Для любого нового твердофазного материала, полученного в лабораторных условиях, его полная структурная характеристика вплоть до установления кристаллической структуры и ее тонких особенностей является важнейшим этапом перед изготовлением опытных промышленных образцов. Поэтому особое внимание будет уделено аспектам структурной характеристики новых материалов, которые в первую очередь подразумевают разнообразные дифракционные методы – монокристалльный рентгено-структурный анализ, порошковая широкоуголовая дифракция с использованием рентгеновского и синхротронного излучений, а также нейтронов, и малоугловое рассеяние рентгеновских лучей. Помимо обсуждения актуальных задач создания новых материалов в рамках симпозиума преследуются и образовательные цели, позволяющие молодым ученым близко познакомиться с фундаментальными проблемами материаловедения, с которыми сталкиваются современные научные коллективы. Организационный комитет приглашает молодых ученых, аспирантов и студентов принять участие в работе симпозиума и подавать заявки на выступления с собственными краткими устными докладами.

Организаторами симпозиума выступают Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Министерство образования и науки РФ, Европейский комплекс синхротронного излучения (The European Synchrotron Radiation Facility, ESRF).

Симпозиум проводится при финансовой поддержке Минобрнауки России (проект №. RFMEFI61616X0069)

Организационный комитет
конференции:

В.В.Лунин, В.В.Чернышев, А.И.Турсина, Д.Ю.Культин, Л.А.Асланов
Э.Ю.Керимов

Содержание

Пленарные лекции

High resolution powder diffraction beamline ID22 - new opportunities and achievements	15
<i>Andy Fitch</i>	
Цеолитные катализаторы: синтез, активация, катализ и дезактивация	17
<i>И.И.Иванова</i>	
Crystallography with synchrotron light	19
<i>Dmitry Chernyshov</i>	
Unconventional superconductivity and other quantum critical phenomena in strongly correlated f-electron systems	21
<i>Dariusz Kaczorowski</i>	
Phase formation, crystallographic relations and physical properties in the (Ce,U)-Co-Ge and related ternary systems	23
<i>Mathieu Pasturel, Adam Pikul, and Olivier Tougait</i>	
Развитие и состояние экспериментальных методов рентгеноструктурной диагностики материалов	25
<i>Г.В.Фетисов</i>	

Ключевые доклады

Рентгеновская и электронная дифракция в исследованиях нанокристаллов: сходства и различия	31
<i>Л.А.Асланов</i>	
Рентгеноструктурный анализ – инструмент дизайна гибридных материалов на основе металл-органических каркасов (MOF)	33
<i>В.И.Исаева</i>	
Combined Neutron and Synchrotron Diffraction Study of the Crystal and Spin Structures in Layered Two-Dimensional Magnetic Materials	35
<i>Alexander Kurbakov, Stanislav Podchezertsev, Artem Korshunov, and Mariya Kuchugura</i>	
Многофазные образцы – что с ними делать?	37
<i>В.В.Чернышев, Д.Ю.Культин</i>	

Электронно-дифракционные методы в исследовании структуры термоэлектрических пленок высшего силицида марганца	39
<i><u>А.С.Орехов, Т.С.Камилов, В.В.Клечковская</u></i>	

Новые многофункциональные производные тетрапиррольных соединений	41
<i><u>И.А.Замилацков, И.С.Лонин, Г.В.Пономарев, Е.С.Беляев, Д.Р.Эрзина, Н.М.Курочкина, Н.Н.Лонина, В.В.Чернышев, В.А.Тафеенко</u></i>	

Устные доклады

Статистическая и локальная структура монокристаллов $\text{TlCdX}_3\text{:Bi}^{1+}$	45
<i><u>П.А.Эйстрих-Геллер, Д.Н.Втюрина, Е.В.Храмов, Г.М.Кузьмичева, В.Б.Рыбаков, Д.Ю.Чернышов, В.Н.Корчак</u></i>	

Применение рентгенографии и электронной микроскопии для изучения нанокмползитов диоксид титана (IV)/цеолиты	47
<i><u>Елена Доморощина, Галина Кравченко, Галина Кузьмичева, Владимир Чернышев, Андрей Орехов</u></i>	

Рентген- и электрондифракционные исследования нанокремния	49
<i><u>А.С.Бушмелева, В.Н.Захаров, Л.А.Асланов</u></i>	

Роль состава в проявлении структурных особенностей редкоземельных скандоборатов семейства хантита	51
<i><u>Ирина Каурова, Галина Кузьмичева, Виктор Рыбаков, Анастасия Шемарова</u></i>	

Изменения параметров элементарной ячейки оловосодержащего цеолита ВЕА при вакууммировании по данным рентгеновской синхротронной дифракции	53
<i><u>А.В.Якимов, Ю.Г.Колягин, И.И.Иванова, В.В.Чернышев</u></i>	

Определение кристаллических структур оптически активных органических кислот по данным порошковой дифракции	55
<i><u>А.А.Лобова, В.В.Веселовский, В.И.Исаева, В.В.Чернышев</u></i>	

Powder Diffraction with a Scanning 2D-area Detector Using Synchrotron Radiation: Preliminary results	57
<i><u>Dmitry Molodenskiy, Sergei Sulyanov</u></i>	

Structural changes upon low-temperature phase transition in unsubstituted tetrahedrite $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	59
<i><u>Daria Nasonova and Andrei Shevelkov</u></i>	

Тройные фазы Лавеса в трехкомпонентных системах Co-Nb-Mn и Co-Nb-Re при 1200 К	61
<i>И.И.Федораев, М.И.Гусалова, Э.Ю.Керимов, В.В.Чернышев, Е.М.Слюсаренко</i>	
Кристаллическая структура нового тройного интерметаллида La_2RuAl_2	63
<i>Е.В.Марушина, Ж.М.Куренбаева, Е.В.Мурашова, А.В.Грибанов, В.В.Чернышев</i>	
Изучение реакции метилового эфира пирофосфорбида а с гидразингидратом	65
<i>Е.С.Беляев, И.С.Лонин, А.В.Морозова, В.В.Чернышев, Г.В.Пономарев</i>	
Синтез и исследование гетерометаллических комплексов $[\text{LnNi}_6\text{ala}_{12}][\text{Ln}'(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$ с селективным распределением ионов РЗЭ	67
<i>А.А.Билялова, И.С.Жаринова, С.И.Беззубов, Ю.М.Киселев, В.Д.Долженко</i>	
Nanoforms of Antimicrobial Drug Substance Dioxidine: Cryochemical Synthesis, Physical Properties and Crystal Structures	69
<i>Olga Vernaya, Tatyana Shabatina, Vladimir Shabatin, Yulia Kuchina, Mikhail Melnikov, Andrew Fitch, and Vladimir Chernyshev</i>	
Синтез гидразонов Ni(II)-комплексов мезоформил-β-замещенных порфиринов	71
<i>А.О.Шкирдова, И.А.Замилацков, Г.В.Пономарев, Н.М.Курочкина, Е.В.Малина, В.В.Чернышев, В.А.Тафеенко</i>	
Влияние электромагнитного излучения на строение нанокомпозитов в системе нано-анатаз/поли-N-винилкапролактам	73
<i>О.И.Тимаева, И.П.Чихачева, Г.М.Кузьмичева, В.В.Чернышев</i>	
Новые тройные галлиды структурного семейства $\text{Ce}_{2+n}\text{Rh}_{3+3n}\text{Ga}_{1+2n}$ ($n=0\div6$)	75
<i>В.А.Авзурагова, С.Н.Нестеренко, А.И.Турсина</i>	
Hydrogen bonding in hydroxypyridium salts	77
<i>D.Yu.Grebenkin, A.V.Mironov, V.A.Tafeenko, A.E.Oblezov, V.I.Kazey, A.N.Boldyrev</i>	
Фазы переменного состава $\text{Ag}_x\text{R}^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{WO}_4$ ($\text{R} = \text{La-Dy}$) с несоразмерно-модулированными шеелитоподобными структурами	79
<i>В.А.Морозов, Д.В.Дейнеко, Б.И.Лазорьяк, Е.Г.Хайкина</i>	

Additional Characterization of τ Ternary Compound Found in Cu-Pd-Sn and Au-Pd-Sn Ternary Systems	81
<i>Maria Kareva, Alexander Yatsenko, Elizaveta Kabanova, Galina Zhmurko, and Viktor Kuznetsov</i>	
Structural Characterization of τ_2 Ternary Compound Found in Cu-Pd-Sn Ternary System	83
<i>Maria Kareva, Alexander Yatsenko, Elizaveta Kabanova, Galina Zhmurko, and Viktor Kuznetsov</i>	
Determination of the magnetic structures of metastable trigonal layered MnSb_2O_6	85
<i>Mariia Kuchugura, Alexander Kurbakov, Anatoly Senyshyn, Vladimir Nalbandyan, and Elena Zvereva</i>	
Porous Anodic Alumina Films: Morphological Control by Crystallographic Orientation of Substrate	87
<i>Ilya Roslyakov, Dmitry Koshkodaev, Andrei Eliseev, Daniel Hermida-Merino, Andrei Petukhov, and Kirill Napolskii</i>	
Рентгендиагностика структурного состояния материалов различного происхождения с особыми свойствами	89
<i>Л.А.Алешина, Т.А.Екимова, О.В.Сидорова, А.В.Кадетова</i>	
Synchrotron XRD and NMR evidence of germanium distribution during silylation of BEC-type germanosilicate	91
<i>Pavel Kots, Vitaly Sushkevich, Alexander Kurkin, Andrew Fitch, Vladimir Chernyshev, and Irina Ivanova</i>	
Structural changes upon arsenic to antimony substitution in clathrate-like compound $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$	93
<i>Igor Plokhikh, Dmitry Charkin, Ivan Ignatiev, and Andrei Shevelkov</i>	
Crystallography in cultural heritage: synchrotron study of the Patriarch Nikon's sarcophagus in the New Jerusalem monastery	95
<i>Dmitry Alboy, Ekaterina Ianovskaia, Alexander Alekseev, and Yury Yashunsky</i>	
Анализ структурного состояния аморфных и аморфно-кристаллических высокодисперсных материалов по рентгенографическим данным	97
<i>Н.С.Скорикова, А.Д.Фофанов, Л.А.Алешина, Д.В.Логинов, О.В.Сидорова</i>	

Сорбционные свойства оксида графита (ОГ) и мембраны из оксида графита (ОГм) в системе ОГ/ОГм – вода/метанол/ацетонитрил 99
Е.А.Шиляева, Д.А.Аствацатуров, Ю.Л.Словохотов, Е.А.Еремина, М.В.Коробов

Новое тройное соединение τ в системе Au-In-Pd: кристаллическая структура и распределение атомов 101
Е.А.Пташкина, Е.Г.Кабанова

Новые цикlopентанпроизводные комплексов Pd(II) и Ni(II) с β -замещенными порфиринами 103
Д.Р.Эрзина, И.А.Замилацков, Г.В.Пономарев, Н.М.Курочкина, Е.В.Малина, В.В.Чернышев, В.А.Тафеенко

Стендовые доклады

Revision of FCC Phase Region in Cu-Pd-Sn Ternary System 109
Maria Kareva, Elizaveta Kabanova, Galina Zhmurko, and Viktor Kuznetsov

Новый механизм саморганизации формирования нанотрубок из оксида титана 111
Д.Ю.Культин, О.К.Лебедева, Н.В.Роот, И.К.Кудрявцев, А.С.Орехов, Л.М.Кустов

Фазы Co_3Me в трехкомпонентных системах кобальта с тугоплавкими металлами V и VI групп: синтез и кристаллическая структура 113
Р.Х.Шаипов, Э.Ю.Керимов, Е.М.Слюсаренко

Структурное и термогравиметрическое исследование комплексов рутения(II) с тетраэтиловым эфиром копропорфина I 115
С.В.Андреев, С.А.Зверев, И.А.Замилацков, Н.М.Курочкина, И.Н.Сенчихин, Г.В.Пономарев, В.В.Чернышев

Pd-Катализируемая реакция кросс-сочетания Сузуки-Мияура в синтезе новых арилвинил хлоринов 117
Е.С.Беляев, И.С.Лонин, Г.Л.Кожемякин, В.В.Чернышев, Г.В.Пономарев

Study of Electronic Density for the Case of Silicon Nanocrystals Stabilized with Phenyl and Perfluorophenyl Ligands 119
Igor Kudryavtsev, Valery Zakharov, Leonid Aslanov, Erkin Kulatov, and Yurii Uspenskii

Влияние дегидратации на положение катионов цезия в структуре CsNaFAU(Y) по данным порошковой дифракции	121
<i><u>О.А.Пономарева</u>, П.А.Коц, В.В.Чернышев, И.И.Иванова</i>	
Crystal and magnetic structure of manganites-multiferroics $\text{Yb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	123
<i><u>Eduard Bykov</u>, Alexander Kurbakov, Alexander Malyshev, and Rushana Eremina</i>	

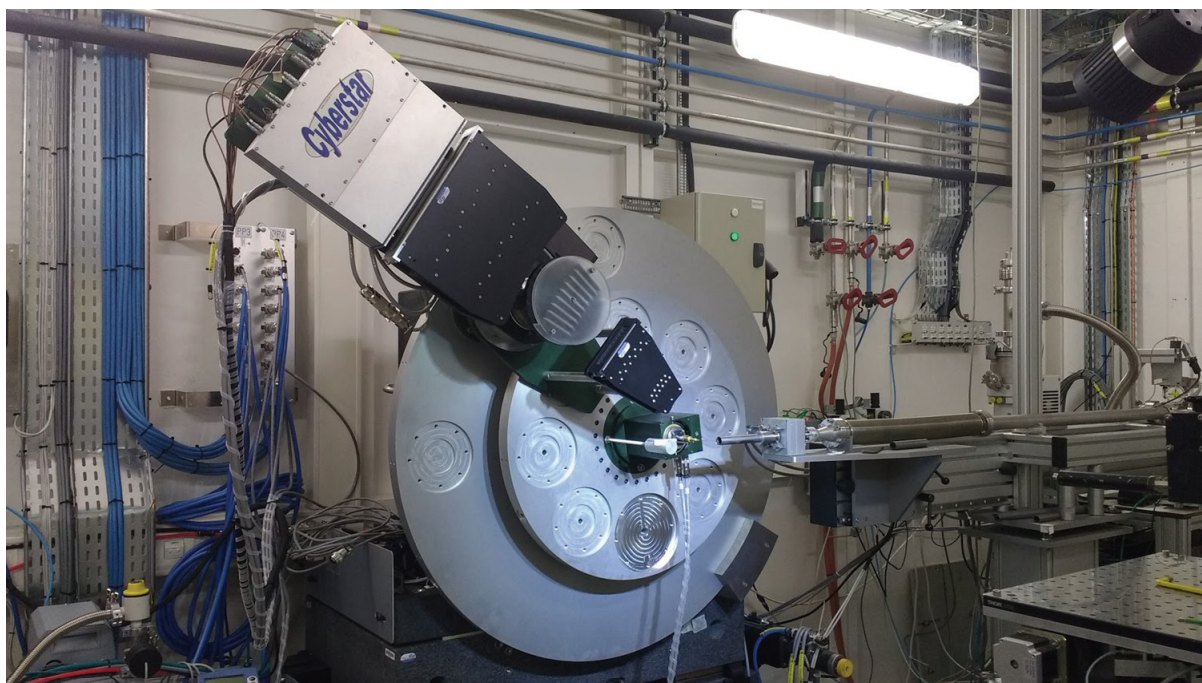
Пленарные лекции

High resolution powder diffraction beamline ID22 - new opportunities and achievements

Andy Fitch

ESRF, 71, Avenue des Martyrs, CS40220, 38043 Grenoble Cedex 9, France

The ESRF has operated a dedicated high resolution powder X-ray diffraction beamline since May 1996 when BM16, built on a bending magnet source, opened for experiments from the external user community. In March 2002 the beamline was upgraded by moving to the ID31 undulator source, leading to a significant increase in flux and brightness, and allowing the maximum photon energy to be extended from 40 keV up to 63 keV. In December 2013, during phase I of the ESRF's extensive upgrade program, the beamline was moved to ID22 and refurbished, allowing a further improvement in performance. ID22 reentered user service in May 2014 in its standard high-resolution powder diffraction mode. In June 2015 a Perkin Elmer medical imaging detector ($41 \times 41 \text{ cm}^2$) was added, allowing the measurement of complementary data for pair distribution function (PDF) analysis at energies of up to 80 keV, or for more easily measuring powder diffraction patterns from poorly scattering or defective samples of modest crystallinity, where angular resolution is less of a priority.



The talk will give an overview of the scientific program conducted on the beamline. One of its strengths is the capacity to perform high resolution powder diffraction at relatively hard photon energies; our standard operating energies are 31 keV or 35 keV, allowing a wide range of samples to be studied in

capillary geometry without concerns about sample absorption. Capillary geometry reduces problems such as preferred orientation seen in flat-plate reflection mode. Hard energy allows data to be collected to high Q values for PDF analysis, and at the K edges of heavier elements for anomalous scattering studies to improve sensitivity to the specific anomalously-scattering element. A range of sample environments is available, allowing measurements between temperatures of ≈ 4 K to 1600°C . A glass-capillary gas cell allows samples to be measured under gas pressures (such as H_2 or CO_2) from 0 – 100 Bar. A sample-changing robot accommodates up to 75 samples, and is compatible with the sample temperature range of 80 K to 1000°C , allowing series of samples to be investigated over a wide range of temperatures. The scientific program covers a full range of sample types, from proteins studied via powder diffraction, through to heavy-metal oxides and alloys. There is also a program to map residual strain in surfaces, welds, and engineering components.

Corresponding Author

E-mail: fitch@esrf.fr.

Цеолитные катализаторы: синтез, активация, катализ и дезактивация

И.И.Иванова

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3,
119991*

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва,
Ленинский проспект, 29, 119991*

Цеолиты – это уникальный класс соединений с упорядоченной структурой, образующей трехмерную систему однородных пор, имеющих молекулярные размеры. Благодаря особенностям строения и геометрии пор эти материалы могут избирательно адсорбировать молекулы с соответствующими размерами, а, следовательно, способны проявлять молекулярно-ситовые свойства. В настоящее время известно более 225 структурных типов цеолитных молекулярных сит, позволяющих варьировать размеры пор с точностью до 0,1 нм в интервале от 0,3 до 1,2 нм.

Наряду с молекулярно-ситовыми свойствами цеолиты проявляют ионообменные и каталитические свойства, обладают высокой термостабильностью и кислотостойкостью. Как катализаторы они имеют широкий спектр применения в нефтеперерабатывающей промышленности, нефте- и газохимии, органическом и тонком органическом синтезе и занимают особое место среди катализаторов гетерогенно-каталитических процессов.

В настоящее время в литературе накоплено большое количество сведений по структуре, составу и типам активных центров цеолитных катализаторов. По типу активных центров их можно разделить на четыре основные группы: бренstedовские кислоты, льюисовские кислоты, основные системы и окислительно-восстановительные системы. Возникновение бренstedовской кислотности у цеолитов связывают с замещением атомов кремния Si^{4+} в кремне-кислородной решетке на атомы алюминия Al^{3+} или другие трехвалентные элементы. Льюисовские кислотные центры образованы координационно-ненасыщенными атомами Al, Sn, Zr и др., которые могут быть локализованы как в структуре молекулярного сита, так и в соединениях включения. Основные центры возникают в щелочных и щелочноземельных формах цеолитов. В качестве таких центров могут выступать основные атомы кислорода структуры, а также частицы основных оксидов и гидроксидов щелочных и

щелочноземельных металлов, находящиеся во внеклеточном пространстве. Окислительно-восстановительные свойства связывают с атомами переходных металлов, входящих в анионный или катионный состав структуры, а также с различными соединениями включения: частицами металлов, оксидов, иммобилизованными ферментами или активными металлокомплексами. Сила различных центров определяется их строением, локализацией в структуре цеолита и ближайшим окружением.

В докладе будут рассмотрены основные типы катализаторов на основе цеолитных молекулярных сит, проанализированы механизмы их синтеза, активации, каталитического действия и дезактивации, обобщены основные факторы, определяющие их каталитическую активность и селективность. Особое внимание будет уделено методам исследования цеолитных катализаторов. Будут проанализированы возможности спектральных методов ЯМР, ИКС, КР и УФ, методов на основе рентгеновского излучения, электронной микроскопии, а также адсорбционных методов. При этом, будут рассмотрены традиционные «*ex situ*» подходы к исследованию структуры, состава и свойств цеолитов и новые «*in situ*» методы, позволяющие осуществлять прямое наблюдение за синтезом и катализом непосредственно в ходе процесса. В заключительной части доклада будут обсуждены возможности направленного формирования структуры и активных центров цеолитов для создания высокоэффективных каталитических систем на их основе.

Автор для переписки

E-mail: iiiivanova@phys.chem.msu.ru.

Благодарности

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-23-00094).

Crystallography with synchrotron light

Dmitry Chernyshov

Swiss-Norwegian Beamlines at the European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France

X-ray diffraction is a well established experimental technique which recently celebrated its 100-year anniversary. Nevertheless, diffractometers are still amongst the most-requested instruments at large synchrotron facilities. The advent of fast and nearly noise-free pixel area detectors, in combination with bright synchrotron light, opens up new opportunities for diffraction. The short time of data collection enables kinetic experiments to be performed, and the low background makes it possible for weak signals such as diffuse scattering and satellite reflections to be detected.

Diffraction experiments with synchrotron light push classic crystallographic techniques far beyond crystal structure determination, towards uncovering microscopic mechanisms underlying a functional structural response. Modern single crystal and powder diffraction experiments with synchrotron radiation are illustrated with a series of examples [1]. Light-induced phase transitions, diffuse scattering and structural disorder, determination of structural chirality, and correlation diffraction techniques [2] are discussed with an emphasis on synchrotron experimentation.

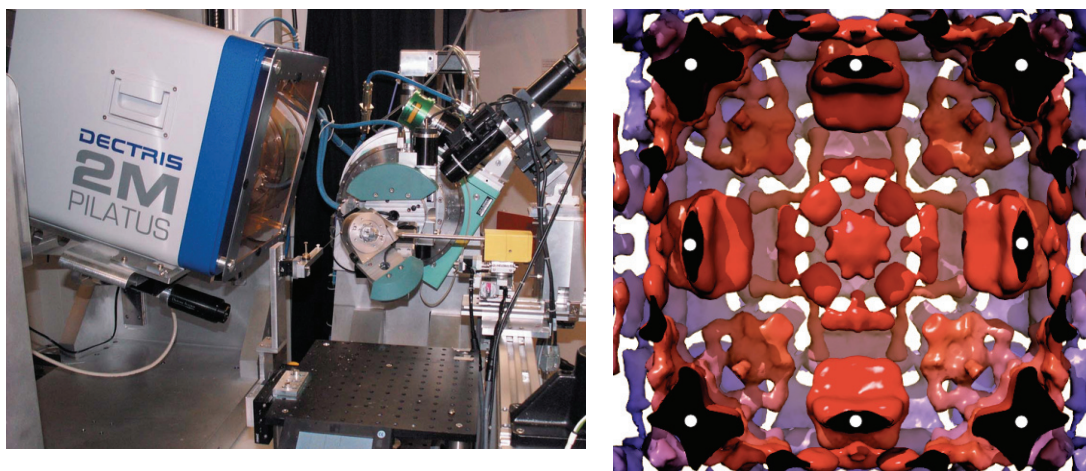


Figure 1. A multipurpose synchrotron-based diffractometer PILATUS@SNBL (left). An example of 3D map of diffuse scattering in magnetite (right).

Most of the above examples has been studied at BM01 beam line at the European Synchrotron Radiation Facility. A short description of the diffractometer and data processing tools developed at the beamline will also be given [3]. I also show a large list of sample environment cell mostly developed by users that cover a broad range of controlled external conditions. At the moment, the multipurpose diffractometer PILATUS@SNBL is heavily overbooked at the ESRF, in spite of the fact that it is installed on a bending magnet source rather than an insertion device beamline.

Corresponding Author

E-mail: dmitry.chernyshov@esrf.fr.

Acknowledgment

This research was supported by the grant of the Russian Ministry of Science and Education No. RFMEFI61614X0012.

References

- (1) D. Chernyshov, Crystallography with synchrotron light. *Journal of Physics D-Applied Physics* **48**, (2015).
- (2) D. Chernyshov *et al.*, Kinematic diffraction on a structure with periodically varying scattering function. *Acta Crystallographica Section A* **67**, 327-335 (2011).
- (3) V. Dyadkin, P. Pattison, V. Dmitriev, D. Chernyshov, A new multipurpose diffractometer PILATUS@SNBL. *Journal of Synchrotron Radiation* **23**, 825-829 (2016).

Unconventional superconductivity and other quantum critical phenomena in strongly correlated f-electron systems

Dariusz Kaczorowski

Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, Wrocław, Poland

Since the spectacular discovery of the phenomenon in 1979, advanced experimental and theoretical studies on heavy-fermion superconductivity have continued to be at the very forefront of modern condensed matter physics. This is due to the special character of the superconducting state, which cannot be described in terms of the conventional theory of superconductivity, as well as due to a variety of unusual physical behavior observed in the normal state. The microscopic nature of all these anomalous phenomena originates from strong electronic correlations in metallic systems bearing localized magnetic moments. In recent years, significant progress has been made in understanding the fundamental mechanisms responsible for the simultaneous presence of magnetism and superconductivity (by a number of decades considered as entirely antagonistic). In consequence, the scenarios of competition, coexistence or sometimes even interplay of the two cooperative phenomena have been recognized. Nevertheless, a consistent universal theory of the heavy-fermion superconductivity that might account for all its intriguing aspects is still lacking. Furthermore, new experimental discoveries in the field often result in identification of novel scientific challenges.

In my lecture I shall briefly review the basic concepts of the physics of strongly correlated electron systems with the particular emphasis put on the formation of heavy-fermion ground states, quantum critical phenomena and unconventional magnetically-driven superconductivity. A historical overview of the main discoveries made in the area will be supplemented with our own results, recently obtained in our laboratories in Wrocław. Finally, an attempt will be made to address a few most challenging open questions in the relevant field.

Corresponding Author

E-mail: D.Kaczorowski@int.pan.wroc.pl.

Phase formation, crystallographic relations and physical properties in the (Ce,U)-Co-Ge and related ternary systems

Mathieu Pasturel,¹ Adam Pikul,² and Olivier Tougait¹

¹*Institut des Sciences Chimiques de Rennes, Chimie du Solide et Matériaux, UMR CNRS 6226, Université Rennes 1, Campus de Beaulieu bât. 10A, 35042 Rennes Cedex, France*

²*Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences in Wrocław, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław, Poland*

Associating heavy transition metals to uranium and germanium leads to a rich crystallochemistry and manifold physical properties of the so-obtained binary, pseudobinary or ternary and pseudoternary compounds. The number of forming (reported in the literature) ternary phases ranges from 0 in the U-Ag-Ge system [1] up to 22 in the U-Co-Ge one [2]. Interestingly, none of them contains more than 50 at.% U or more than 67 at.% Ge [2-7]. They crystallize in various unit cells, from very simple ones - as small as AlB_2 (e.g. $UCu_{1-x}Ge_{1+x}$ [7]) - to much larger and complex ones - such as $U_{34}Fe_{4-x}Ge_{33}$ [8] or $U_9Fe_7Ge_{24}$ [9], reaching cell volumes up to $3000 \text{ \AA}^3$. Magnetic properties of those phases vary from Pauli paramagnetism to hard ferromagnetism, and transport properties from superconductivity to Kondo-like interactions. Among the most intriguing behaviors one can mention the coexistence of superconductivity and ferromagnetic order observed in UGe_2 [10], $URhGe$ [11] and $UCoGe$ [12], and the ferromagnetic ordering evidenced in U_2Fe_3Ge despite very short U-U distances in the latter system [13].

Within this contribution, a review of the phase formations and crystallochemistry in the U-Co-Ge and Ce-Co-Ge phase diagrams will be presented and discussed in terms of structural relationships, focusing e.g. on the presence of uranium zig-zag chains, which are supposed to play an important role in the previously mentioned superconducting ferromagnets [14]. A correlation in terms of the relationship between chemical composition, crystal structure and magnetic properties will be proposed. In particular, it will be shown that most of the magnetically ordered compounds can be encountered “close to” the U-Ge binary axis, while most of the transition metal-rich phases exhibit paramagnetism oxide.

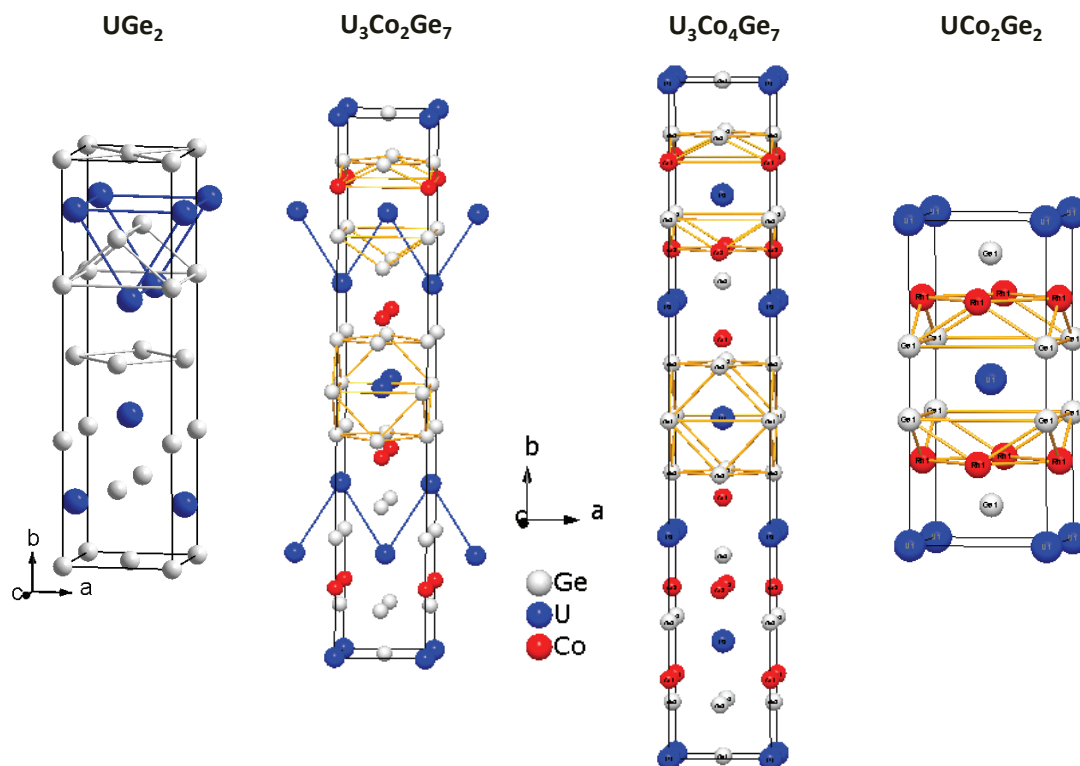


Figure 1. Structural relationship between 4 intermediate phases (over 22) in the U-Co-Ge ternary system.

Corresponding Author

E-mail: mathieu.pasturel@nuiv-rennes1.fr.

Acknowledgment

This research is supported in 2015-2017 by a bilateral CNRS-PAN PICS project entitled “Fundamental Investigation of Novel Uranium Germanides”.

References

- (1) S. Fryars *et al.*, *to be published*.
- (2) A. Soudé, PhD thesis, Université de Rennes 1 (2010).
- (3) P. Villars, K. Cenzual, *Pearson's Crystal Data, Release 2009/10, ASM International, Materials Park, Ohio, USA. and references therein*.
- (4) A. Perricone, PhD thesis, Université de Rennes 1 (2002).
- (5) M. S. Henriques *et al.*, *J. Alloys Compd.* **2015**, 639, 224.
- (6) D. Berthebaud, PhD thesis, Université de Rennes 1 (2007).
- (7) S. Fryars *et al.*, *to be published*.
- (8) M. S. Henriques *et al.*, *J. Alloys. Compd.* **2014**, 606, 154.
- (9) M. S. Henriques *et al.*, *Intermetallics* **2011**, 19, 841.
- (10) S. S. Saxena *et al.*, *Nature* **2000**, 406, 587.
- (11) D. Aoki *et al.*, *Nature* **2001**, 413, 613.
- (12) N. T. Huy *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 99, 067006.
- (13) M. S. Henriques *et al.*, *Solid State Commun.* **2008**, 148, 159.
- (14) D. Aoki *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2014**, 83, 061011.

Развитие и состояние экспериментальных методов рентгеноструктурной диагностики материалов

Г.В.Фетисов

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3,
119991*

Одними из основных средств исследования и диагностики атомной структуры, фазового состава, морфологии частиц и ряда других структурных особенностей различных материалов являются рентгеновские дифракционные методы. Они давно и с успехом применяются для определения структуры кристаллических, условно кристаллических и аморфных материалов, а также для определения размера и формы микроскопических и субмикроскопических частиц, причем как в твердом, так и в жидком состоянии. В большинстве случаев измерения в этих методах не требуют специальной подготовки образцов и проводятся при обычных условиях на открытом воздухе, что выгодно отличает их от многих других методов контроля и диагностики применяемых в области современных высокотехнологичных материалов и наноструктур [1].

Чувствительность, скорость и точность анализа веществ рентгеновскими дифракционными методами зависит от плотности потока рентгеновских фотонов падающих на анализируемый образец, т.е. в значительной мере определяется яркостью [фотон/с/мрд²/мм²(в полосе 0.1%λ)], где λ – длина волны, источника рентгеновских лучей (РЛ). Безусловно, результат также сильно зависит еще и от характеристик детектора, которым регистрируется рассеянное образцом излучение.

Долгое время единственным источником рентгеновских лучей для дифракционных измерений служили рентгеновские трубки (РТ), а способом повышения интенсивности их излучения – увеличение электрической мощности. РТ не самые эффективные генераторы монохроматических рентгеновских лучей для дифрактометрии. В силу их конструкции и принципа действия, а также примитивности традиционно применявшейся в рентгенографии целевой оптики, исследуемого образца достигали менее ~0.01% генерируемых рентгеновской трубкой фотонов, и таким образом в дело шло не больше 0.0003% потребляемой электрической мощности. Яркость излучения К_α обычной РТ мощностью 2.5 кВт не превышает 10⁸ фотон/с/мрд²/мм²(0.1%λ), и приблизительно в 100 раз выше у РТ с вращающимся анодом мощностью около 20 кВт (рис. 1). Дальнейшее

повышение яркости путем увеличения тока и напряжения невозможно из-за предельной плотности мощности, при которой достигается тепловой предел и электронный пучок начинает расплавлять и испарять материал анода РТ.

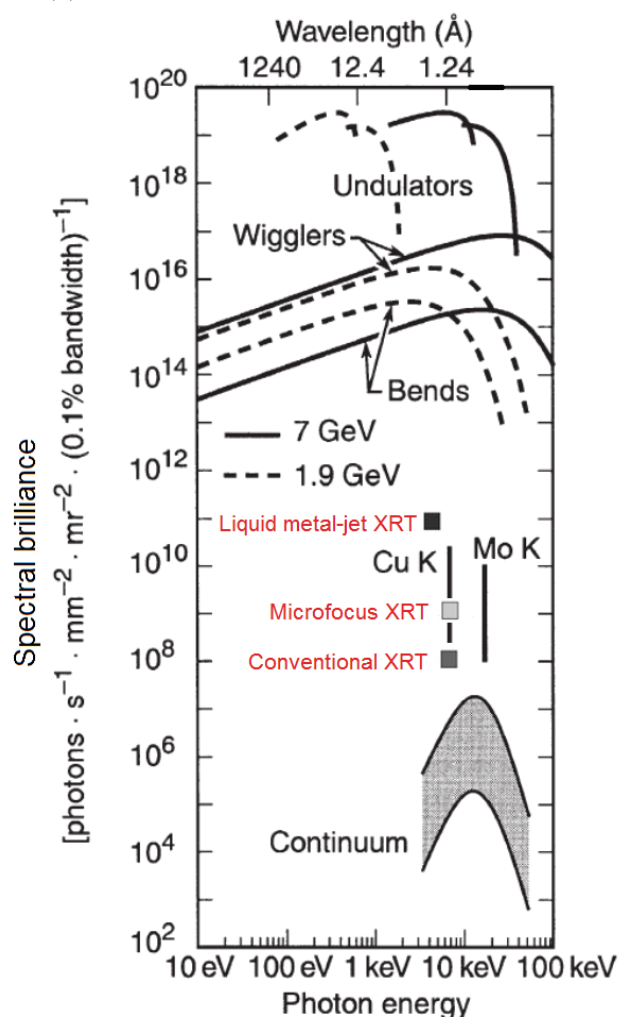


Рисунок 1. Сравнение спектральной яркости некоторых источников СИ 3го поколения с разной энергией электронов (7 ГэВ и 1.9 ГэВ) и лабораторных рентгеновских трубок. Вертикальными линиями CuK и MoK обозначены соответственно яркости CuK α и MoK α линий излучения рентгеновских трубок с вращающимся анодом мощностью 5-25 кВт. Квадратами отмечены яркости характеристического излучения: CuK α обычной отпаянной трубки 2.5 кВт с (Conventional XRT); микрофокусной трубки мощностью 50 Вт (Microfocus XRT); GaK α микрофокусной трубки 200 Вт с жидкометаллическим анодом из сплава Ga-In (Liquid metal-jet). Затененная область (Continuum) шириной в два порядка показывает яркость тормозного излучения рентгеновских трубок: с неподвижным анодом – нижняя граница; с вращающимся анодом – затененный промежуток; и микрофокусных рентгеновских трубок с вращающимся анодом – верхняя граница. Данные из [2], fig. 2-9 и из [3] fig. 9.3.

К счастью, после успешных опытов с паразитическим электромагнитным излучением из синхротронных накопительных колец, предназначенных для удержания на орбите релятивистских электронов или позитронов, появилась альтернатива рентгеновским трубкам, и в 1980-е годы начали строить специализированные источники синхротронного излучения (СИ), классифицируемые сегодня, как источники СИ 2го поколения [4]. Это излучение движущихся по криволинейным траекториям релятивистских электронов естественным образом коллимированное в пучок почти параллельных направленных в одну сторону лучей в тысячи и миллионы раз превзошло по яркости излучение самых мощных РТ (см. рис. 1). СИ своими свойствами и яркостью удовлетворило самые смелые требования практически всех рентгеновских дифракционных методов и оказалось очень востребовано для исследований в химии, физике, материаловедении, биологии, медицине и многих других областях науки и промышленности. В последнее десятилетие 20го века на этом же

принципе в разных странах мира началось строительство источников СИ 3го поколения [4] с более оптимизированными накопительными кольцами и большим числом каналов вывода СИ, яркость отдельных излучателей в которых достигла 10^{20} фотон/с/мрд²/мм²(0.1%λ) и несравненно превзошла яркость излучения любых РТ (рис. 1). В первом десятилетии 21го века были введены в эксплуатацию первые два РЛСЭ (рентгеновские лазеры на свободных электронах), источники *когерентного излучения* с яркостью на 10 порядков выше, чем у самых ярких источников СИ 3го поколения [2,4]. Но специализированные источники СИ и РЛСЭ чрезвычайно дороги, их число в мире пока не превышает 70, а доступ к ним весьма ограничен. Подавляющее большинство рентгеновских дифракционных исследований проводилось и пока по-прежнему проводится на лабораторных дифрактометрах с рентгеновскими трубками в качестве источника РЛ.

В начале 21го века появились новые устройства для работы с РЛ и произошло кардинальное обновление моделей лабораторного рентгеновского оборудования, которое сильно расширило аналитические возможности рентгеновских дифрактометров. В первую очередь за счет перехода от обычных РТ к микрофокусным (диаметр фокуса <100 мкм) удалось резко (на порядок) поднять предельную плотность мощности на аноде и соответственно яркость излучения рентгеновских трубок (рис. 1), уменьшив при этом в сотню раз энергетические затраты! Еще на порядок удалось увеличить яркость источника РЛ после изобретения микрофокусной РТ с жидкометаллическим анодом [3], которая способна работать при плотности мощности электронного пучка >150 кВт/мм², по сравнению с ~0.5 кВт/мм² у обычных отпаянных трубок с неподвижным анодом (рис. 1).

Очень большой вклад в улучшение источников РЛ и повышение функциональности рентгеновских дифрактометров внесло создание отражательной рентгеновской оптики для эффективной транспортировки, фильтрации и коллимирования пучков РЛ. Именно она позволила использовать маломощные микрофокусные РТ в рентгеновских дифрактометрах, сделав их яркость выше яркости мощных РТ с вращающимся анодом. До этого на рентгеновских дифрактометрах не было никакой оптики кроме коллимирующих щелей и дифракционного монокристалльного монохроматора, которые лишь сильно понижали интенсивность излучения генерируемого в РТ. На рубеже веков было налажено производство многослойных тонкопленочных отражательно-интерференционных фокусирующих монохроматоров, а также монокапиллярных и поликапиллярных стеклянных коллиматоров полного отражения для очистки, монохроматизации, фокусировки и коллимирования пучков рентгеновских лучей. Эти оптические устройства обладают высокой пропускной способностью (80-100%) и широким углом захвата, позволяющим собирать почти все РЛ расходящиеся конусом из

окна микрофокусной РТ и формировать из них концентрированный параллельный пучок нужного сечения по яркости приближающийся к СИ.

Были созданы новые типы рентгеновских детекторов (линейных и двумерных координатных) с высокой квантовой чувствительностью, высоким амплитудным энергетическим разрешением, радиационностойких, имеющих низкий уровень собственного шума и очень широкий динамический диапазон для каждого пикселя. Вдобавок к этому, благодаря резкому усовершенствованию компьютерной техники и методов передачи и обработки информации, в процессы измерений и анализа были внедрены методы математического моделирования сложных систем. В результате рентгеновские дифрактометры новейшего поколения по точности измерений, чувствительности и производительности, сильно превосходят приборы, выпускавшиеся даже в последнее десятилетие прошлого века, причем иногда многократно. С таким аналитическим оборудованием стало возможно в своих лабораториях, а не в центрах СИ, использовать методы анализа, которые раньше представляли в основном академический интерес, но не могли широко применяться из-за отсутствия технических возможностей, например, измерение дифрактограмм полного рассеяния, исследование структуры тонких пленок скользящим пучком. В разы ускорилось время сбора данных для монокристалльного рентгеноструктурного анализа.

Автор для переписки

E-mail: g.fetisov@mail.ru.

Благодарности

Работа поддерживалась грантами РФФИ № 16-29-11679 ОФИ-м; и № 15-59-32401 РТ-оми.

Литература

(1) Ischenko A.A.; Fetisov G.V.; Aslalnov L.A. *Nanosilicon: Properties, synthesis, applications, methods of analysis and control*. Taylor & Francis Group, CRC Press, **2015**. – 713 p.

(2) Thompson A.C.; Kirz J.; Attwood D.T. et al., *X-Ray Data Booklet*. LBNL/PUB-490 Revision 3. CXRO and ALS. LBNL University of California, Berkeley, **2009**.

(3) Siffalovic P.; Vegso K.; Hodas M.; Jergel M.; Halahovets Y.; Pelletta M.; Korytar D.; Zaprazny Z.; Majkova E. *Chapter 9 in "X-ray and Neutron Techniques for Nanomaterials Characterization"*. Edited by Challa S.S.R. Kumar. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2016**, 507-544.

(4) Фетисов Г.В. *Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ*. «Физматлит», Москва, **2007**. – 672 с.

Ключевые доклады

Рентгеновская и электронная дифракция в исследованиях нанокристаллов: сходства и различия

Л.А.Асланов

¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Химический факультет, Ленинские горы, дом 1, строение 3, 119991

Использование рентгеновской и электронной дифракции для исследования нанокристаллов требует учета особенностей каждой из них. Рентгеновские фотоны и электроны по-разному взаимодействуют с кристаллом: первые приводят в колебательное движение электроны всех атомов кристалла, что вызывает появление вторичного рентгеновского излучения, а электроны, обладающие зарядом, рассеиваются на электростатическом потенциале, создаваемом как электронами, так и ядрами атомов кристалла. Эти фундаментальные различия приводят к отличиям величин интенсивностей отражений от плоскостей кристалла hkl на четыре порядка в пользу электронной дифракции при прочих равных условиях. Отдельные аспекты кинематической и динамической теорий дифракции кратко будут рассмотрены в докладе [1].

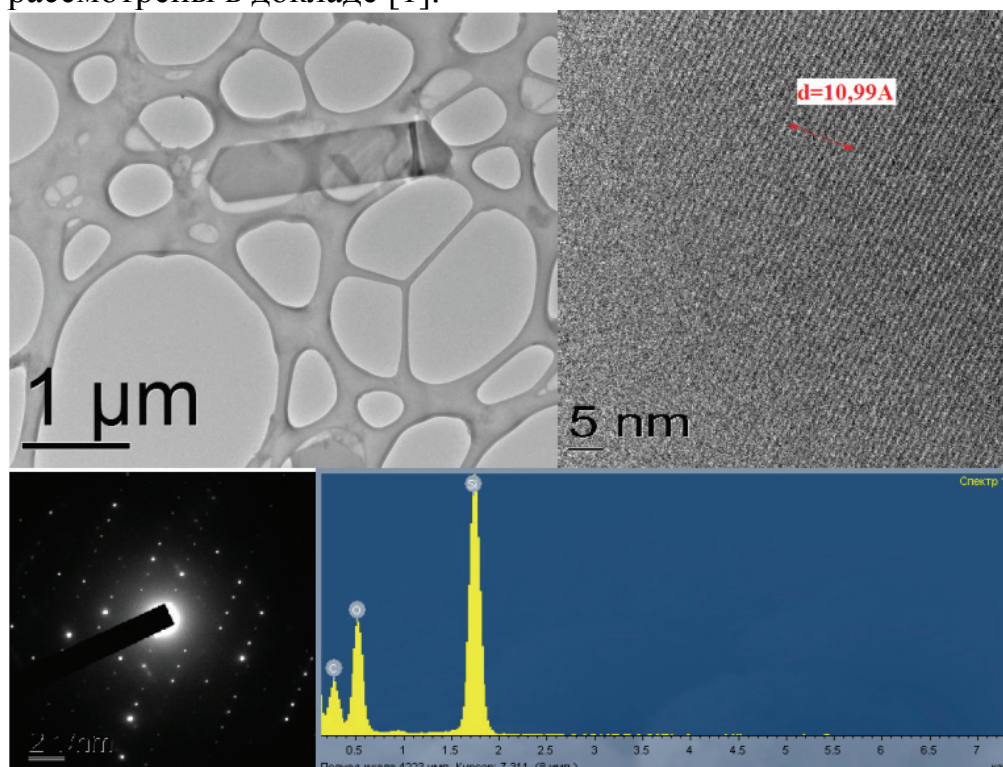


Рисунок 1. Электронная микроскопия 2D-цеолита: а) ПЭМ фотография 2D цеолита; б) ПЭМВР фото цеолита – стрелкой отмечены 10 межплоскостных расстояний; в) картина электронной дифракции; г) результаты EDX анализа цеолита.

На рис. 1 представлены изображение нанокристалла цеолита ZSM-5 и результаты его электронно-микроскопического исследования. В докладе сопоставляются примеры рентгеновской и электронной дифракций на кристаллах CdS, CdSe, β -In₂S₃, демонстрирующие возможности каждого из двух методов дифракции; приводится дифракционная картина, полученная на синхротронном излучении; обсуждается влияние условий синтеза на дифракционные картины образцов одного химического состава; обращается внимание на отдельные особенности рентгеновской и электронной дифракции на нанокристаллах [2].

Автор для переписки

E-mail: aslanov@struct.chem.msu.ru.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-03-06948.

Литература

- (1) Zuo J.M. Quantitative Convergent Beam Electron Diffraction. Measurements of Lattice Parameters and Crystal Charge Density. In: Electron Crystallography. Edited by Thomas E. Weirich, János L. Lábár, Xiaodong Zou. Dordrecht: Springer **2006**, 143-168.
- (2) Cassette E., Mahler B., Guigner J.-M., Patriarche G., Dubertret B., Pons T. Colloidal CdSe/CdS Dot-in-Plate Nanocrystals with 2D-Polarized Emission. *ACS NANO* **2012**, 6, 6741–6750.

Рентгеноструктурный анализ – инструмент дизайна гибридных материалов на основе металл-органических каркасов (MOF)

В.И.Исаева

¹*Институт органической химии имени Н.Д.Зелинского, Ленинский проспект, 47, 119991 Москва, Россия*

²*Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Ленинский проспект, 4, 119991 Москва, Россия*

Метод рентгеноструктурного анализа (РСА) имеет особое значение для развития исследований, связанных с новым классом кристаллических гибридных материалов - металл-органические каркасов (MOF, metal-organic frameworks). MOF представляют собой пористые координационные полимеры, структура которых образована ионами металлов, соединенных полидентатными органическими молекулами (мостиковыми лигандами или линкерами) в трехмерный каркас. Эти неорганически-органические соединения отличаются чрезвычайно высокой пористостью и удельной поверхностью, большим структурным и композиционным разнообразием и возможностью рационального дизайна каркаса. Благодаря уникальным структурным и текстурным характеристикам MOF представляют собой перспективные функциональные материалы для хранения и разделения газов, гетерогенного катализа, направленной доставки лекарственных препаратов, создания сенсорных устройств и других сфер применения. В настоящем сообщении рассматриваются аспекты использования метода порошкового рентгеноструктурного анализа (пРСА) для целенаправленного синтеза соединений MOF и новых гибридных материалов на их основе.

Первым этапом исследования образца MOF после синтеза является определение, какая(ие) кристаллическая(ие) фаза(ы) присутствуют в продукте реакции, а также степень его кристалличности. В случае MOF, в зависимости от способа получения определенного соединения могут формироваться различные фазы данного материала. Примером является металл-органический каркас MIL-53(Al), который отличается эффектом «дыхания» или способностью к динамическим фазовым трансформациям, например, в присутствии полярных молекул адсорбата или температуры окружающей среды. Нами было показано, что фазовый состав материала MIL-53(Al) определяется условиями синтеза: при получении образца гидротермальным способом формируется узкопористая

(низкотемпературная) фаза, а в случае синтеза с применением СВЧ-активации реакционной массы образуется широкопористая (высокотемпературная) модификация.

Методом рентгеноструктурного анализа монокристалла, а начиная с начала 2000 гг, также из данных пРСА, устанавливают строение новых металл-органических каркасов. Так, методом порошковой дифракции высокого разрешения с использованием синхротронного излучения были определены структуры впервые синтезированных нами соединений MOF и координационных полимеров с пиридин-2,5-дикарбоксилатными линкерами и ионами Zn^{2+} .

Важным этапом создания гибридных материалов на основе MOF является характеристика их структуры методом пРСА. Примером является исследование гетерогенных катализаторов в форме наночастиц металлов, инкапсулированных в матрицы MOF. Нами были синтезированы и исследованы новые гетерогенные системы, представляющие собой наночастицы Pd, Co, Rh и Au, нанесенные на носители MOF известной и новой структуры. Эти катализаторы были изучены в реакциях гидрирования, гидроаминирования, гидроформилирования и синтеза углеводородов по Фишеру-Тропшу. Для оценки стабильности гетерогенных систем, структура и фазовый состав металл-органических носителей после восстановления активной фазы, а также после проведения каталитических процессов были исследованы методом пРСА. Из данных измерений порошковой дифракции были определены также состав катализаторов (наночастицы металла, оксидная фаза), а также проведена оценка размера иммобилизованных наночастиц металлов. С помощью пРСА для ряда катализаторов была установлена локализация наночастиц металлов на поверхности и в объеме металл-органической матрицы, а также наличие в порах «гостевых» молекул - продуктов реакции. Полученные данные позволяют контролировать активность и селективность, в том числе, молекулярно-ситовую, синтезированных катализаторов на основе MOF.

Автор для переписки

E-mail: v_isaeva@inbox.ru.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Программы повышения конкурентоспособности Российской Федерации НИТУ «МИСиС» (№ K1020150045).

Combined Neutron and Synchrotron Diffraction Study of the Crystal and Spin Structures in Layered Two-Dimensional Magnetic Materials

Alexander Kurbakov, Stanislav Podchezertsev, Artem Korshunov, and Mariya Kuchugura

Petersburg Nuclear Physics Institute, NRC Kurchatov Institute, 188300, Gatchina, Russia

Quasi-two-dimensional magnetism is one of the most enthralling topics of a modern solid state physics. Reduced dimension gives rise to plenty of new phenomena. One of the most intriguing case for 2D lattices is a hexagonal net of magnetic ions in a layer. Frustrated interactions between second and third neighboring spins and a quantum fluctuations as well leads to a large variety of a possible ground states.

Fine examples of realization for such structures are mixed honeycomb oxides. Such compounds have chemical formulas: $A_2M_2TeO_6$ and $A_3M_2SbO_6$, where A is alkali and M is 3d-metal cations. The crystal structure of the compounds is based on structural motives of the ordered edge-sharing mixed layers consisting of magnetic M^{2+} and nonmagnetic Te^{6+} or Sb^{5+} cations inside oxygen octahedra alternating by A layers (left fig.). Magnetic ground state in these compounds depend on the nature of cations, their spin, orbital and electronic states determined by the local environment and also by a type of superstructure ordering due to a complexity of in- and interlayer exchange interactions. Still no adequate description between crystal structure and magnetic properties for such compounds was established. The aim of a present work was to investigate crystal and magnetic structures of $Li_3Ni_2SbO_6$ and $Na_2Ni_2TeO_6$ compounds with the same 3d- ion, Ni, but with different alkali cations, distinct type of their arrangement into the intermediate layer between the honeycomb layers and various manner of the layers packing.

For $Li_3Ni_2SbO_6$ synchrotron diffraction experiment revealed a peak splitting that finally allowed to identify true space group to be $C2/m$; additional diffuse scattering indicating stacking faults presence was also detected. The basic structural form for the related $A_2M_2TeO_6$ compounds with $M^{2+} = Co, Zn, Mg$ is a structure with the $P6_322$ (182) space group. However, it was found that the $Na_2Ni_2TeO_6$ has the structure described by the space group $P6_3/mcm$ (193), which assumes the exact arrangement of the atoms Te above Te and Ni above Ni. Neutron diffraction pattern at room temperature for $Na_2Ni_2TeO_6$ revealed an anisotropic peak broadening indirectly specifying that actually sample to be a possible mixture of $P6_3/mcm$ and $P6_322$ polytypes. The structure of Ni_2SbO_6

and Ni_2TeO_6 honeycomb layers in both compounds containing magnetic ions practically identical and difference consists in the number of alkali metal layers within a unit cell and the packing of honeycomb layers along c -axis. Close to 90° values of Ni-O-Ni bond angles shows presence of weak ferromagnetic inlayer interactions according to Goodenough-Kanamori rules; distorted O-Ni-O bond angles indicate a trigonal crystal field presence at Ni sites.

Low temperature neutron powder diffraction revealed addition peaks associated with magnetic scattering at 15 and 27 K for $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ and $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ respectively. Despite an essential difference in the crystal structure the specified compounds exhibit that magnetic structures in ground state for both samples can be considered as zigzag ferromagnetic chains coupled antiferromagnetically in ab -plane. However, the type of the zigzag is different. Propagation vectors are $\mathbf{k}=(1/2 \ 1/2 \ 0)$ for $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ and $\mathbf{k}=(1/2 \ 0 \ 0)$ for $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$. For $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ ferromagnetic coupling for chains from adjacent layers was found, revealing non-negligible interlayer interactions. Also at $T = 1.5$ K Ni spins demonstrates a certain tilt from the c -axis at T_N , aligning perpendicular to ab -plane. For $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ increased ionic radius of alkali cation leads to weaker interlayer interactions: ferromagnetic chains are coupled antiferromagnetically in the layer as well, but no tilt for spin directions appearing with cooling was found.

It can be concluded that in the $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ compound the interlayer interactions along the c -direction are more significant than in $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ sample and they have ferromagnetic nature, whereas in the sodium sample they are antiferromagnetic.

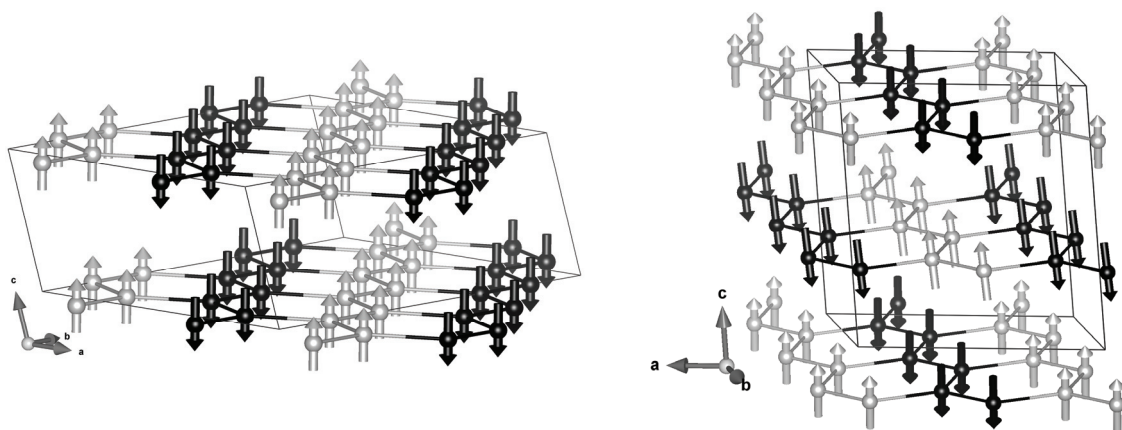


Figure 1. Magnetic structures of $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ (left) and $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ (right) at $T = 1.5$ K. The opposite directions of the spins of nickel ions are marked in different colors. Magnetic unit cells are also shown.

Corresponding Author

E-mail: kurbakov_ai@pnpi.nrcki.ru.

Acknowledgment

This research was supported by the grant of the RFBR No.16-02-00360.

Многофазные образцы – что с ними делать?

В.В.Чернышев, Д.Ю.Культин

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3,
119991*

Работая над созданием новых твердофазных материалов, а если смотреть шире – над получением новых соединений, исследователям постоянно приходится иметь дело с многофазными образцами. Особенно часто это случается на начальных этапах работ, когда еще не отработаны методики синтеза и не совсем ясно, в каком направлении надо двигаться, чтобы достигнуть поставленной цели в разумные сроки. В тех редких случаях, когда фазовый состав образца известен, можно применить стандартный рентгено-фазовый анализ (РФА). РФА будет полезен и тогда, когда наряду с известными фазами образец содержит только одну фазу с неустановленной кристаллической структурой – исключив из рассмотрения дифракционные пики от известных фаз можно будет сосредоточиться на определении новой структуры.

Но что можно сделать в тех случаях, когда образец содержит две неизвестные фазы или более? И как оценить количество различных кристаллических фаз, содержащихся в образце, если все они новые и не были ранее описаны? Можно по разному пытаться ответить на эти вопросы, но любой ответ будет содержать в себе фразу о необходимости повторных синтезов. Действительно, в серии синтезов при различных условиях иногда удастся получить однофазное соединение. В других случаях, сравнивая несколько дифрактограмм, удастся разбить набор многочисленных дифракционных пиков на несколько наборов, каждый из которых можно считать принадлежащим отдельной кристаллической фазе.

В нашей работе по определению новых кристаллических структур из порошковых дифракционных данных мы часто имеем дело с многофазными образцами. Рассматривая наличие нескольких фаз в каждом конкретном образце как свойство, вытекающее из его природы и от которого нельзя избавиться, мы стараемся подобрать такие методы, которые позволяли бы нам проводить полную структурную характеристику всех новых фаз. Подобный подход был применен нами ранее при определении новых кристаллических структур дегидроэпиандростерона [1] и Zn^{II} металл-органических каркасов [2] (Рис. 1). В докладе будут представлены и другие примеры успешной структурной характеристики многофазных образцов, которые показывают новые потенциальные возможности порошковой дифракции.

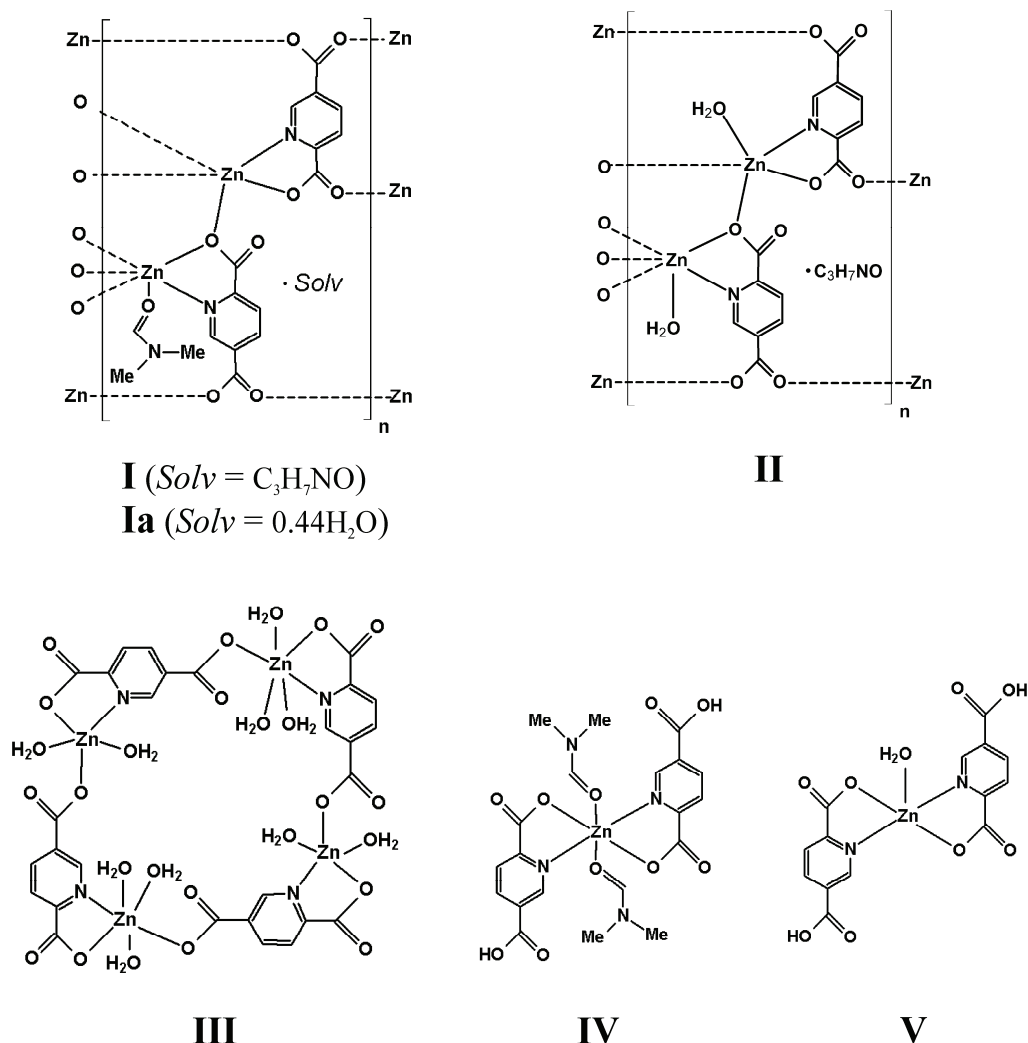


Рисунок 1. Схемы различных фаз, кристаллические структуры которых были установлены по многофазным синхротронным дифрактограммам [2].

Автор для переписки

E-mail: vladimir@struct.chem.msu.ru.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (грант № RFMEFI61616X0069).

Литература

(1) Chernyshev V.V.; Morozov Y.N.; Bushmarinov I.S.; Makoed A.A.; Sergeev G.B. New Polymorph of Dehydroepiandrosterone Obtained via Cryomodification. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 1088–1095.

(2) Isaeva V.I.; Belyaeva E.V.; Fitch A.N.; Chernyshev V.V.; Klyamkin S.N.; Kustov L.M. Synthesis and Structural Characterization of a Series of Novel Zn(II)-based MOFs with Pyridine-2,5-dicarboxylate Linkers. *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 5305–5315.

Электронно-дифракционные методы в исследовании структуры термоэлектрических пленок высшего силицида марганца

А.С.Орехов,¹ Т.С.Камилов,² В.В.Клечковская¹

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ
«Кристаллография и фотоника» РАН, Ленинский проспект, 59, 119333,
Москва

²Ташкентский государственный технический университет, ул. Университетская, 2, 100095, Ташкент, Узбекистан

Тонкие пленки силицидов переходных металлов, в том числе высших силицидов марганца (ВСМ) уже находят применение в современной микро- и нанoeлектронике, оптоэлектронике, микросенсорике и других областях современной техники. Показана возможность создания пленочных термобатарей и других термоэлементов на основе ВСМ на кремнии. Однако разработка новых приборов на основе пленок высшего силицида марганца требует детального изучения механизма начальной стадии образования зародышей на подложке и дальнейшего роста пленки в условиях выбранного эксперимента, а также совокупности твердофазных реакций, протекающих в системе Mn/Si при повышенных температурах. Экспериментальных данных о химическом и фазовом составе тонких пленок ВСМ крайне мало, а имеющиеся данные довольно противоречивы, что может быть связано с разными методами получения пленок.

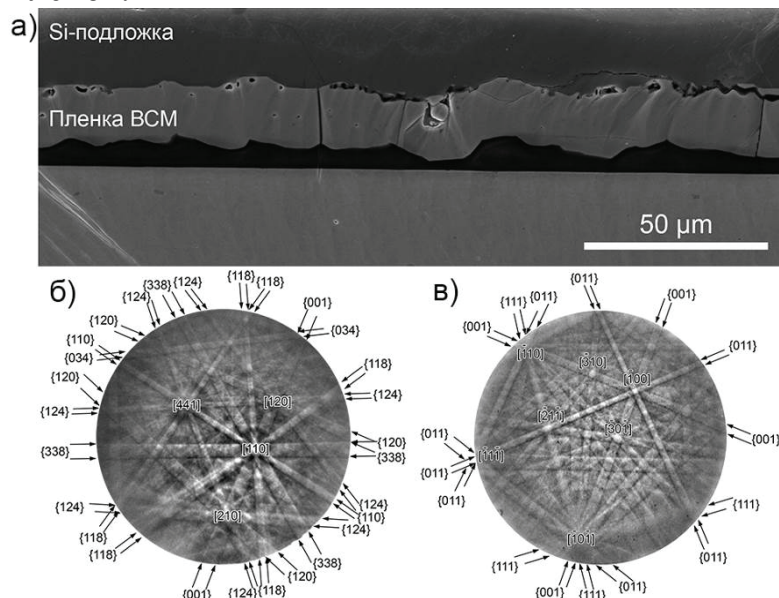


Рисунок 1. РЭМ-изображение поперечного сечения пленки ВСМ на Si-подложке (а), (б, в) пример индирования дифракционных картин от пленки ВСМ (Mn_4Si_7) и Si-подложки соответственно.

В настоящей работе методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии проведен детальный анализ микро- и наноструктуры пленок ВСМ, получаемых с помощью диффузионного легирования монокристаллических подложек кремния парами марганца в откачанной кварцевой ампуле. Методом дифракции обратно рассеянных электронов проведен ориентационный анализ пленки ВСМ на кремнии. На рис. 1 приведен поперечное сечение пленки ВСМ на подложке кремния и характерные дифракционные картины Кикучи. Анализ структуры границы раздела пленка ВСМ/подложка проведен методами высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии. Показано, что граница раздела является полукогерентной с образованием сетки дислокаций несоответствия межплоскостных расстояний (рис. 2).

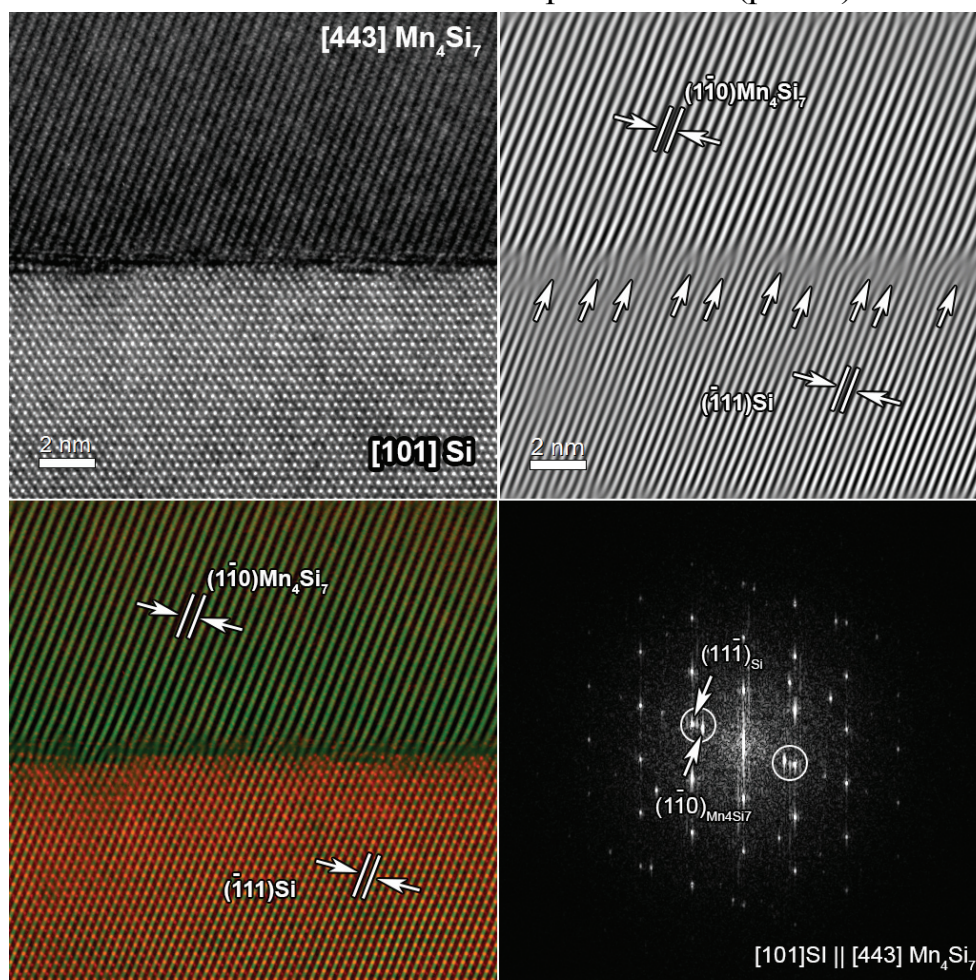


Рисунок 2. ВРЭМ-изображение поперечного сечения пленка ВСМ/подложка (а), фильтрованное ВРЭМ-изображение по рефлексам $11\text{-}1_{\text{Si}}$ и $1\text{-}10_{\text{Mn}_4\text{Si}_7}$ (б, в), дифрактограмма рис. (а), полученная методом быстрого преобразования Фурье (г).

Автор для переписки

E-mail: andrey.orekhov@gmail.com.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии президента РФ молодым ученым и аспирантам № СП-1404.2016.1.

Новые многофункциональные производные тетрапиррольных соединений

**И.А.Замилацков,^{1,2} И.С.Лонин,¹ Г.В.Пономарев,³ Е.С.Беляев,¹
Д.Р.Эрзина,^{1,2} Н.М.Курочкина,¹ Н.Н.Лонина,² В.В.Чернышев,^{1,4}
В.А.Тафеенко⁴**

¹*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Ленинский проспект, дом 31, корп. 4, 119071*

²*Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий, Москва, Проспект Вернадского, дом 86, 119571*

³*Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича, Москва, ул. Погодинская, дом 10, строение 8, 119121*

⁴*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, 119991*

Тетрапиррольные соединения широко распространены в природе и играют важнейшую роль в процессе фотосинтеза, а также выполняют функцию переноса энергии и электронов. Рассматривается возможность их применения в энергетике в качестве преобразователей солнечной энергии. Особенно актуально использование данного класса соединений при создании на их основе новых фотосенсибилизаторов для медицинских целей [1]. Высокоэффективные органические красители, как правило, состоят из донорной группы, тетрапиррольного центра и акцепторной якорной группы. Они имеют жесткие макроциклические структуры, демонстрируют сильное поглощение в видимой области. Известно, что для увеличения эффективности поглощения света молекулами красителя в ближней инфракрасной области необходимо введение пи-сопряженного хромофора, связанного с тетрапиррольным кольцом. Более ранние исследования показали, что пи-сопряжение по бета-положению для порфиринов имеет ограниченное влияние на спектры поглощения, поэтому наилучшая стратегия предполагает расширение пи-сопряжения по мезо-положениям, в то же время для повышения эффективности фотосенсибилизатора и стабилизации возбужденного состояния молекул на основе хлорофиллов необходимо введение сопряженных заместителей вдоль оси у макроцикла (рис. 1).

В настоящей работе были проведены исследования, направленные на разработку новых фотоактивных материалов, полученных при помощи селективной модификации мезо-положений β -замещённых алкилпорфиринов и модификации C3- и 13¹ положения хлорофилла а.

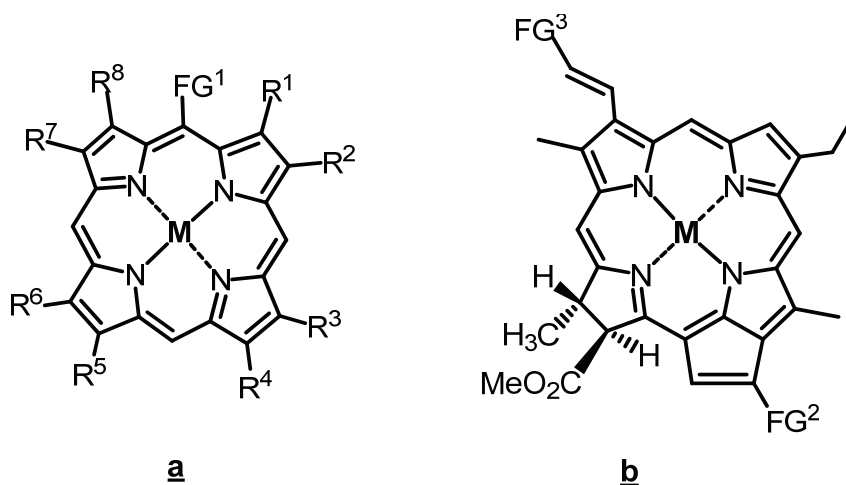


Рисунок 1. Направления модификации производных порфиринов и хлорофилла *a*, путем введения различных функциональных групп (FG): *a* – порфирины, *b* – хлорины.

При модификации порфиринов особое внимание было уделено реакции формилирования по Вильсмейеру-Хааку, как наиболее перспективной. Таким образом был получен ряд азометиновых производных металлокомплексов Ni(II), Cu(II), Pt(II), Pd(II) и Ru(II) с октаэтилпорфирином, производными мезопорфирина IX и копропорфирина I и II. Был изучен ряд превращений полученных азометиновых производных.

Для синтеза производных хлорофилла *a* по C3 положению были использованы Pd-катализируемые реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияура, при этом был получен ряд производных содержащих в C3 положении различные сопряженные донорные и акцепторные заместители.

Модификацию C13¹ положения проводили с использованием реакции нуклеофильного присоединения по кетонной группе экзоциклического фрагмента различных нуклеофилов. При этом были получены соответствующие мономерные и димерные азопроизводные.

Автор для переписки

E-mail: joz@mail.ru.

Благодарности

Данная работа поддержана Министерством образования и науки РФ (грант № RFMEFI61616X0069). Авторы признательны ESRF за обеспечение доступа к синхротронной станции ID22, эксперимент MA-3313.

Литература

(1) Beletskaya I.P.; Tyurin V.S.; Tsivadze A.Yu. et al. Supramolecular chemistry of metalloporphyrins. *Chem. Rev.* **2009**, 109(5), 1659-1713.

Устные доклады

Статистическая и локальная структура монокристаллов $\text{TlCdX}_3:\text{Bi}^{1+}$

П.А.Эйстрих-Геллер,¹ Д.Н.Втюрина², Е.В.Храмов,³ Г.М.Кузьмичева,¹
В.Б.Рыбаков,⁴ Д.Ю.Чернышов,⁵ В.Н.Корчак²

¹Московский технологический университет, МИТХТ, 119571, Москва,
пр. Вернадского, 86

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
химической физики им. Н. Н. Семёнова РАН

³НИЦ «Курчатовский институт», 123098, Москва, пл. Академика
Курчатова, 1

⁴Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
Москва, Химический факультет, Ленинские горы, дом 1, строение 3,
119991

⁵Швейцарско-Норвежская станция Европейского Центра
Синхротронного Излучения 38000 Гренобль, Франция

Соединения, активированные ионами Bi^{1+} , обладающие способностью к эффективной фотолюминесценции в ближнем ИК-диапазоне спектра (900–1600 нм), перспективны в оптическом приборостроении для создания новых перестраиваемых лазеров и оптических усилителей излучения. Свойства соединений с ионами Bi^{1+} зависят от их концентрации и местоположения в кристаллической структуре, что до сих пор не установлено. Цель данного исследования - определение реальных составов монокристаллов $\text{TlCdCl}_3:\text{Bi}^{1+}$ и $\text{TlCdI}_3:\text{Bi}^{1+}$ и соотнесения их с оптическими характеристиками.

Кристаллы $\text{TlCdX}_3:\text{Bi}$ ($X=\text{Cl}, \text{I}$) получены методом Бриджмена–Стокбаргера В качестве исходных компонентов использовались хлориды (иодиды) таллия, кадмия и висмута, куда добавлялся металлический висмут. Содержание висмута определялось методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Рентгеноструктурный анализ (PCA) $\text{TlCdCl}_3:\text{Bi}$ и $\text{TlCdI}_3:\text{Bi}$ проводился на дифрактометре “Enraf-Nonius” CAD-4 и кроме того, для $\text{TlCdI}_3:\text{Bi}$, и на синхротронной станции SNBL ESRF. Изучение измельченных в порошок монокристаллов $\text{TlCdX}_3:\text{Bi}$ ($X = \text{Cl}, \text{I}$) методами EXAFS и XANES выполнены на экспериментальной установке «СТМ» Курчатовского источника синхротронного излучения.

Соединения TlCdCl_3 и TlCdI_3 изоструктурны и кристаллизуются в пр. гр. $R\bar{3}m$ ($Z=4$). Уточнение заселенности кристаллографических позиций позволило выявить вакансии в позициях таллия (рис. 1а), внедренные

атомы Bi и бездефектные позиции Cd и иода (хлора): $\text{Tl}_{0.7680(6)}\text{Bi}_{(i)0.2270(6)}\text{CdI}_3$ (рис. 1а) и $\text{Tl}_{0.998(1)}\text{Bi}_{(i)0.005(1)}\text{CdCl}_3$, однако не исключается присутствие малого количества ионов Bi в позиции Tl: $(\text{Tl,Bi})_{0.998(1)}\text{Bi}_{(i)0.005(1)}\text{CdCl}_3$ (рис. 1б).

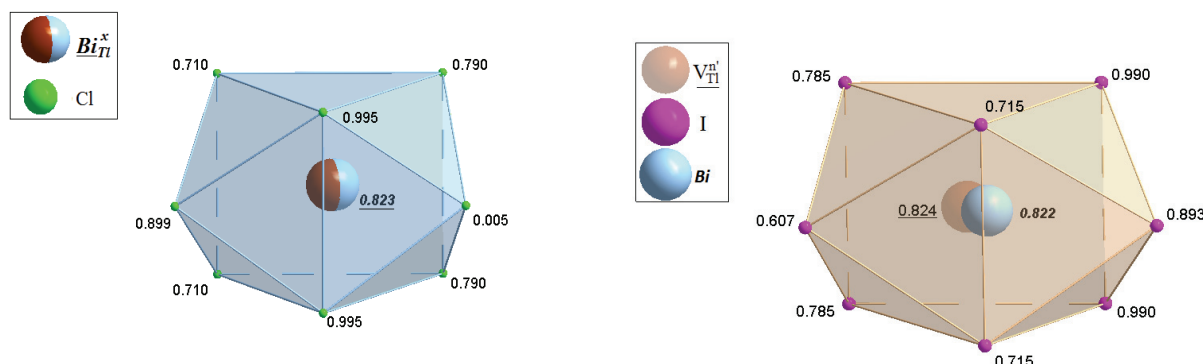


Рисунок 1. Координационные полиэдры $(\text{Tl,Bi})\text{Cl}_8$ (а), $(\text{TlBi})\text{I}_8$ (б).

Анализ фурье-трансформанты осцилляций EXAFS на К-крае Tl для $\text{TlCdCl}_3:\text{Bi}$ и результатов моделирования окружения атома Tl атомами Cl указывает на вакансии в позициях Tl, что согласуется с данными PCA.

Монокристаллы $\text{TlCdCl}_3:\text{Bi}$ характеризуются двумя оптическими центрами ($\lambda \sim 1025$ нм и $\lambda \sim 1253$ нм), а $\text{TlCdI}_3:\text{Bi}$ - одним ($\lambda \sim 1175$ нм), за которые ответственны, по всей видимости, висмут в позиции таллия ($\text{Bi}_{\text{Tl}}^{\times}$) и межузельные атомы висмута ($\text{Bi}_i^{\bullet}$) для $\text{TlCdCl}_3:\text{Bi}$ и межузельные атомы висмута в $\text{TlCdI}_3:\text{Bi}$ или ассоциаты, в которые могут входить данные точечные дефекты совместно с вакансиями в позиции Tl ($\text{V}_{\text{Tl}}^{\prime}$). Широкая полоса люминесценции, негигроскопичность и легкость получения монокристаллических образцов $\text{TlCdX}_3:\text{Bi}$ ($X=\text{Cl,I}$) делает их привлекательным материалом для потенциального применения в области фотоники.

Автор для переписки

E-mail: gellina.poller@gmail.com.

Благодарности

Авторы благодарят сотрудников Швейцарско-Норвежской станции Европейского Центра Синхротронного Излучения за помощь к работе.

Применение рентгенографии и электронной микроскопии для изучения нанокompозитов диоксид титана (IV)/цеолиты

Елена Доморошина,¹ Галина Кравченко,¹ Галина Кузьмичева,¹
Владимир Чернышев,² Андрей Орехов^{3,4}

¹Московский Технологический Университет, Кафедра материаловедения и технологии функциональных материалов и структур, Москва, 119571, Россия

²Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, 119991

³Федеральный научно-исследовательский центр "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, 119333

⁴НИИ «Курчатовский институт», Москва, 123182

Нанокompозиты НДТ (нано-диоксид титана)/цеолит проявляют адсорбционные, фотокаталитические, бактерицидные и др. свойства, превосходящие характеристики данных свойств исходных компонентов. Характеристики свойств НДТ/цеолит определяются природой цеолита, модификацией НДТ, состоянием (нанокристаллическое или аморфное) и местоположением НДТ (на поверхности цеолита или внутри его каркаса).

Цель работы – применение рентгенографических методов для определения особенностей кристаллической структуры и микроструктуры НДТ и цеолитов в составе нанокompозитов НДТ/цеолит.

Нанокompозиты получены методом *in situ* (добавление цеолита к реакционной смеси во время синтеза НДТ сульфатным методом) [1]. Рентгенографические измерения исходных компонентов и нанокompозитов с их участием выполнены на дифрактометрах HZG-4 и Empyrean (CuK α); синхротронные измерения цеолита Y и нанокompозита НДТ/Y проведены на станции высокого разрешения ID22 (ESRF, Гренобль, Франция).

По данным порошковой рентгенографии выявлены отличия в изучаемых системах НДТ/цеолит, свидетельствующие о разных уровнях взаимодействия НДТ и цеолитов. НДТ в НДТ/Y присутствует в виде нанокристаллического анатаза (размер кристаллитов 5.7 нм) (рис.1а), что подтверждено методом СЭМ (размер наночастиц ~10-55 нм), а в НДТ/MOR – аморфного анатаза (рис.1б) (по данным ВРЭМ размер частиц 3-4 нм; рис.1в), которые в виде сфер расположены преимущественно на

поверхности цеолита. Наблюдаемое перераспределение интенсивности отдельных отражений цеолитов Y и MOR на дифрактограммах анатаз/Y и анатаз/MOR (рис.1) свидетельствует об изменении кристаллической структуры цеолитов при образовании нанокомпозитов, что подтверждено полнопрофильным методом.

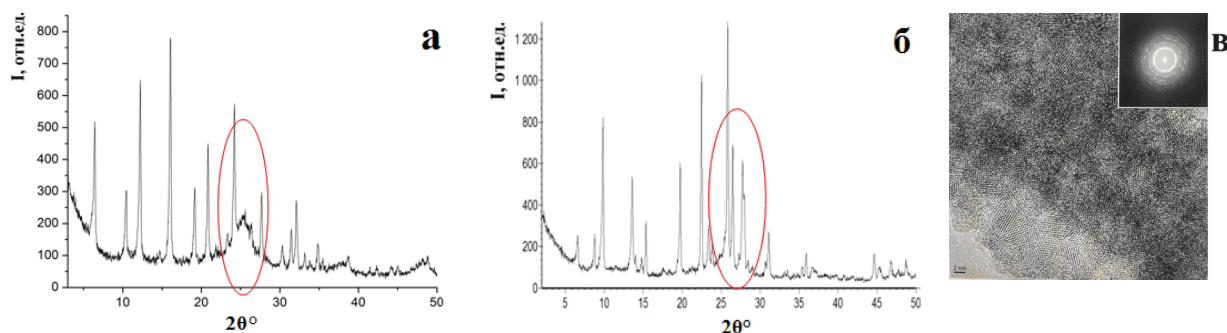


Рисунок 1. Дифрактограммы нанокомпозитов анатаз/Y(а) и анатаз/MOR (б); ВРЭМ-изображение анатаз/MOR (в).

Методом Ритвельда найдено, что атомы титана не входят в состав цеолитов Y и MOR в НДТ/цеолит и в их поры, в которых находятся только молекулы воды. Содержание воды в составе нанокомпозитов анатаз/Y и анатаз/MOR меньше по сравнению с исходными Y и MOR, что объясняется дегидратацией цеолитов с переходом молекул воды из пор цеолитов в аморфную оболочку наночастиц анатаза.

Состав и структурные особенности нанокомпозитов НДТ/цеолит способствуют увеличению фотокаталитической активности (разложение красителя MeO под действием УФ-облучения сопоставимо у анатаз/Y и анатаз/MOR) и адсорбционной емкости (извлечение P(V) из водных сред в большей степени у анатаз/MOR) по сравнению с исходными цеолитами Y и MOR.

Автор для переписки

E-mail: gal4onok-503@mail.ru.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке грантов Министерства образования и науки РФ № RFMEFI61616X0069 и РФФИ № 15-03-01289. Мы благодарим ESRF за доступ к станции ID22, эксперимент MA-3313.

Литература

(1) Domoroshchina E.; Kravchenko G.; Kuz'micheva G. Nanocomposites of zeolite–titanium(IV) oxides: Preparation, characterization, adsorption, photocatalytic and bactericidal properties. *J. Cryst. Growth* **2017**, (In Press), doi: 10.1016/j.jcrysgr.2017.02.001

Рентген- и электрондифракционные исследования нанокремния

А.С.Бушмелева, В.Н.Захаров, Л.А.Асланов

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3,
119991*

Наноразмерный кремний привлекает внимание исследователей, поскольку благодаря своим уникальным свойствам может быть использован для получения приборов физической электроники, таких как сенсоры, логические элементы, запоминающие устройства, а также систем для оптоэлектронных и биологических применений [1]. Он также может служить компонентом для создания гибридных материалов [2]. Поэтому актуальной научной задачей является разработка перспективных способов получения нанокремния, стабилизированного различными лигандами.

Синтез наночастиц проводили путем восстановления тетраэтилортосиликата металлическим натрием в присутствии 1,3-диметилимидазолий иодида (Z154-A3) либо восстановлением тетрабромсилана алюмогидридом лития в сероуглероде (Z156-A5) и в 1,2-диметоксиэтаноле (с последующим кипячением дисперсии в сероуглероде, Z155-A4).

Образцы были исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), химический состав определялся методом рентгеновского энергодисперсионного микроанализа (EDX). Анализ электронной дифракции с выбранных областей (SAED) показал, что полученные в результате синтезов Z155-A4 и Z156-A5 частицы кремния аморфны, тогда как в образце Z154-A3 присутствует кристаллическая фаза. После отгонки растворителей твердое вещество выделялось в сухой камере и исследовалось также методом рентгенофазового анализа (РФА), который подтвердил результаты SAED. Результаты РФА для Z154-A3 приведены на рисунке 1. С целью улучшения качества дифрактограмм образец дополнительно отжигали в кварцевой ампуле под вакуумом при 650°C в течение 2 часов. В результате получены две области: с порошком светло-желтого и темно-коричневого цветов. Возможно, это связано с градиентом температуры в печи и, соответственно, неравномерным нагреванием образца вдоль капилляра. Дифрактограмма светлой части образца аналогична полученной до отжига, за исключением повышения интенсивности пиков. В то же время дифрактограмма темной части имеет дополнительные пики, что может свидетельствовать о изменении

фазового состава. Идентификация фаз оказалась затруднительной, так как экспериментальные данные не совпадают с набором межплоскостных расстояний Si-I, Si-III. Вероятнее всего, в данных неравновесных условиях синтеза был получен политип либо смесь политипов кремния, определить которые посредством КР-спектроскопии не удалось вследствие сильной фотолюминесценции образца.

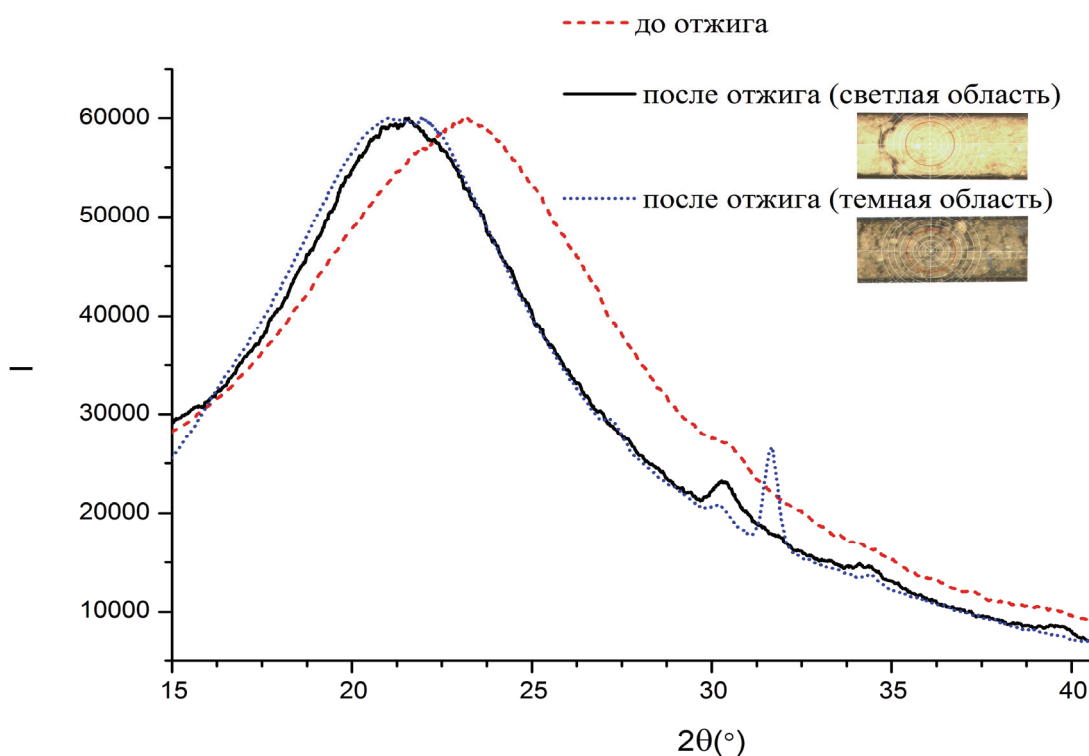


Рисунок 1. Результаты рентгенофазового анализа образца Z154-A3 (до и после отжига).

Исследована фотолюминесценция (ФЛ) образцов. При длине волны возбуждения 365 нм наблюдается ФЛ в области 400-700 нм для Z154-A3, Z155-A4 и Z156-A5.

Автор для переписки

E-mail: albinabushmeleva@mail.ru.

Благодарности

Работа поддержана РФФИ (грант 15-03-06948) и Программой развития МГУ имени М.В. Ломоносова.

Литература

- (1) Kumar V. Nanosilicon, 1st ed. Amsterdam; London: Elsevier **2008**, 368p.
- (2) Wang J. et.al. 3-Aminopropyltriethoxysilane-Assisted Si@SiO₂/CNTs Hybrid Microspheres as Superior Anode Materials for Li-ion Batteries. *Silicon* **2017**, 9, 97–104.

Роль состава в проявлении структурных особенностей редкоземельных скандоборатов семейства хантита

Ирина Каурова,¹ Галина Кузьмичева,¹ Виктор Рыбаков,² Анастасия Шемарова¹

¹*Кафедра материаловедения и технологии функциональных материалов и структур, Московский Технологический Университет, Москва, 119571, Россия*

²*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, 119991*

Редкоземельные скандобораты семейства хантита $RESc_3(BO_3)_4$ кристаллизуются в структурах с пр. гр. $R32$ (структура хантита), $C2/c$ и Cc в зависимости от состава исходной шихты и условий получения (Рисунок 1).

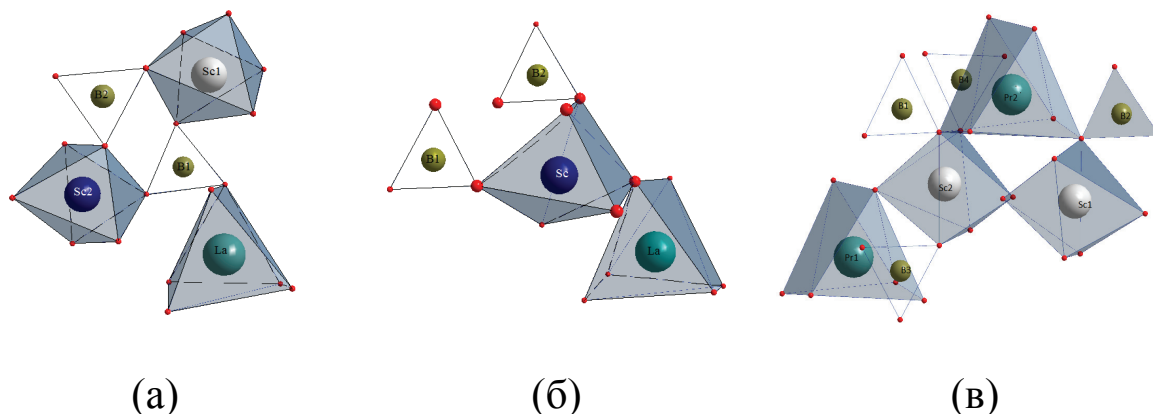


Рисунок 1. Сочленение координационных полиэдров в структурах семейства хантита: пр. гр. $C2/c$ (а), пр. гр. $R32$ (б), пр. гр. $P321$ (в).

Относительная легкость перехода структуры из одной группы симметрии в другую с приобретением (или потерей) центра симметрии неразрывно связана с потерей (или приобретением) лазерным кристаллом нелинейно-оптических свойств, что предопределяет необходимость знания связи состава полученных кристаллов с их симметрией. Цель работы – определение реальных составов и строения $RESc_3(BO_3)_4$.

Монокристаллы $RESc_3(BO_3)_4$ ($RE = Ce$ (CSB), Pr (PSB), Nd (NSB)) получены методом Чохральского [1]. Рентгеноструктурный анализ микрочастей кристаллов проведен с использованием монокристалльного дифрактометра “Enraf-Nonius” CAD-4 при комнатной температуре (MoK_α или AgK_α , графитовый монохроматор, ω - сканирование).

$RESc_3(BO_3)_4$ (**RESB**) образуют морфотропный ряд: соединения семейства хантита ($RE = La - Eu$ с $r_{RE}^{VI} = 1.02 - 0.95 \text{ \AA}$) и соединения, не относящиеся к нему ($RE = Tb$ с $r_{Tb}^{VI} = 0.92 \text{ \AA}$). **CSB** кристаллизуется в пр. гр. $C2/c$ (Рисунок 1а). Кристаллы **PSB** и **NSB** имеют пр. гр. $P321$ вне зависимости от состава шихты - $Pr_{1.1}Sc_{2.9}(BO_3)_4$ (PSB-1.1), $RE_{1.25}Sc_{2.75}(BO_3)_4$ (RESB-1.25), $NdSc_3(BO_3)_4$ (NSB-1.0) (Рисунок 1в), в структуре которой ионы **RE** занимают две тригонально-призматические позиции с разным содержанием в них ионов **RE** и Sc, а не одну, как в структуре хантита (пр. гр. $R32$) (Рисунок 1б).

Параметры ячейки PSB мало зависят от состава шихты (Рисунок 2), что свидетельствует о близких общих составах $(Pr_{0.919}Sc_{0.081(4)})Sc_3(BO_3)_4$ (PSB-1.1) и $(Pr_{0.924}Sc_{0.076(4)})Sc_3(BO_3)_4$ (PSB-1.25), в отличие от NSB, для которых составы кристаллов, как и их параметры ячейки, существенно различны $NdSc_3(BO_3)_4$ (NSB-1.0) и $(Nd_{0.910}Sc_{0.090(20)})Sc_3(BO_3)_4$ (NSB-1.25).

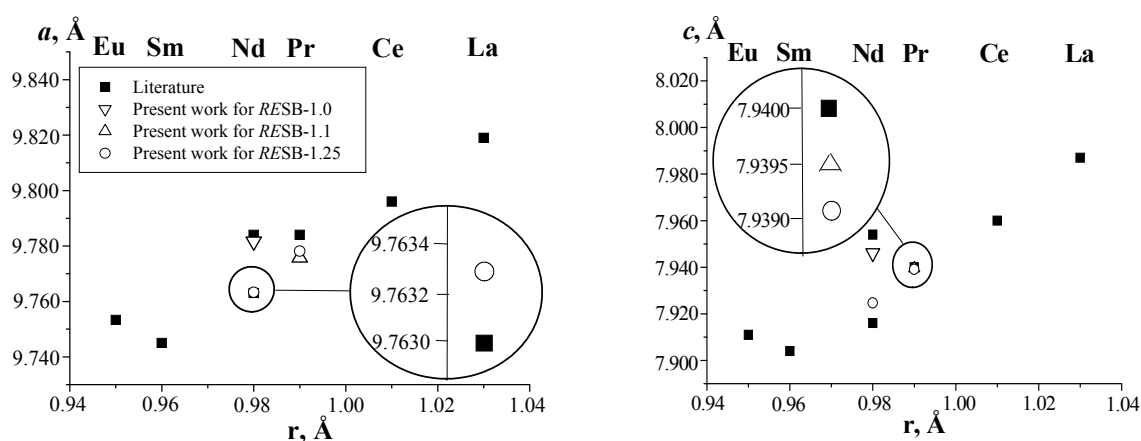


Рисунок 2. Связь параметров ячейки кристаллов $RESc_3(BO_3)_4$ (пр. гр. $R32$ и $P321$) с радиусами **RE**.

Характер изменения расстояний $RE-O$ в структурах PSB и NSB отличается (в особенности для NSB-1.25), что обусловлено другим распределением Nd и Sc по призматическим позициям структуры по сравнению с Pr и Sc в PSB.

Автор для переписки

E-mail: kaurchik@yandex.ru.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00497.

Литература

(1) Kutovoi S.; Laptev V.; Matsnev S. Lanthanum scandoborate as a new highly efficient active medium of solid-state lasers. *Sov. J. Quantum Electron.* **1991**, *21*, 131–132.

Изменения параметров элементарной ячейки оловосодержащего цеолита ВЕА при вакууммировании по данным рентгеновской синхротронной дифракции

А.В.Якимов,¹ **Ю.Г.Колягин**,^{1,2} **И.И.Иванова**,^{1,2} **В.В.Чернышев**^{1,3}

¹*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы, дом 1, строение 3, 119991*

²*Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева, РАН, ГПС-1, Москва, Ленинский проспект, дом 29, 119991*

³*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, РАН, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4, 119071*

Оловосодержащие цеолиты, в особенности цеолиты со структурным типом ВЕА (Sn-BEA), являются высокоактивными и селективными катализаторами широкого ряда гетерогенно-каталитических процессов [1]. Благодаря наличию в структуре атомов олова, изоморфно замещающих кремний, эти материалы совмещают в себе свойства кислот Льюиса и катализаторов на основе металлокомплексов. Однако, в связи с тем, что в литературе очень мало информации о структуре оловянных центров на молекулярном уровне, определение локального окружения атомов олова в Sn-BEA – актуальная научная задача.

Согласно литературным данным, атомы олова, встроенные в структуру цеолита, находятся в шестикординированном состоянии при обычных условиях, в том числе в каталитических реакциях. При выдерживании образца в вакууме при высокой температуре атомы олова становятся четырёхкоординированными [2]. В связи с этим при откачивании образцов могут наблюдаться изменения в параметрах элементарной ячейки цеолита ВЕА, которые, однако, трудно зафиксировать из-за малого количества олова в структуре (1 мас. %). Эти изменения однозначно связаны с механизмом смены координационного состояния атомов олова, который как раз и представляет наибольший интерес. Однако из-за низкой интенсивности рефлексов возникают трудности при отслеживании малых изменений, поэтому для решения подобных задач часто используют рентгеновскую синхротронную дифракцию.

В данной работе были зарегистрированы дифрактограммы образцов Sn-BEA, синтезированных из различных источников кремния (ТЭОС и кремниевый гидрогель) в гидратированном и дегидратированном

(откачанном при 400°C) состоянии. Было показано, что дегидратирование образцов приводит к заметным изменениям в дифрактограмме, при этом наблюдается разнонаправленные изменения параметров элементарной ячейки. Обнаружено, что для образцов, синтезированных из тетраэтоксисилана (ТЭОС), эти изменения более ярко выражены (рис. 1).

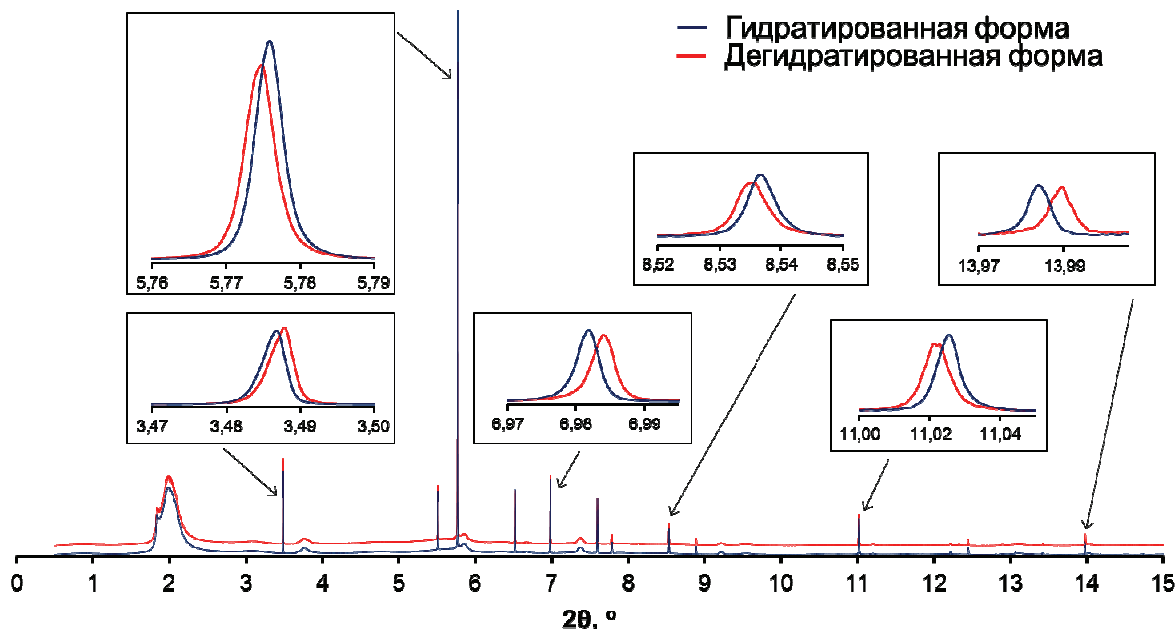


Рисунок 1. Дифрактограммы образца Sn-BEA, синтезированного из тетраэтоксисилана (ТЭОС) в качестве источников кремния в гидратированной и дегидратированной форме.

Автор для переписки

E-mail: alex.yakimov.20@yandex.ru.

Благодарности

Синтез образцов был выполнен при финансовой поддержке РФФ (грант № 14-23-00094). Дифракционные исследования были проведены на синхротроне ESRF (Гренобль, Франция) при финансовой поддержке ФЦП министерства образования и науки РФ (договор № 14.616.21.0069).

Литература

(1) Corma A.; Nemeth L.; Renz M.; Valencia S. Sn-zeolite beta as a heterogeneous chemoselective catalyst for Baeyer-Villiger oxidations. *Nature* **2001**, 412, 423-425.

(2) Renz M.; Blasco T.; Corma A.; Fornes V.; Jensen R.; Nemeth L. Selective and Shape-Selective Baeyer -Villiger Oxidations of Aromatic Aldehydes and Cyclic Ketones with Sn-Beta Zeolites and H_2O_2 . *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 4708-4717.

Определение кристаллических структур оптически активных органических кислот по данным порошковой дифракции

А.А.Лобова,¹ В.В.Веселовский,² В.И.Исаева,² В.В.Чернышев¹

¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, 119991

²Институт органической химии имени Н.Д.Зелинского, Москва, Ленинский проспект, 47, 119991

Металл-органические каркасы являются новыми перспективными материалами в медицине, в качестве адсорбентов для разделения и хранения газов, а также гетерогенных катализаторов органических реакций.

Одним из основных строительных блоков металл-органических каркасов является терефталевая кислота. Используя кислоты с различными заместителями возможно получать металл-органические структуры с различными свойствами.

В институте органической химии (ИОХ РАН) синтезированы три новых кислоты (рис.1), для которых проведены порошковые рентгеновские измерения (рис.2).

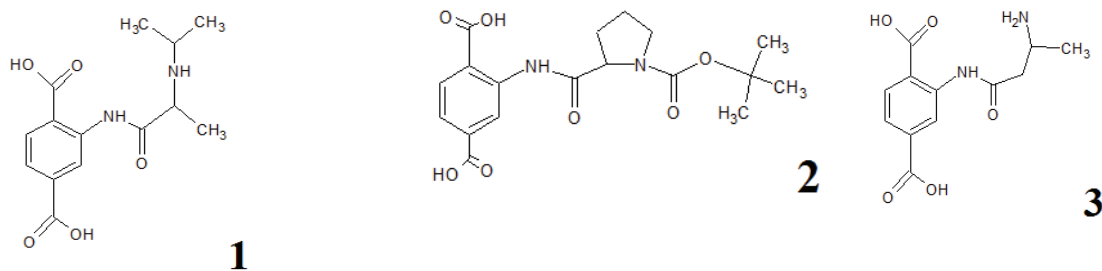


Рисунок 1. Молекулы синтезированных кислот.

Для кислоты **1** определены параметры ячейки (табл.1), проведено уточнение методом Ле Бэйла.

Таблица 1. Параметры ячейки для кислоты **1**

a, Å	b, Å	c, Å	β°	Sp.gr.
13.9380	12.9003	9.9126	121.06	C2 (№5)

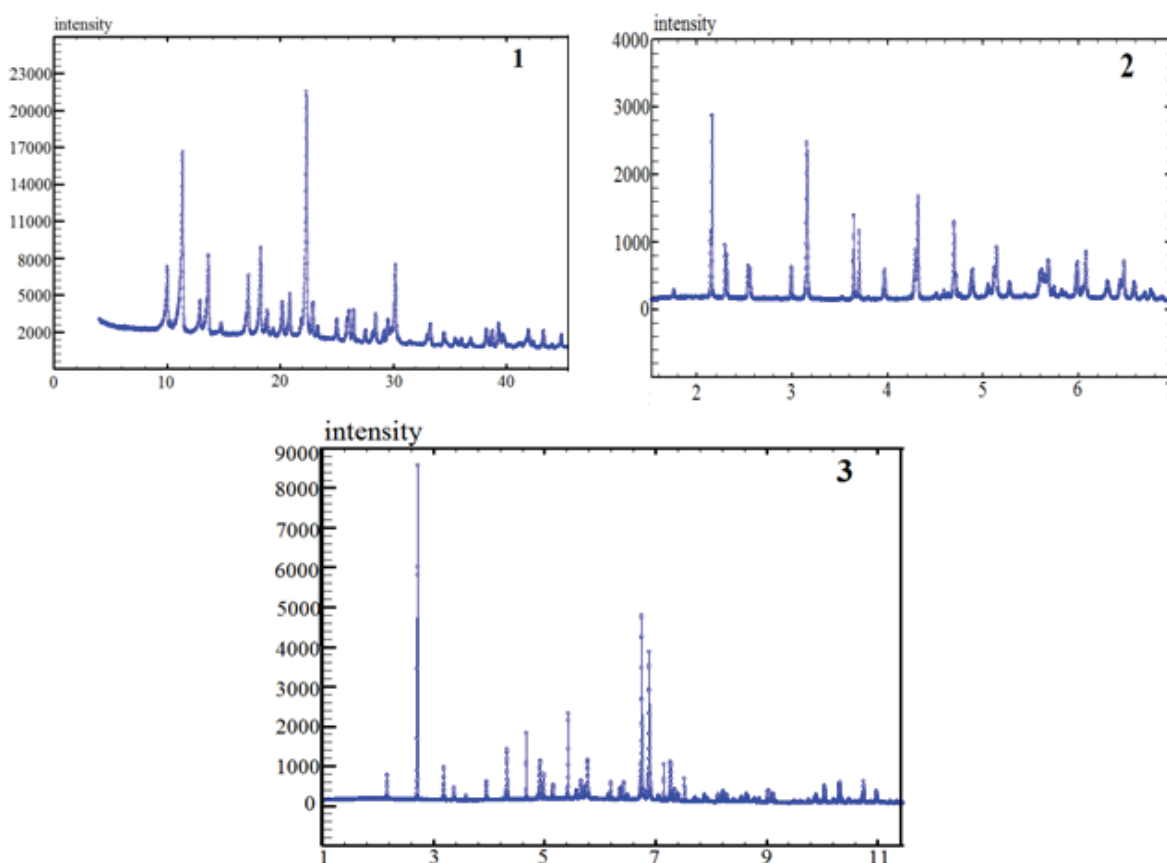


Рисунок 2. Дифрактограммы кислот (**2** и **3** были измерены на синхротронной станции ID22 (ESRF, Гренобль), **1** измерена в институте физической химии на дифрактометре emruean).

По координатам, уточненным методом Ритвельда в программе Fullprof, построена упаковка молекул в элементарной ячейке для кислоты **1** (рис.3).

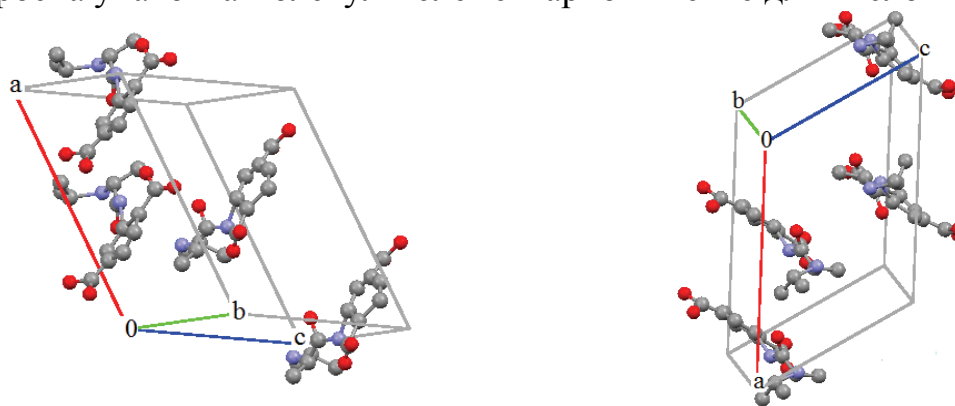


Рисунок 3. Упаковка молекул кислоты **1**.

Для образцов **2** и **3** определены параметры ячейки и проведено уточнение методом Ле Бэйла в программе MR1A, получено, что образец **2** содержит две фазы орторомбической сингонии. Кислота **3** является однофазной.

Автор для переписки

E-mail: annetta_lobova@mail.ru.

Powder Diffraction with a Scanning 2D-area Detector Using Synchrotron Radiation: Preliminary results

Dmitry Molodenskiy,¹ Sergei Sulyanov^{1,2}

¹*National Research Centre Kurchatov Institute, Akademika Kurchatova pl., 1, 123182, Moscow, Russia*

²*Institute of Crystallography and Photonic, Leninsky prospect, 59, 119333, Moscow, Russia*

First test experimental powder diffraction data for LaB₆ NIST standard are obtained on the synchrotron radiation (SR) beamline installed in Moscow (Kurchatov Institute) on the source from a bending magnet. A standard optical scheme with two horizontal mirrors and a sagittal focusing Si monochromator is to be used. The goniometer provides the rotation of the CCD 2048x2048 area detector (is planned to be exchanged by Pilatus 300K detector) in the vertical plane to register maximum diffraction angles about $2\theta = 160^\circ$ (Fig. 1). Also separate rotation of the sample is provided around two horizontal axes (ω , φ). The angular resolution is defined mainly by the angular projection of the sample onto the detector plane and it is varied by choosing the sample-to-detector distance up to 1 m. A series of reference 2D-area diffraction patterns from the powder standard inserted into 200 μm glass capillary was registered at different detector rotation angles. The whole $I(2\theta)$ dependence can be obtained by sewing the dependences calculated from 2D-area patterns registered at different detector rotation angles [1,2]. Note, that the goniometer also includes additional inclined χ -axis for single crystal measurements.

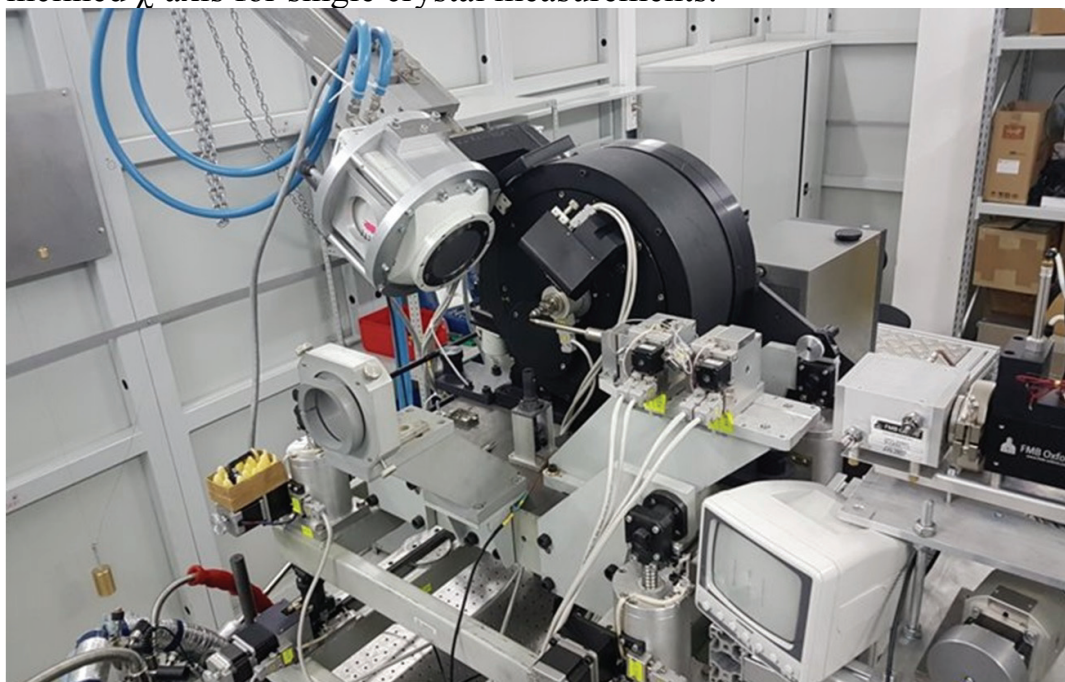


Figure 1. The diffractometer with a 2D-area scanning detector.

Preliminary Rietveld refinement results for LaB₆ NIST standard are quite good with the Bragg R-factors less than 1% (see Fig. 2).

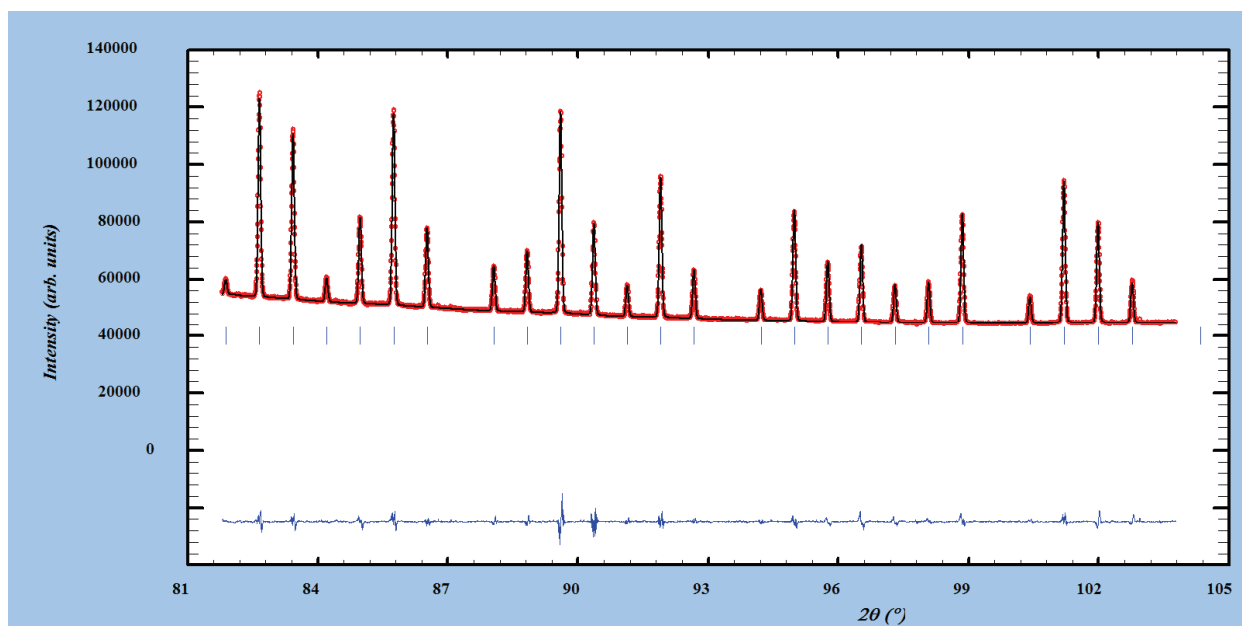


Figure 2. The Rietveld refinement for LaB₆ standard. Wavelength $\lambda = 0.6810 \text{ \AA}$.

Corresponding Author

E-mail: sul942@yandex.ru.

Acknowledgment

This research was supported by the grant of the Russian Ministry of Science and Education No. RFMEFI61614X0012.

References

- (1) Sulyanov S.; Boysen H.; Paulmann C.; Sulyanova E.; Rusakov A. "2 θ -scanning 2D-area detector for high quality powder data collection using synchrotron radiation". *Z. Krist. Proc.* **2011**, *1*, 175-180.
- (2) Sulyanov S.N.; Popov A.N.; Kheiker D.M.; Using a two-dimensional detector for X-ray powder diffractometry. *J. Appl. Cryst.* **1994**, *27*, 934-942.

Structural changes upon low-temperature phase transition in unsubstituted tetrahedrite $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$

Daria Nasonova and Andrei Shevelkov

Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, Russia

Nowadays synthetic tetrahedrite, $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, and its substituted analogs are widely investigated as environmental-friendly materials possessing perspective thermoelectric and photovoltaic properties [1, 2]. The peculiarities of their local and extended structure strongly depend on the compositional changes and together have a high influence on properties. Thus, the former should be investigated accurately for obtaining materials with the required properties. Despite comprehensive investigating of $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, the problem of structural changes during the low-temperature phase transition was still unsolved and their influence on the functional properties is unknown.

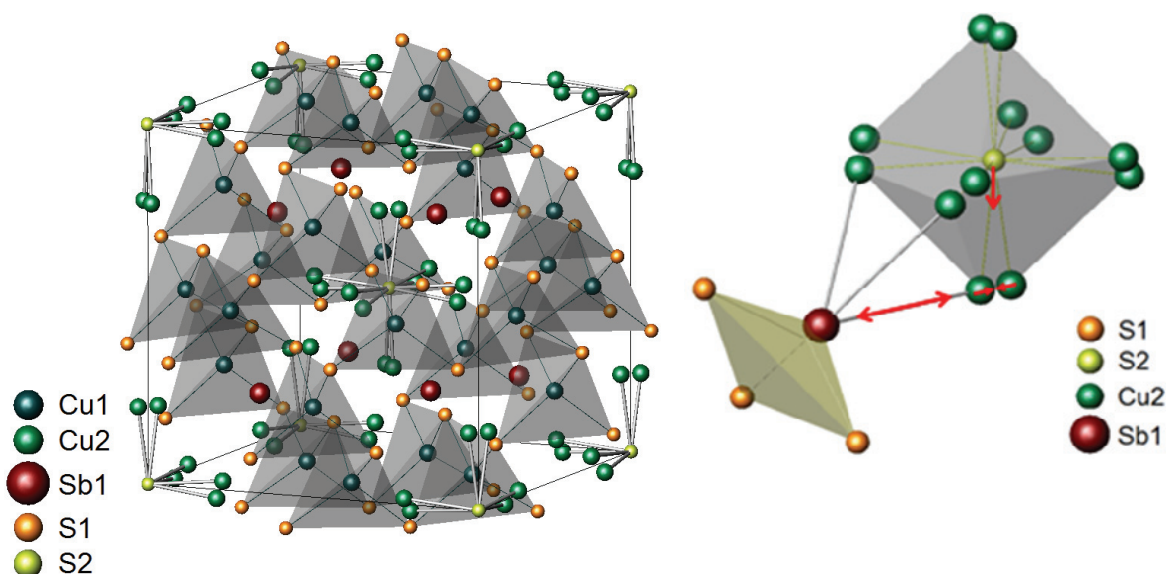


Figure 1. Tetrahedrite crystal structure (left) and the structural changes during phase transition (right).

In this work, synchrotron x-ray diffraction experiments were performed in order to investigate the structural changes during the phase transition in unsubstituted $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. It was revealed that the phase transition keeps the symmetry and space group preserved and is connected with the concerted displacement of certain atoms with a concomitant elongation of particular bonds in the crystal structure (Fig. 1). The relationships between the structural changes and electron and phonon spectrum of thermoelectric properties were found and will be briefly discussed. Also presented will be the features of the local structure

below and above the temperature of the phase transition investigated using the combination of the PDF and EXAFS methods.

Corresponding Author

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

References

(1) Lu X.; Morelli D.T.; Xia Y.; Zhou F.; Ozolins V.; Chi H.; Zhou X.; Uher C. High performance thermoelectricity in earth-abundant compounds based on natural mineral tetrahedrites. *Adv. Energy Mater.* **2013**, 3, 342–348.

(2) Heo J.; Ravichandran R.; Reidy C.F.; Tate J.; Wager J.F.; Keszler D.A. Design Meets Nature: Tetrahedrite Solar Absorbers. *Adv. Energy Mater.* **2015**, 5, 1401506.

Тройные фазы Лавеса в трехкомпонентных системах Co-Nb-Mn и Co-Nb-Re при 1200 К

**И.И.Федораев, М.И.Гусалова, Э.Ю.Керимов, В.В.Чернышев,
Е.М.Слюсаренко**

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3,
119991*

Кобальтовые сплавы используются в качестве высокотемпературных и магнитных материалов. Совместное легирование этих сплавов ниобием и рением повышает их жаропрочностные свойства, а легирование марганцем и ниобием оказывает влияние на магнитные свойства. При получении материалов с заданными свойствами в многокомпонентных системах возможно образование интерметаллических соединений, которые могут как улучшать, так и оказывать негативное воздействие на свойства материалов. Одними из таких соединений являются фазы Лавеса, которые находят применение в качестве накопителей водорода и катализаторов, однако из-за своей хрупкости они снижают жаропрочностные свойства сплавов. Поэтому поиск и синтез новых фаз Лавеса имеет важное значение при создании новых материалов с заданными свойствами. В связи с этим целью настоящей работы является поиск тройных фаз Лавеса в системах Co-Nb-Mn и Co-Nb-Re при 1200 К.

Для синтеза тройных фаз Лавеса в системах Co-Nb-Mn и Co-Nb-Re был получен ряд сплавов, исходными материалами для которых были кобальт (99,99 мас. %), ниобий (99,8 мас. %), марганец (99,8 мас. %) и рений (99,8 мас. %). Сплавы готовили в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере аргона с многократным переплавом. Сплавы термообработывали в печах электросопротивления в вакуумированных кварцевых ампулах при 1200 К в течение 500 часов. После отжига сплавы закаливали в воде. Сплавы исследовали методами растровой электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа на приборе «LEO EVO 50 XVP» (Carl Zeiss), оснащенный энергодисперсионным анализатором «Inca Energy 450» (Oxford Instruments). Рентгенофазовый анализ проводили на порошковых дифрактометрах EMPYREAN (PANalytical, the Netherlands) (излучение $\text{CuK}\alpha$, никелевый фильтр, линейный детектор X'Celerator) и «ДРОН-4» с использованием $\text{CuK}\alpha_1$ -излучения. Для проведения рентгенофазового анализа образцы сплавов измельчали до состояния мелкодисперсного порошка в агатовой ступке. Далее порошок, запаянный в вакуумированную кварцевую ампулу, выдерживался в печах электросопротивления при 873 К в течение 1 часа.

Для идентификации фаз и расчета параметров решетки использовали программное обеспечение STOE WinXPOW и FullProf.

В результате проведенных исследований в системе Co-Nb-Mn при 1200 К в однофазном сплаве состава Co_{68,0}Nb_{28,0}Mn_{4,0} (в ат. %) обнаружено существование тройной фазы Лавеса со структурным типом MgNi₂ (пространственная группа $P6_3/mmc$, № 194) и параметрами решетки $a = 0,47406(8)$ нм и $c = 1,5456(3)$ нм (Рис. 1, а). В системе Co-Nb-Re при 1200 К в однофазном сплаве состава Co_{70,9}Nb_{23,2}Re_{5,9} (в ат. %) также обнаружена тройная фаза Лавеса, которая имеет структурный тип MgNi₂ и параметры решетки $a = 0,4745(1)$ нм и $c = 1,5469(6)$ нм (Рис. 1, б).

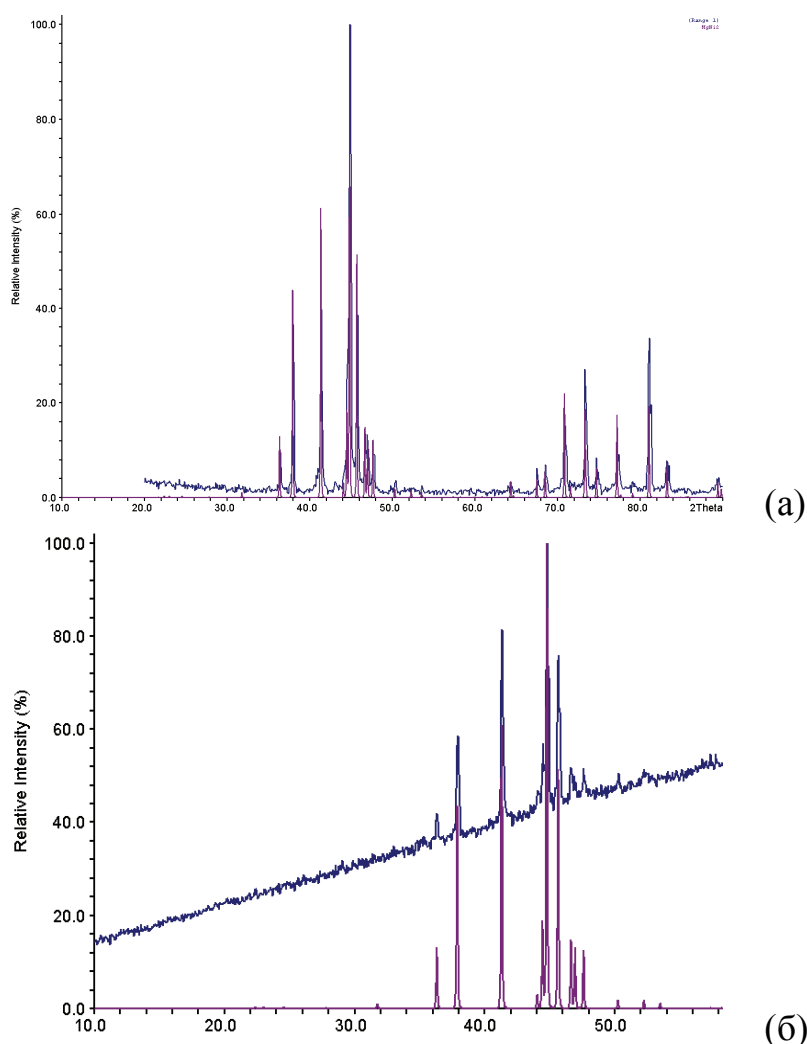


Рисунок 1. Дифрактограммы однофазных сплавов составов (в ат. %) (а) Co_{68,0}Nb_{28,0}Mn_{4,0} и (б) Co_{70,9}Nb_{23,2}Re_{5,9} с нанесенной теоретической дифрактограммой структуры MgNi₂.

Автор для переписки

E-mail: ioann.romei@yandex.ru.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (грант № RFMEFI61616X0069).

Кристаллическая структура нового тройного интерметаллида La_2RuAl_2

Е.В.Марушина, Ж.М.Куренбаева, Е.В.Мурашова, А.В.Грибанов, В.В.Чернышев

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, 119991

Тройные интерметаллические соединения (ИМС) на основе РЗМ и переходных металлов являются важными объектами поиска и исследования уникальных физических свойств, таких как тяжелофермионное состояние, тяжелофермионная сверхпроводимость, флуктуации валентности, необычные магнитные переходы. В системе La-Ru-Al описано существование 6 ИМС. В структурах трех из них $\text{La}_{11}\text{Ru}_2\text{Al}_6$ [1], La_3RuAl_3 [2], $\text{La}_5\text{Ru}_3\text{Al}_2$ [3] обнаружены нетипичные (заниженные) расстояния между атомами La и Ru равные 2.703, 2.805, 2.818 Å, соответственно, а соединение $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Al}_{12}$ [4] обладает парамагнитным упорядочением. Целью данной работы стало получение нового тройного интерметаллида La_2RuAl_2 и установление его кристаллической структуры дифракционными методами.

Образец состава $\text{La}_{40}\text{Ru}_{20}\text{Al}_{40}$ получен методом высокотемпературного жидкофазного синтеза из чистых элементов La (99.8%), Ru (99.96%), Al (99.999%). Полученный сплав отжигали при температуре 530°C в течение месяца в вакуумированных кварцевых ампулах. После отжига образцы закаливали в ледяной воде. Монокристалл данного образца получить не удалось, поэтому кристаллическую структуру соединения определяли по порошковым данным рентгеновской дифракции.

Интерметаллид La_2RuAl_2 кристаллизуется в новом структурном типе. Пространственная группа $Cmcm$ с параметрами элементарной ячейки $a = 20.7284(2)$ Å, $b = 7.6949(1)$ Å, $c = 5.8819(1)$ Å, $Z = 8$, $\chi^2 = 1.29$. В структуре соединения La_2RuAl_2 (рис.1) можно выделить несколько типов фрагментов, перпендикулярных направлению [100]. Атомы алюминия и рутения образуют неплоскую сетку, ограниченную по обеим сторонам слоями из атомов лантана. Эти фрагменты чередуются с плоской сеткой из атомов алюминия.

Отличительной чертой структуры La_2RuAl_2 являются некоторые расстояния La-Ru (2.80 Å), которые короче, чем сумма ковалентных радиусов лантана и рутения (2.93 Å), а расстояния Ru-Al (2.54 Å) близки к сумме их ковалентных радиусов (2.49 Å) (рисунок 1).

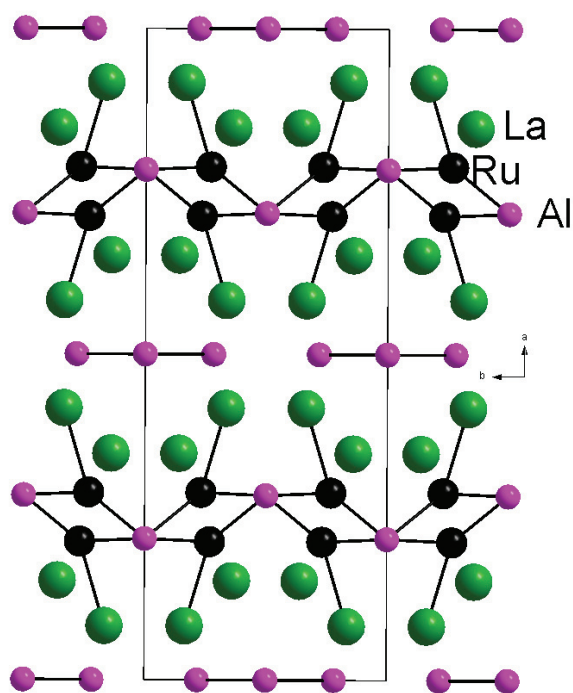


Рисунок 1. Проекция элементарной ячейки соединения La_2RuAl_2 на плоскость XY.

Автор для переписки

E-mail: e.marushina@gmail.com.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (грант № RFMEFI61616X0069).

Литература

- (1) Murashova E., Tursina A., Kurenbaeva Zh., Noël H., Seropegin Y., Intermetallics $\text{La}_{11}\text{Ru}_2\text{Al}_6$ and $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_2\text{Al}_6$ with a new structure type. *Chem. Met. Alloys.* **2010**, 3, 101-107.
- (2) Марушина Е., Мурашова Е., Куренбаева Ж., Турсина А., Серопегин Ю. Новый тройной интерметаллид La_3RuAl_3 : синтез и структура. *VII Национальная кристаллохимическая конференция 2013*.
- (3) Murashova E., Tursina A., Bukhanko N., Nesterenko S., Kurenbaeva Zh., Seropegin Y., Noel H., Potel M., Roisnel T., Kaczorowski D. New ternary intermetallics $\text{RE}_5\text{Ru}_3\text{Al}_2$ (RE=La, Ce, Pr): synthesis, crystal structures, magnetic and electric properties. *Mat. Res. Bull.* **2010**, 45, 993–999.
- (4) Wanyin Ge, Hitro Ohta, Chishiro Michioka, Kazuyoshi Yoshimura, Magnetic properties of the novel layered compounds $\text{RE}_3\text{Ru}_4\text{Al}_{12}$ (RE = La-Nd). *J. Phys.: Conf. Ser.* **2012**, 344, 012023.

Изучение реакции метилового эфира пиррофеофорбида *a* с гидразингидратом

Е.С.Беляев,¹ И.С.Лонин,¹ А.В.Морозова,² В.В.Чернышев,^{1,3} Г.В.Пономарев⁴

¹Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Ленинский проспект, дом 31, корп. 4, 119071

²Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий, Москва, Проспект Вернадского, дом 86, 119571

³Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, 119991

⁴Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича, Москва, ул. Погодинская, дом 10, строение 8, 119121

В настоящей работе описано изучение реакции между метиловым эфиром пиррофеофорбида *a* и гидразином. Известно, что производные хлорофилла *a* дают соответствующие мезосоединения при добавлении гидразингидрата, за счет восстановления диимидом [1]. Кроме того, незамещенные гидразоны окисляются на воздухе или под действием других окислителей, давая азины, что осложняет обработку и очистку [2]. Для того чтобы избежать образования азина использовали 10-кратный избыток гидразингидрата в реакции с метилпиррофеофорбидом *a* (**1**). В этих условиях наблюдалось полное восстановление винильной группы с образованием единственного продукта – гидразона метилового эфира мезопиррофеофорбида *a* (**2**) с выходом 78%. Уменьшение количества гидразина приводило к батохромному сдвигу в спектре поглощения (701 нм), из-за образования азина (**4**), выход которого достигал 90% при использовании эквимольных количеств реагентов (рисунок 1).

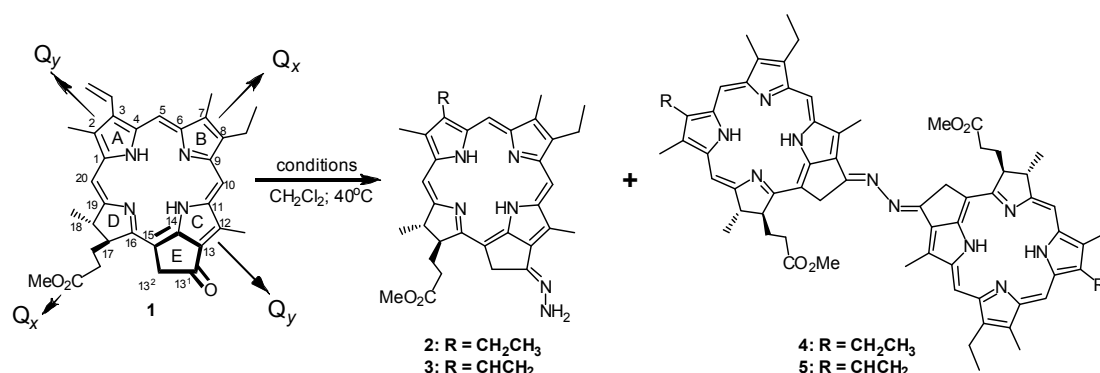


Рисунок 1. Реакция метилового эфира пиррофеофорбида *a* с гидразингидратом.

Добавление ТФК предотвращало процесс гидрирования, и гидразон (**3**) и азин (**5**) были образованы в присутствии кислоты. Селективное образование соединения (**5**) (выход 93%) было достигнуто с использованием 1 экв. гидразингидрата и 1 экв. ТФК, что сопровождалось характерным изменением в спектре поглощения, где наблюдался bathochromный сдвиг Q_y полосы до 709 нм. Строение последнего было подтверждено с использованием масс-спектрометрии и ЯМР спектроскопии, а для образца порошка с высокой степенью кристалличности, установлена структура с использованием метода порошковой рентгеновской дифракции (рисунок 2).

Дальнейшая оптимизация условий реакции позволила нам найти отношение гидразингидрат/ТФК (2:1), которое обеспечило образование гидразона (**3**) с приемлемой селективностью.

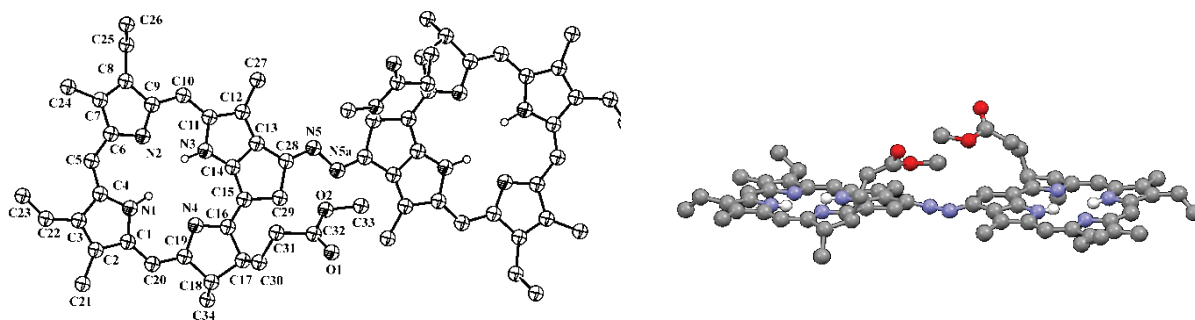


Рисунок 2. Молекулярная структура соединения **5**.

Автор для переписки

E-mail: cronse@yandex.ru.

Благодарности

Данная работа поддержана Министерством образования и науки РФ (грант № RFMEFI61616X0069). Авторы признательны ESRF за обеспечение доступа к синхротронной станции ID22, эксперимент MA-3313.

Литература

- (1) Mironov A.F.; Grin M.A.; Nochovny S.A.; Toukach P.V. Novel cycloimides in the chlorophyll *a* series. *Mendeleev Communications* **2003**, 13(4), 156-157.
- (2) Kolb V.M.; Kuffel A.C.; Spiwek H.O. and Janota T.E. On the mechanism of formation of azines from hydrazones. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 2771-2775.

Синтез и исследование гетерометаллических комплексов $[\text{LnNi}_6\text{ala}_{12}][\text{Ln}'(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$ с селективным распределением ионов РЗЭ

А.А.Билялова,¹ И.С.Жаринова,¹ С.И.Беззубов,² Ю.М.Киселев,¹ В.Д.Долженко¹

¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, 119991

²ИОНХ РАН имени Н.С. Курнакова, 119991, Москва, Россия

В настоящее время особое внимание привлекают полиядерные $3d-4f$ комплексы, самоорганизующиеся из простых «строительных блоков»: ионов трехвалентных лантанидов и солей d -металлов с аминокислотами.

Ранее нами отработана методика получения катионных комплексов $[\text{Ln}\{\text{Ni}(\text{ala})_2\}_6]^{3+}$, $\text{ala} = \text{L-аланин}$. При этом, по результатам электронной спектроскопии поглощения обнаружено, что комплексный катион образуется только для $\text{Ln} = \text{La(III)}, \text{Ce(III)}, \text{Pr(III)}$ и Nd(III) . Данные комплексные катионы удалось выделить в твердую фазу в виде катион-анионных соединений с противоионами $[\text{La}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ или $[\text{Ln}'(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ ($\text{Ln}' = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$) при добавлении избытка нитрата РЗЭ к раствору, содержащему комплексный катион.

По результатам выполненного исследования была высказана гипотеза о различной устойчивости комплексных катионов $[\text{Ln}\{\text{Ni}(\text{ala})_2\}_6]^{3+}$ в зависимости от центрального иона РЗЭ. Поэтому цель настоящей работы заключалась а) в изучении структурных особенностей данных катион-анионных соединений для выявления факторов, влияющих на стабильность комплексного катиона, а также б) в разработке подхода к направленному синтезу соединений с селективным распределением ионов Ln^{3+} по катионным и анионным позициям.

На первом этапе работы с использованием масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) определены общие концентрации РЗЭ и никеля в равновесных растворах изучаемых комплексов над твердым аланинатов никеля. Показано, что концентрации не связанных в изучаемый комплексный катион «свободных» La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} оказались ниже предела обнаружения метода. Для Nd^{3+} степень связывания в комплекс $[\text{Ln}\{\text{Ni}(\text{ala})_2\}_6]^{3+}$ составила 90%, что свидетельствует о меньшей стабильности данного комплексного катиона по сравнению с аналогичными комплексами La^{3+} , Ce^{3+} и Pr^{3+} .

Изучение кристаллической структуры соединений показало, что ион Ln^{3+} в комплексном катионе находится внутри икосаэдрической полости, образованной атомами кислорода фрагмента $\{\text{Ni}(\text{ala})_2\}_6$. Супрамолекулярный агрегат $\{\text{Ni}(\text{ala})_2\}_6$ обладает достаточно жесткой структурой, в результате диаметр этой полости не изменяется при уменьшении ионного радиуса в ряду La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} (рис. 1), что приводит к снижению устойчивости комплексного катиона, и для ионов, расположенных правее Nd в ряду лантанидов, данный комплекс не образуется. Установленный факт позволил впервые получить в твердом виде соединения с различными РЗЭ в катионных и анионных позициях.

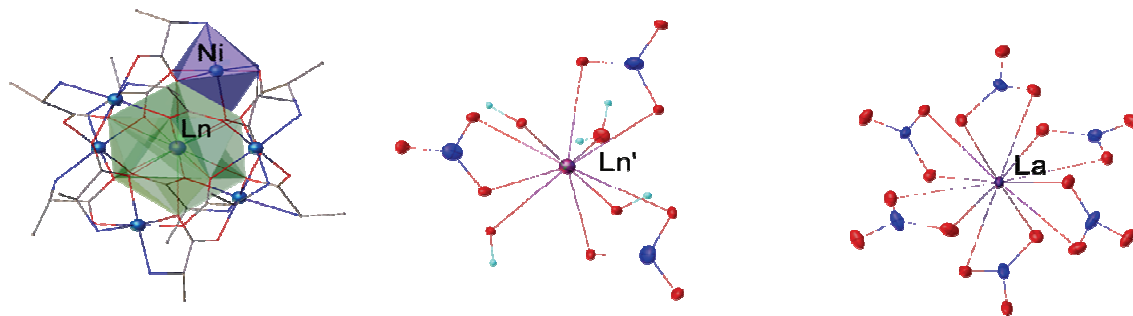


Рисунок 1. Комплексный катион $[\text{Ln}\{\text{Ni}(\text{ala})_2\}_6]^{3+}$ (слева) и комплексные анионы $[\text{Ln}'(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ (посередине) и $[\text{La}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ (справа).

В анионе $[\text{La}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ центральный ион окружен шестью бидентатными нитрат-ионами, тогда как Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} и Gd^{3+} образуют частично гидролизированные анионы $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$. В кристаллах, комплексные катионы и анионы связаны посредством водородных $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ и $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ связей, образуя плотную упаковку. Синтезированные в работе катион-анионные соединения, содержащие $[\text{Ln}\{\text{Ni}(\text{ala})_2\}_6]^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) и $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$, охарактеризованы методами PCA, РФА, EDX и ICP MS. Полученные мольные соотношения РЗЭ в комплексах показали, что La и Ce находятся исключительно в катионе, а Pr и Nd присутствуют не только в катионе, но еще и в анионе.

На втором этапе работы синтезированы и исследованы методами PCA, РФА и ICP MS комплексы $[\text{La}\{\text{Ni}(\text{ala})_2\}_6][\text{Ln}'(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$, где $\text{Ln}' = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$. Доказано, что в ряду РЗЭ состав аниона не изменяется, в комплексном анионе ион РЗЭ находится в более гибком окружении, и в исследуемом ряду ионов наблюдается закономерное уменьшение размера аниона. Также, в связи с уменьшением ионного радиуса РЗЭ наблюдается уменьшение стабильности комплексного аниона в силу высокого координационного числа ($\text{кч}=10$), не характерного для элементов конца ряда РЗЭ. Определенные мольные отношения РЗЭ показывают, что в комплексах, содержащих La и Lu, La входит не только в состав катиона, но и в состав аниона. В свою очередь, это может быть полезно при создании смешанных лантанидных комплексов, в которых одновременно присутствуют два или более различных лантанида в неэквивалентных кристаллографических позициях.

Автор для переписки

E-mail: bilyalova555@yandex.ru.

Nanoforms of Antimicrobial Drug Substance Dioxidine: Cryochemical Synthesis, Physical Properties and Crystal Structures

**Olga Vernaya,¹ Tatyana Shabatina,¹ Vladimir Shabatin,¹ Yulia Kuchina,²
Mikhail Melnikov,¹ Andrew Fitch,³ and Vladimir Chernyshev¹**

¹*Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, 119991,
Moscow, Russia*

²*N.E. Bauman Moscow State Technical University, 2nd Bauman Str. 5,
Moscow 105905, Russian Federation*

³*European Synchrotron Radiation Faculty, B.P. 220, 38043 Grenoble Cedex,
France*

⁴*A.N.Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS,
Leninskii prospect 63, Russian Federation*

Development of a new commercial medicine is time-consuming and expensive, and the major costs are caused by the pre-clinical and clinical research. Health safety of the new drug is one of the top priorities, implying the need for investigation of toxicity, optimal and maximal doses, and side effects that can reveal themselves over decades and even generations. In that respect, obtaining new medications from effectiveness-proven components can reduce the research costs compared to investments into the development of novel drugs from the scratch. The techniques of such drugs renovation include combination of active pharmaceutical ingredients (API) from different medicines, ingredients particle size decreasing and amorphization, co-crystal formation, self-emulsification, pH-modification, complexation.

Nanoforms of antimicrobial drug substance 2,3-bis-(hydroxymethyl) quinoxaline -N,N'-dioxide with particles size varied from 50 till 300 nm were obtained by cryochemical modification of the initial pharmaceutical substance and were characterized by different physicochemical methods (FTIR, UV-Vis, ¹H-NMR, DSC, TG and X-ray diffraction) and transmission electron microscopy (TEM). It was established the identity of chemical nature of dioxidine drug substance. It was shown the modification of crystal structure of cryodioxidine forms. The existence of three polymorph crystal forms was revealed for cryomodified dioxidine samples possessed by some thermal activation processes – two anhydrous polymorphs: triclinic (**T**), monoclinic (**M**), and hydrated form (**H**). Powder pattern of the cryomodified sample indicates that it contains mainly amorphous phase, some amount of **H**-phase and trace amount of **M**-phase.

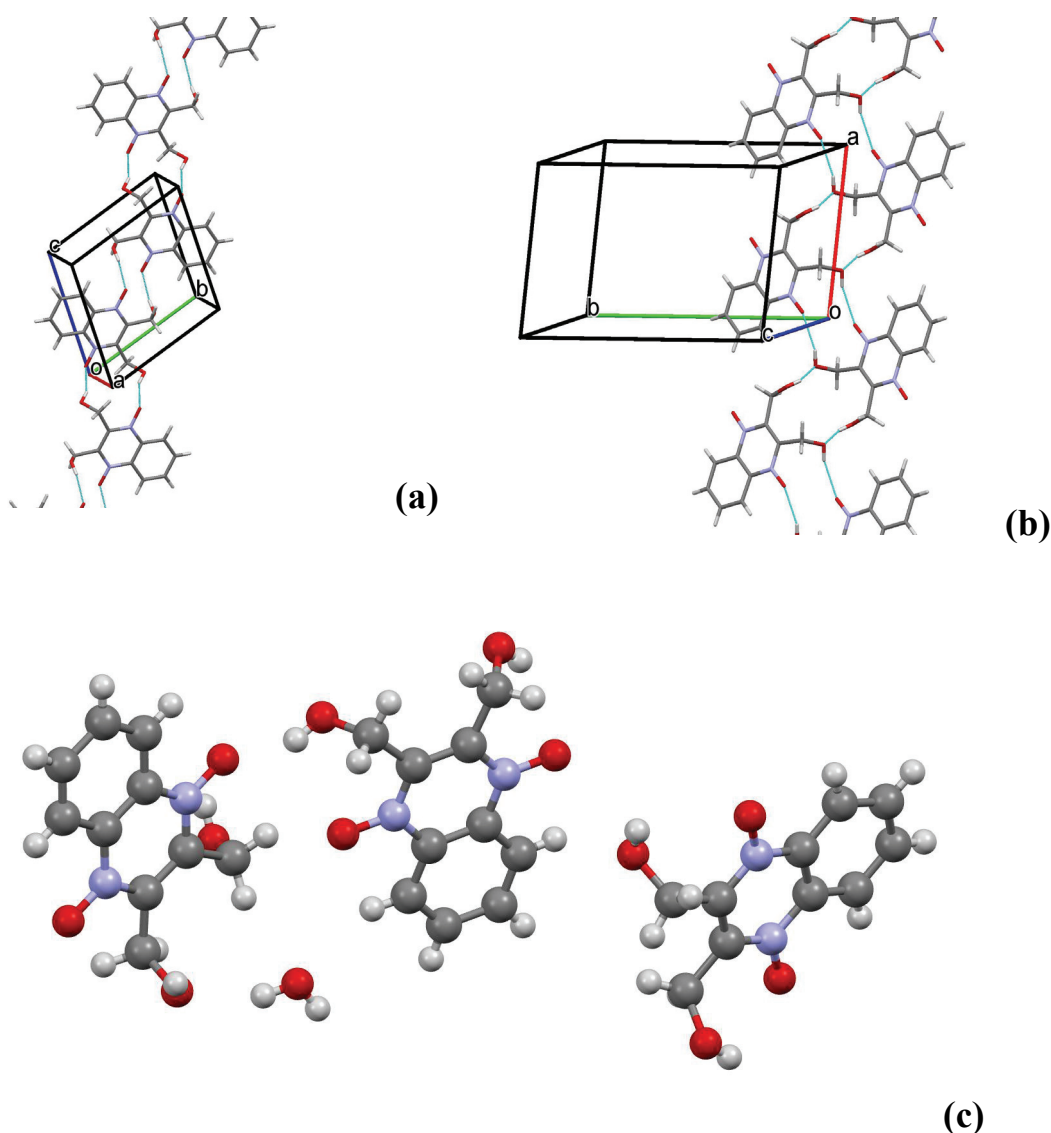


Figure 1. A portion of the crystal packing of two anhydrous dioxidine polymorphs: T(a), M(b) and its hydrated form H (c).

Corresponding Author

E-mail: olga_vernaya@mail.ru.

Acknowledgment

The Olga Vernaya, Tatyana Shabatina, Vladimir Shabatin, Mikhail Melnikov thank Russian Science Foundation (grant N 16-13-10365) for financial support. The X-ray part of this research was made by Prof. Vladimir Chernyshev (MSU) supported by the Russian Ministry of Science and Education, grant No. RFMEFI61616X0069. We also thank ESRF for the access to ID22 station, experiment MA-3313.

Синтез гидразонов Ni(II)-комплексов мезоформил- β -замещенных порфиринов

**А.О.Шкирдова,^{1,2} И.А.Замилацков,^{1,2} Г.В.Пономарев,³
Н.М.Курочкина,¹ Е.В.Малина,² В.В.Чернышев,^{1,4} В.А.Тафеев⁴**

¹*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Ленинский проспект, дом 31, корп. 4, 119071*

²*Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий, Москва, Проспект Вернадского, дом 86, 119571*

³*Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича, Москва, ул. Погодинская, дом 10, строение 8, 119121*

⁴*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, 119991*

Палладий-катализируемые реакции широко используются для получения новых функционализированных производных моно- и олигопорфиринов, обладающих практически полезными свойствами [1]. Большинство реакций связаны с сочетанием галогенопроизводных порфиринов с различными реагентами. В то же время получение моно-мезогалогенопроизводных β -замещённых алкилпорфиринов представляет собой непростую задачу. Гидразоны мезоформилпроизводных β -замещённых алкилпорфиринов могут служить альтернативными соединениями для получения мезо-функционализированных производных при помощи различных реакций.

В нашей работе были получены N-замещенные гидразоны Ni(II) комплексов октаэтилпорфирина (ОЭП) и тетраэтилового эфира копропорфирина I (КПИ). На первом этапе по реакции Вильсмейера – Хаака, путем взаимодействия Ni(II) комплексов ОЭП и КПИ с N,N-диметилформамидом и оксохлоридом фосфора (V) был получен так называемый «фосфорный комплекс», который гидролизovali насыщенным раствором ацетата натрия, при этом были синтезированы соответствующие мезоформилпроизводные металлопорфиринов **2**, **7** (схема 1).

Для получения гидразонов проводили реакцию мезоформилпроизводных с соответствующими гидразинами (схема 1). В качестве катализатора использовали трифторуксусную кислоту. В результате реакции происходило образование гидразонов в виде смеси *E* и *Z* – изомеров, которые разделяли при помощи препаративной тонкослойной хроматографии.

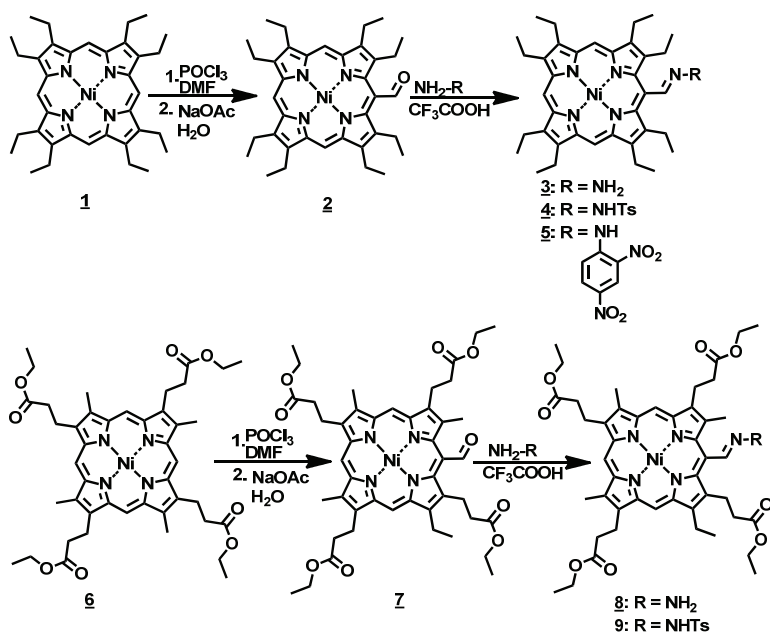


Схема 1. Синтез азометиновых производных комплексов Ni(II) с октаэтилпорфирином и тетраэтиловым эфиром копропорфина I.

Строение всех полученных соединений установлено с помощью методов ЯМР спектроскопии 1D и 2D, NOESY, электронной спектроскопии, а также масс-спектрометрии. Для Z-изомера соединения **9** удалось изучить структуру при помощи рентгеноструктурного анализа (рис. 1).

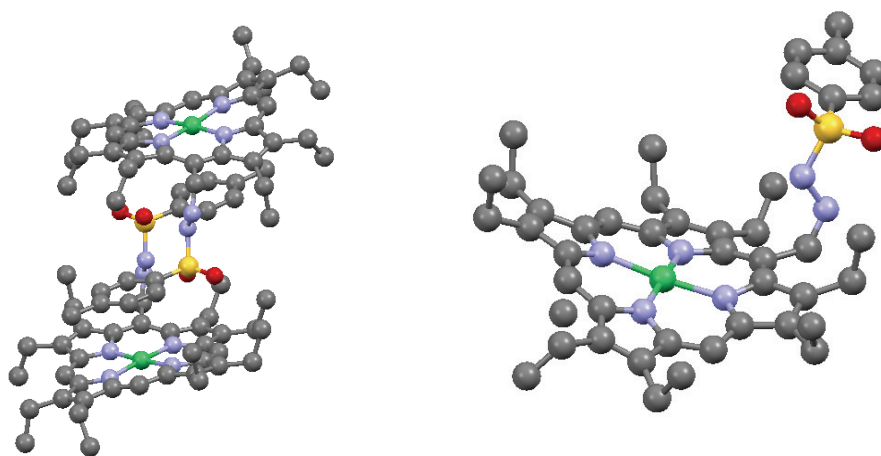


Рисунок 1. Фрагмент кристаллической структуры Z-изомера соединения **9**.

Автор для переписки

E-mail: joz@mail.ru.

Благодарности

Данная работа поддержана Министерством образования и науки РФ (грант № RFMEFI61616X0069).

Литература

(1) Satoru Hiroto; Yoshihiro Miyake; and Hiroshi Shinokubo Synthesis and Functionalization of Porphyrins through Organometallic Methodologies *Chem. Rev.* **2017**, *117* (4), 2910–3043.

Влияние электромагнитного излучения на строение нанокompозитов в системе нано-анатаз/поли-N-винилкапролактам

О.И.Тимаева,¹ И.П.Чихачева,¹ Г.М.Кузьмичева,¹ В.В.Чернышев²

¹Московский Технологический Университет, 119571, Москва, Россия

²Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, 119991

Свойства полимерных композитов зависят не только от физико-химических свойств наполнителя и матрицы, но и от характера взаимодействия компонентов друг с другом и внешнего воздействия. Цель работы – выявление эффектов в системе нано-анатаз (НА)/поли-N-винилкапролактам (ПВК) под действием внешних воздействий. ПВК - «умный», биосовместимый полимер с температурой фазового разделения в области физиологических значений (33-34°C); наночастицы НА проявляют ряд важных функциональных свойств: бактерицидных, фотокаталитических и др.

Композиты НА/ПВК40 получены механическим перетиранием (МП) порошков ПВК40 (измельченная пленка ПВК40 из высушенного при 40°C раствора ПВК) с Nombifine N (нано-анатаз) (НА) (*способ 1*) и механическим измельчением (МИ) в высокоэнергетической планетарно-шаровой мельнице смеси исходных компонентов (*способ 2*). Установлено, что МП не оказывает влияние на исходные компоненты (НА и ПВК40), в отличие от МИ, которое приводит к деструкции ПВК40 и формированию аморфной фазы $\text{TiO}_{2-x}(\text{OH})_{2x} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($y \sim 1$) из аморфной оболочки НА. Найдено, что синтез НА/ПВК40 по *способу 1* приводит к образованию НА с двумя разными размерами кристаллитов ($D, \text{\AA}$): с $D \sim 225-430 \text{\AA}$ (текстура $\{h1l\} <110>$) и $D \sim 27-64 \text{\AA}$ (рис. 1а), а по *способу 2* образуются кристаллиты НА с $D \sim 31-49 \text{\AA}$ (рис. 1б). Меньшая величина средних размеров наночастиц в НА/ПВК40 (*способ 2*) способствует увеличению сорбции красителя метилового оранжевого на их поверхности и увеличению ФКА под действием УФ-облучения. В зависимости от способа получения композитов изменяется количество молекул воды, присоединенных к гетероциклам ПВК40 водородной связью.

Съемка нанокompозитов на рентгеновском дифрактометре PANalytical Empyrean (45кВ) и синхротроне, в отличие от съемки на дифрактометре HZG-4 (40кВ), привела к появлению нового малоуглового

отражения ПВК (на рис. 1 отмечено стрелкой) и уменьшению ФКА, что связано с деструкцией полимера и его упорядочением. Установлено, что предыстория ПВК40 также оказывает влияние на устойчивость полимерной цепи ПВК40 в составе НА/ПВК40: присутствие низкомолекулярных фракций совместно с высокомолекулярными препятствует деструкции ПВК в составе нанокompозитов, что подтверждается отсутствием дополнительного малоуглового отражения ПВК на дифрактограммах при действии рентгеновского излучения (дифрактометр PANalytical Empyrean).

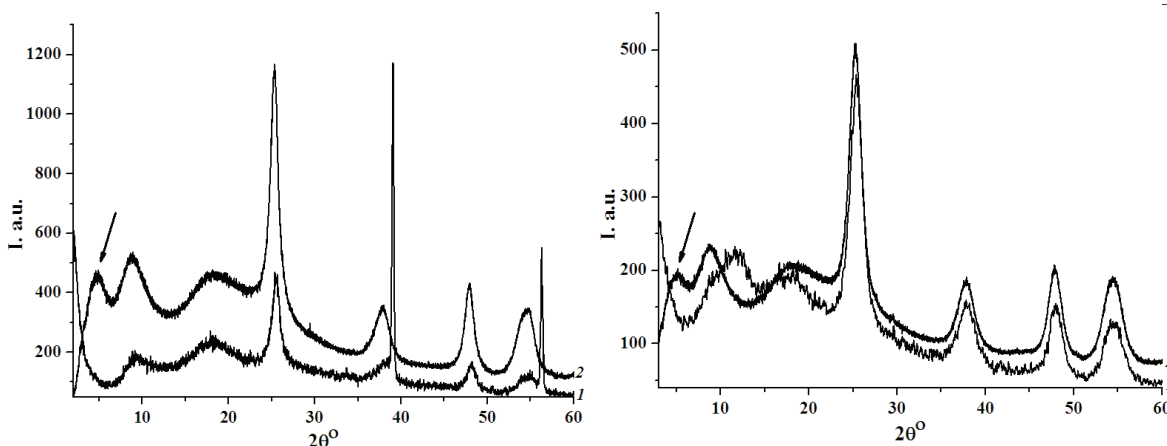


Рисунок 1. Дифрактограммы нанокompозитов НА/ПВК40, полученных способом 1 (а) и способом 2 (б). 1-дифрактометр (40кВ), 2-синхротрон.

Рентгеновское излучение оказывает влияние и на НА в составе НА/ПВК40: происходит релаксация размеров кристаллитов с их выравниванием $D \sim 41\text{--}58\text{\AA}$ (способ 1) и $D \sim 36\text{--}64\text{\AA}$ (способ 2), уменьшение величины микронапряжения, изменение состава нано-анатаза (изменение количества групп OH и цеолитной воды в нано-анатазе - $\text{TiO}_{2-x}(\text{OH})_{2x} \times n\text{H}_2\text{O}$, влияющего на параметры ячейки).

Микроволновое излучение (МВИ) приводит к аморфизации НА и деструкции ПВК40, как и МИ (расщепление 1-го отражения, отвечающего за полимерную цепь), но в отличие от МИ влияет и на полярную группу ($-\text{N}-\text{C}=\text{O}$), входящую в состав гетероцикла, смещая связанное с ним 2-ое аморфное отражение в сторону больших углов. При синтезе НА/ПВК (гидролиз $\text{TiOSO}_4 \times \text{H}_2\text{SO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ совместно с ПВК и микроволновой обработкой; способ 3) «разрушается» периодичность полимерных цепей (исчезает 1-ый пик) и меняется состав (за счет молекул воды) и/или строение (в частности, валентные углы) гетероцикла.

Автор для переписки

E-mail: gertrudejames@mail.ru.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (грант № RFMEFI61616X0069).

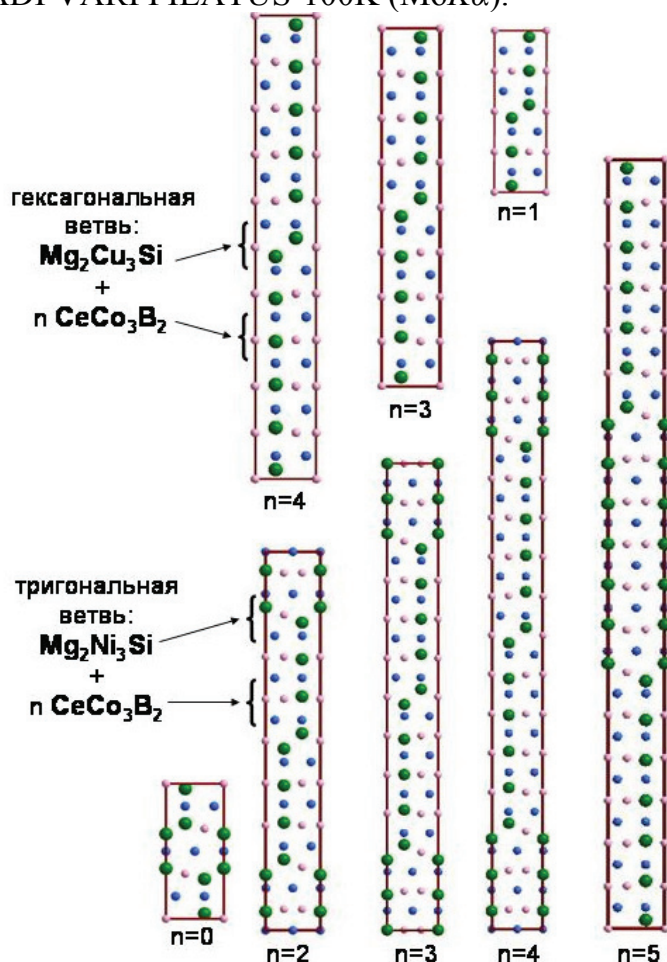
Новые тройные галлиды структурного семейства $\text{Ce}_{2+n}\text{Rh}_{3+3n}\text{Ga}_{1+2n}$ ($n=0\div 6$)

В.А.Авзурагова, С.Н.Нестеренко, А.И.Турсина

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3,
119991

В ходе изучения фазовых равновесий в системе Ce-Rh-Ga, было установлено существование 9 новых тройных интерметаллических соединений: $\text{Ce}_2\text{Rh}_3\text{Ga}$, CeRh_2Ga , $\text{Ce}_4\text{Rh}_9\text{Ga}_5$, $\text{Ce}_5\text{Rh}_{12}\text{Ga}_7$ (две модификации), $\text{Ce}_2\text{Rh}_5\text{Ga}_3$ (две модификации), $\text{Ce}_7\text{Rh}_{18}\text{Ga}_{11}$, и $\text{Ce}_8\text{Rh}_{23}\text{Ga}_{11}$.

Монокристаллы новых интерметаллидов, пригодные для сбора дифракционных данных на монокристалльном дифрактометре, были отобраны либо с поверхности литых сплавов, либо отделены от отожженных образцов. Рентгеноструктурный эксперимент проведен на дифрактометре CAD4 с использованием монохроматизированного $\text{AgK}\alpha$ - или $\text{MoK}\alpha$ - излучения и STOE STADI VARI PILATUS-100K ($\text{MoK}\alpha$).



Соединения относятся к структурному семейству $\text{Ce}_{2+n}\text{Rh}_{3+3n}\text{Ga}_{1+2n}$ ($n=0\div 6$), образованы из одного слоя соединения $\text{Ce}_2\text{Rh}_3\text{Ga}$ (структурного типа замещенных фаз Лавеса $\text{Mg}_2\text{Cu}_3\text{Si}$ или $\text{Mg}_2\text{Ni}_3\text{Si}$) и n слоев состава CeRh_3Ga_2 (структурный тип CeCo_3B_2). В зависимости от типа фазы Лавеса слоя $\text{Ce}_2\text{Rh}_3\text{Ga}$ соединения кристаллизуются либо в гексагональной пр.гр. $P6_3/mmc$, либо в тригональной группе $R-3m$. Таким образом, все полученные соединения относятся к двум ветвям гомологического ряда $\text{Ce}_{2+n}\text{Rh}_{3+3n}\text{Ga}_{1+2n}$: к гексагональной ветви и/или к тригональной (рис. 1).

Рисунок 1. Проекция структур вдоль оси b.

В таблице 1 представлены структурные данные полученных соединений.

Соединения $\text{Ce}_5\text{Rh}_{12}\text{Ga}_7$ ($n=3$) и $\text{Ce}_2\text{Rh}_5\text{Ga}_3$ ($n=4$) представлены как в гексагональной (h), так и в тригональной (t) ветви семейства. Соединение CeRh_2Ga ($n=1$) получено в гексагональном варианте. Все остальные соединения являются представителями тригональной ветви. Член ряда с $n=6$ $\text{Ce}_8\text{Rh}_{23}\text{Ga}_{11}$ формально состоящий из фрагментов типов $\text{Mg}_2\text{Ni}_3\text{Si}$ и CeCo_3B_2 , уже не описывается общей формулой $\text{Ce}_{2+n}\text{Rh}_{3+3n}\text{Ga}_{1+2n}$, поскольку в одном из слоев позиция Ga замещена на Rh. Кроме того, в слое $\text{Ce}_2\text{Rh}_3\text{Ga}$ все три позиции атомов Ce, Rh, Ga разупорядочены. Таким образом, соединение $\text{Ce}_7\text{Rh}_{18}\text{Ga}_{11}$ ($n=5$) является последним членом ряда, образование соединений с $n \geq 6$ представляется маловероятным.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики соединений $\text{Ce}_{2+n}\text{Rh}_{3+3n}\text{Ga}_{1+2n}$ ($n=0 \div 6$)

Число слоев CeCo_3B_2	Соединение	Пр. гр.	Параметры решетки (Å)	R_1	Рефлексы с $I > 2\sigma(I)$ / Параметры
$n=0$	$\text{Ce}_2\text{Rh}_3\text{Ga}$	$R-3m$	$a=5.614(2)$ $c=11.932(5)$	0.0245	188/11
$n=1$	CeRh_2Ga	$P6_3/mmc$	$a=5.556(3)$ $c=15.680(8)$	0.0365	258/20
$n=2$	$\text{Ce}_4\text{Rh}_9\text{Ga}_5$	$R-3m$	$a=5.554(3)$ $c=34.98(2)$	0.0408	556/30
$n=3$	$t\text{-Ce}_5\text{Rh}_{12}\text{Ga}_7$	$R-3m$	$a=5.563(4)$ $c=46.36(6)$	0.0488	362/32
	$h\text{-Ce}_5\text{Rh}_{12}\text{Ga}_7$	$P6_3/mmc$	$a=5.597(3)$ $c=31.40(3)$	0.0544	381/34
$n=4$	$t\text{-Ce}_2\text{Rh}_5\text{Ga}_3$	$R-3m$	$a=5.5743(8)$ $c=57.82(2)$	0.0605	460/40
	$h\text{-Ce}_2\text{Rh}_5\text{Ga}_3$	$P6_3/mmc$	$a=5.5923(12)$ $c=38.116(10)$	0.0704	345/40
$n=5$	$\text{Ce}_7\text{Rh}_{18}\text{Ga}_{11}$	$R-3m$	$a=5.583(2)$ $c=69.35(3)$	0.0709	457/47
$n=6$	$\text{Ce}_8\text{Rh}_{23}\text{Ga}_{11}$	$R-3m$	$a=5.571(3)$ $c=80.53(3)$	0.0704	392/61

Автор для переписки

E-mail: snnest@gmail.com.

Благодарности

Эта работа поддержана Министерством образования и науки РФ (грант № RFMEFI61616X0069).

Hydrogen bonding in hydroxypyridium salts

**D.Yu.Grebenkin,¹ A.V.Mironov,² V.A.Tafeenko,² A.E.Oblezov,³
V.I.Kazey,⁴ A.N.Boldyrev⁵**

¹*Institute of Biochemical Technology and Nanotechnology, Peoples' Friendship University of Russia, 10-2, Miklukho-Maklaya St., Moscow, Russia, 117198.*

²*Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, Russia*

³*Woerwag Pharma LLC, Nab., Ak. Tupoleva 15-22, Moscow, Russia, 105005*

⁴*ExacteLabs Company, Nauchnyi proezd 20, Moscow, Russia, 117246*

⁵*Skolkovo Institute of Science and Technology, Skolkovo Innovation Center, 5 Nobel Street, Moscow, Russia 143026*

The synthesis of co-crystals containing active pharmaceutical ingredients (API) is the promising way of drug modification. Besides, hydrogen bonding plays essential role in chemistry and especially in biology and the most effective intermolecular interaction for organic compounds. Thus, the study of crystal structures with hydrogen bonding is essential for understanding of its nature.

6-Methyl-2-ethyl-3-hydroxypyridine (emoxypine) has a range of applications as an antioxidant with antihypoxic, nootropic, neuroprotective action, anticonvulsant and anxiolytic effects and its malate and succinate cocrystals are used as drugs. Numerous salts of emoxypine were synthesized and reported, but crystal structures with succinic acid [1,2] and N-acetyl-L-glutamate [3] only were determined and reported.

New salt of emoxypine nitrate was synthesized and its crystal structure was determined. Also a crystal structure of emoxypine fumarate [4] was solved and refined.

The crystal structures of 6-methyl-2-ethyl-3-hydroxypyridine nitrate ($C_8H_{12}NO$)NO₃ (**I**), fumarate ($C_8H_{12}NO$)₂C₄H₂O₄ (**II**), salicylate ($C_8H_{12}NO$)C₇H₅O₃ (**III**) and orotate ($C_8H_{12}NO$)(C₅H₃N₂O₄)*2H₂O (**IV**) were solved and refined from X-ray single crystal diffraction data (CuK α , (**I**) $a=4.6477(2)$ Å, $b=14.5906(9)$ Å, $c=14.5551(8)$ Å, $\beta=99.100(4)^\circ$, S.G. $P2_1/c$, $Z=4$, $R/R_w=0.033/0.047$; (**II**) $a=8.8293(3)$ Å, $b=13.4268(5)$ Å, $c=8.3893(3)$ Å, $\beta=96.303(3)^\circ$, S.G. $P2_1/c$, $Z=2$, $R/R_w=0.034/0.049$; (**III**) $a=22.370(2)$ Å, $b=11.5368(11)$ Å, $c=26.034(5)$ Å, $\beta=115.282(15)^\circ$, S.G. $P2_1/a$, $Z=16$, $R/R_w=0.049/0.068$; (**IV**) $a=15.2514(8)$ Å, $b=17.7153(65)$ Å, $c=12.7508(6)$ Å, $\beta=113.859(4)^\circ$, S.G. $C2/c$, $Z=8$, $R/R_w=0.035/0.041$). Structures **I** and **II** are

built of infinite chains along *ac* diagonal of the unit cells formed by hydrogen bonding between hydroxypyridium cation and corresponding anion. Each fumarate anion is coordinated by four hydroxypyridium cations while nitrate anion is coordinated by two ions, leaving one oxygen atom in the nitrogen group isolated. Structure **III** is built of rings, formed by four molecules of each type, namely emoxypine and salicylic acid with one solvent molecule *i*-PrOH. In structure **IV** hydroxopyrinium-orotate bands are linked in layers by two water molecules.

Comparison with other known cocrystal structures of 6-methyl-2-ethyl-3-hydroxypyridine is presented.

Corresponding Author

E-mail: gredmitrij93@gmail.com.

References

- (1) A. S. Lyakhov, L. S. Ivashkevich, V. L. Survilo, A. M. Kipnis and T. V., *Acta Crystallogr.*, **C68** (2012), 365.
- (2) A.S. Lyakhov, L. S. Ivashkevich, V. L. Survilo and T. V. Trukhachova. , *Acta Crystallogr.*, **C68** (2012), 33.
- (3) Chernyshev V.V., Efimov S.Y., Paseshnichenko K.A., Shiryaev A.A., *Acta Crystallogr.*, **C69** (2013)., 1549.
- (4) Russian patent RU2365582.

Фазы переменного состава $\text{Ag}_x\text{R}^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{WO}_4$ ($\text{R} = \text{La-Dy}$) с несоразмерно-модулированными шеелитоподобными структурами

В.А.Морозов,¹ Д.В.Дейнеко,¹ Б.И.Лазорьяк,¹ Е.Г.Хайкина²

¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы, дом 1, строение 3, 119991

²Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, Россия

В структурном типе шеелита (CaWO_4) кристаллизуется большое число молибдатов и вольфраматов общей формулы ABO_4 . Замещение в них A и/или B катионов приводит к образованию соединений состава $(A', A'')_n[(B', B'')\text{O}_4]_n$ (A', A'' = серебро, щелочной, щелочноземельный металл или РЗЭ, Вi; B', B'' = Mo, W), часто обладающих высокой стабильностью и хорошими оптическими свойствами. Кроме стехиометричных шеелитов с соотношением катионов и анионов $(A'+A''):(B'\text{O}_4+B''\text{O}_4)=1:1$, получены фазы с разным количеством вакансий в катионной подрешетке, характеризующиеся отличным от 1:1 соотношением $(A'+A''):(B'\text{O}_4+B''\text{O}_4)$. Образование вакансий в катионной подрешетке вместе с катионным упорядочением является новым параметром для контроля свойств шеелитоподобных фаз. Однако, очень часто на рентгенограммах как стехиометричных шеелитов, так и шеелитов с катионными вакансиями, наблюдаются сверхструктурные рефлексы. Ранее, на примере $\text{Ag}_{1/8}\text{Pr}_{5/8}\text{MoO}_4$ [1] показано, что наблюдаемые на рентгенограммах сверхструктурные отражения обусловлены $(3+1)\text{D}$ несоразмерно-модулированным характером структуры. Позднее формирование фаз переменного состава (ФПС) $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\text{MoO}_4$ с $(3+1)\text{D}$ и $(3+2)\text{D}$ несоразмерно-модулированным характером структуры было установлено в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ [2, 3].

В настоящей работе методом твердофазного синтеза получены ФПС $\text{Ag}_x\text{R}^{3+}_{(2-x)/3}\text{WO}_4$ ($\text{R} = \text{La-Dy}$) и изучено влияние образования и упорядочения катионных вакансий на их структуру. Методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции показано, что структуры всех фаз $\text{Ag}_x\text{R}^{3+}_{(2-x)/3}\text{WO}_4$ ($\text{R} = \text{La-Dy}$) с $x = 0.286$ и $x=0.200$ являются моноклинными $(3+1)\text{D}$ несоразмерно модулированными (Рис. 1 б, в). На рентгенограммах $\text{Ag}_{0.5}\text{R}_{0.5}\text{WO}_4$ никаких дополнительных рефлексов, не описываемых в стандартных для тетрагональных шеелитов пространственных группах ($I4_1/a$ и $I-4$), не наблюдалось (Рис. 2а). Однако, данные электронной дифракции для $\text{Ag}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{WO}_4$ (Рис. 1а) свидетельствовали о том, что реальная структура $\text{Ag}_{0.5}\text{R}_{0.5}\text{WO}_4$ требует (как и в случае фаз с $x = 0.286$ и $x = 0.200$) применения $(3+n)\text{D}$ формализма, и является также несоразмерно модулированной. В то же время, моноклинное искажение и большое количество дополнительных рефлексов, прежде всего в малоугловой области, отчетливо наблюдается для катион-дефицитных фаз с $x = 0.286$ и $x = 0.200$ (Рис. 2б).

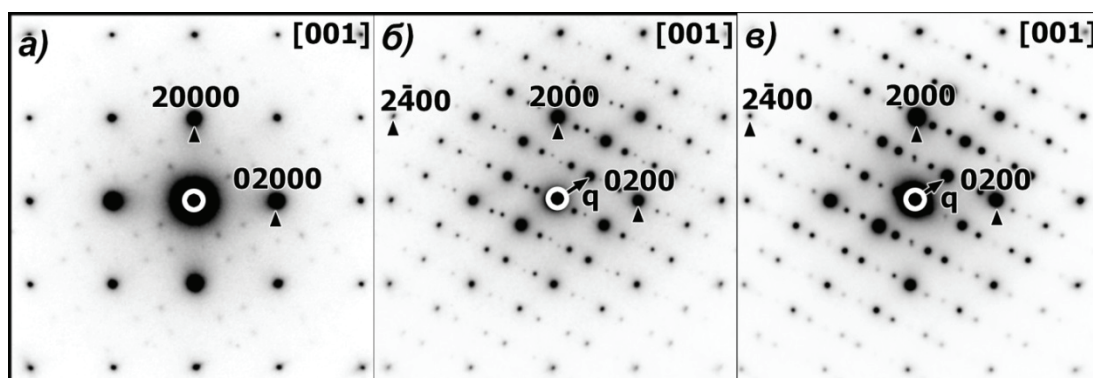


Рисунок 1. [001] изображения электронной дифракции для $\text{Ag}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\text{WO}_4$ ($x = 0.5$ (a), 0.286 (б), 0.200 (в)).

Модуляция в структурах ФПС $\text{Ag}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\text{WO}_4$ ($x = 0.5-0.200$) возникает из-за упорядочения катионов и вакансий в A -подрешетке шеелитоподобной структуры. Замещение катионов Ag^+ на R^{3+} приводит к переключению модуляции с (3+2)D на (3+1)D.

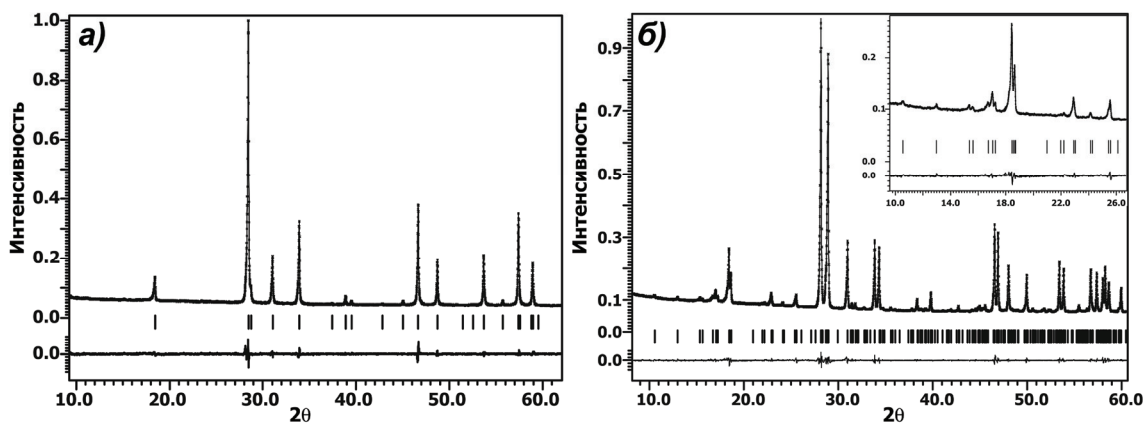


Рисунок 2. Фрагменты рентгенограмм $\text{Ag}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\text{WO}_4$ ($x = 0.5$ (a), 0.200 (б)).

Автор для переписки

E-mail: morozov111vla@mail.ru

Благодарности

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 15-03-07741 и 13-03-01020.

Литература

- (1) Morozov V.A.; Mironov A.V.; Lazoryak B.I.; Khaikina E.G.; Basovich O.M.; Rossell M.D.; Van Tendeloo G. $\text{Ag}_{1/8}\text{Pr}_{5/8}\text{MoO}_4$: An incommensurately modulated scheelite-type structure. *J. Solid. State Chem.*, **2006**, 179, 1172-1180.
- (2) Arakcheeva A.; Logvinovich D.; Chapuis G.; Morozov V.; Eliseeva S.V.; Bünzli J.-C. G.; Pattison P. The luminescence of $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\text{MoO}_4$ scheelites depends on the number of Eu-clusters occurring in their incommensurately modulated structure. *Chem. Sci.* **2012**, 3, 384-390.
- (3) Morozov V.A.; Lazoryak B.I.; Shmurak S.Z.; Kiselev A.P.; Lebedev O.I.; Gauquelin N.; Verbeeck J.; Hadermann J.; Van Tendeloo G. Influence of the Structure on the Properties of $\text{Na}_x\text{Eu}_y(\text{MoO}_4)_z$ Red Phosphors. *Chem. Mater.* **2014**, 26(10), 3238-3248.

Additional Characterization of τ Ternary Compound Found in Cu-Pd-Sn and Au-Pd-Sn Ternary Systems

**Maria Kareva, Alexander Yatsenko, Elizaveta Kabanova,
Galina Zhmurko, and Viktor Kuznetsov**

*Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, 119991,
Moscow, Russia*

A novel ternary τ phase was formerly found in Cu-Pd-Sn and Au-Pd-Sn ternary systems at 500 and 800 °C [1, 2]. In both the systems the phase exists at Pd,Cu(Au):Sn=4:1 in Pd-rich region. Preliminary XRD investigation of Pd₆₇Cu₁₅Sn₁₈ sample gave the τ cell parameters, as follows: $a = 2.8795(2)$ Å, $c = 3.6181(9)$ Å ($c/a = 1.2565$; $F(8) = 77.1$). A set of reflections available from τ phase was indexed in a body-centered tetragonal unit cell ($I4/mmm$ space group).

In this work, structure type for the τ phase was searched in ICSD-2011-1 database. Taking into account $c/a > \sqrt{2}$, the τ structure can be described as In structure type. Here Pd, Cu and Sn statistically take the only position [000]. However, τ phase most probably can be an ordered In-based structure. Its tin-homogeneity range is much less (~ 1 at.% Sn) than that of the FCC-elements (Pd, Cu, Au), which is a feature of phases with ordered structures. The exact structure type and atomic positions were impossible to determine, because palladium and tin have nearly identical X-ray atomic scattering factors.

The structure model was refined by Rietveld method (Fig. 1). Peak profile was described using pseudo-Voigt function, taking into account lines' asymmetry. X-Ray background was interpolated through 28 points. March–Dollase approach was applied to describe the preferred orientation. Its parameter accounted for 1.06 along [001], which means very weak preferred orientation.

Low R_B value implies that the chosen model satisfactory describes the X-Ray diagram. High R_P and R_{wp} values are obtained due to low X-Ray background and small peak number. Standard deviations are corrected according to the serial correlations.

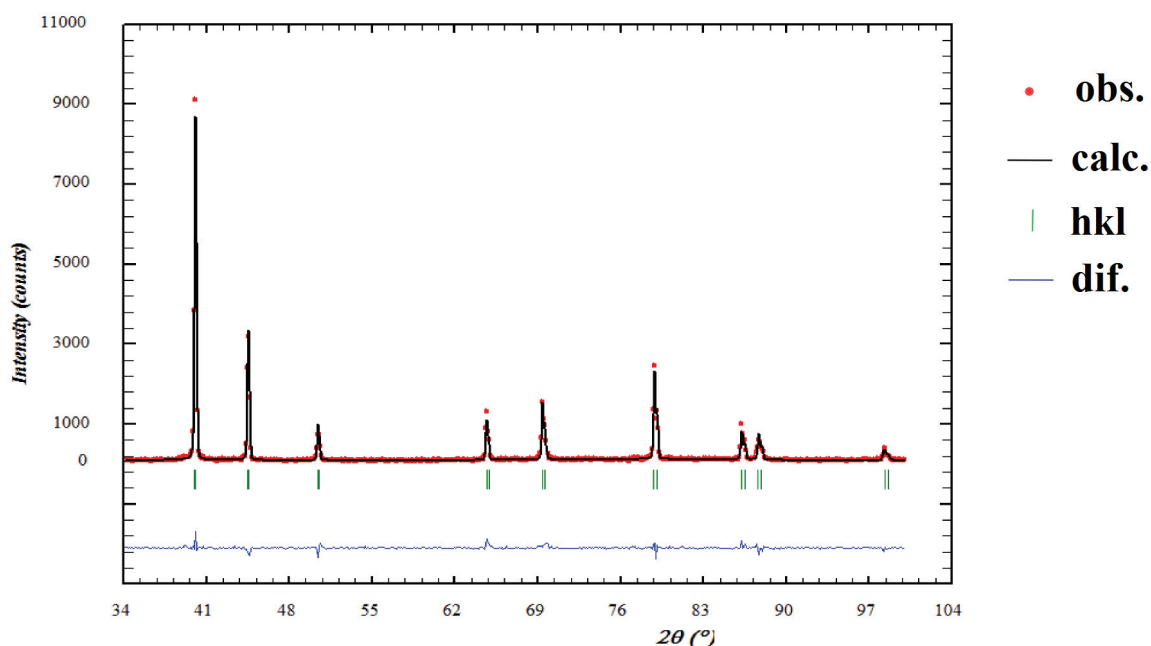


Figure 1. Observed, calculated, and difference X-ray diffraction pattern of Pd₆₇Cu₁₅Sn₁₈. Details of X-ray Rietveld refinement of Pd₆₇Cu₁₅Sn₁₈: unit cell parameters: $a = 2.88033(3) \text{ \AA}$, $c = 3.6192(5) \text{ \AA}$, goodness of fit $\chi^2 = 4.66$, agreement R -Bragg factor $R_B = 0.0535$, agreement profile factor $R_P = 0.127$, agreement value $R_{wp} = 0.150$ concerning weighted profile intensities, expected value from counting statistics $R_E = 0.0696$.

Corresponding Author

E-mail: mariakareva@gmail.com.

References

- (1) Kareva M.; Kabanova E.; Kalmykov K.; Zhmurko G.; Kuznetsov V. Isothermal Sections of Pd-Cu-Sn System at 500 and 800 °C. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* **2014**, 35(4), 413-420.
- (2) Kareva M.; Kabanova E.; Kuznetsov V.; Zhmurko G.; Filippova S. Isothermal Sections of the Au-Pd-Sn system at 500 and 800 C. *Moscow University Chemistry Bulletin* **2011**, 66(6), 361-364.

Structural Characterization of τ_2 Ternary Compound Found in Cu-Pd-Sn Ternary System

Maria Kareva, Alexander Yatsenko, Elizaveta Kabanova, Galina Zhmurko, and Viktor Kuznetsov

¹*Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, Russia*

Investigations [1, 2, 3] of Cu-Pd-Sn system indicated the existence of a ternary compound at Pd:Cu:Sn = 2:1:1. For this phase only cell parameters of the orthorhombic unit were definitely determined; no structural characterization was done.

A recent investigation of Cu-Pd-Sn ternary system at 500 and 800 °C [4] revealed that at 25 at.% Sn exists a ternary phase, named τ_2 . It was shown to dissolve 9-33 at.% Cu at 500 °C and 12-36 at.% Cu at 800 °C. X-ray photographs of Pd₄₈Cu₂₆Sn₂₆ sample allowed the determination of τ_2 space group (*Pnma*). Unit cell parameters for τ_2 were, as follows: $a = 8.980(3)$ Å, $b = 5.9234(16)$ Å, $c = 4.5311(2)$ Å.

In this work, initial set of atom positions for τ_2 compound was found by Monte Carlo simulated annealing using FOX. The structure model was refined by Rietveld method (Table 1, Fig. 1). Peak profile was described using pseudo-Voigt function. As Pd and Sn have very close X-Ray atomic scattering factors, their atom positions were distinguished by the stoichiometry of τ_2 compound, (Pd,Cu)₃Sn.

Structure type for the τ_2 compound was searched in ICSD-2011-1 database, however no prototype was found. So, the authors came to conclusion, that τ_2 compound forms a novel structure type, (Pd,Cu)₃Sn.

Table 1. Atomic coordinates and isotropic displacement parameter for the τ_2 compound

Atom	x	y	z	Biso
Pd	0.6333(7)	0.5008(7)	0.8032(8)	2.53(7)
Cu	0.1188(6)	3/4	0.2082(8)	2.52(8)
Sn	0.6167(5)	1/4	0.2993(5)	1.61(6)

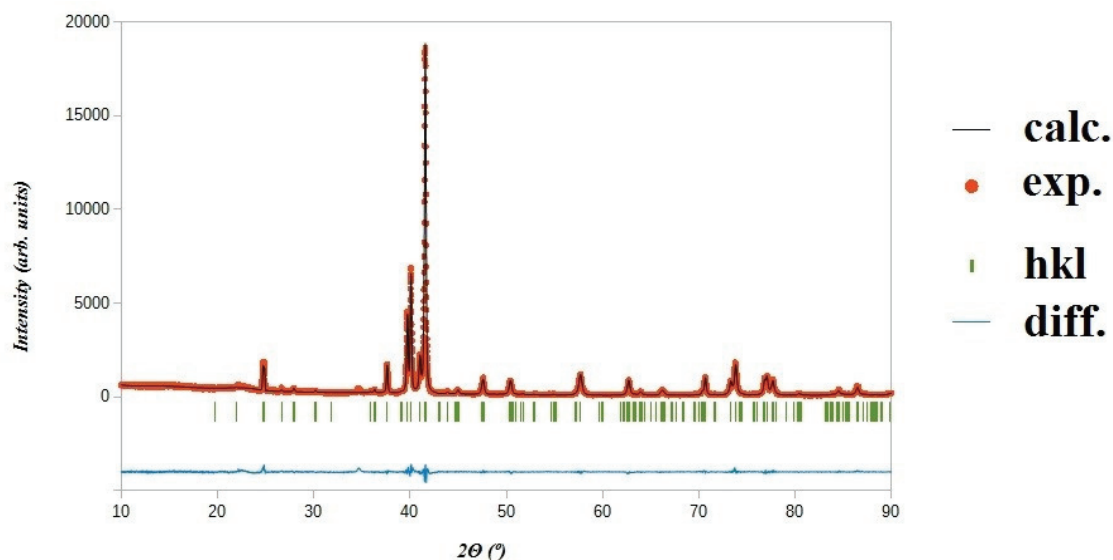


Figure 1. Observed, calculated, and difference X-ray diffraction pattern of Pd₄₈Cu₂₆Sn₂₆. Details of X-ray Rietveld refinement of Pd₄₈Cu₂₆Sn₂₆: unit cell parameters: $a = 8.992(1) \text{ \AA}$, $b = 5.9218(15) \text{ \AA}$, $c = 4.5366(16) \text{ \AA}$, goodness of fit $\chi^2 = 2.40$, agreement R -Bragg factor $R_B = 0.093$, agreement profile factor $R_P = 0.060$, agreement value $R_{wp} = 0.083$ concerning weighted profile intensities, expected value from counting statistics $R_E = 0.046$.

Corresponding Author

E-mail: mariakareva@gmail.com.

References

- (1) Evstigneeva T.; Nekrasov I. Conditions of phase synthesis and phase relations in the systems Pd₃Sn-Cu₃Sn and Pd-Sn-Cu-HCl. *Contributions to Physicochemical Petrology* **1980**, 9, 20-35.
- (2) Evstigneeva T.; Genkin A. Cabriite, Pd₂SnCu, a new mineral species in the mineral group of palladium, tin and copper compounds. *Canadian Mineralogist* **1983**, 21, 481-487.
- (3) Yin M.; Nash Ph. Enthalpies of formation of selected Pd₂YZ Heusler compounds. *Intermetallics* **2015**, 58, 15-19.
- (4) Kareva M.; Kabanova E.; Kalmykov K.; Zhmurko G.; Kuznetsov V. Isothermal Sections of Pd-Cu-Sn System at 500 and 800 °C. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* **2014**, 35(4), 413-420.

Determination of the magnetic structures of metastable trigonal layered MnSb_2O_6

Mariia Kuchugura,^{1,2} **Alexander Kurbakov**,² **Anatoly Senyshyn**,³
Vladimir Nalbandyan,⁴ and **Elena Zvereva**⁵

¹*Department of Physics, St. Petersburg University, 199034, St. Petersburg, Russia*

²*Petersburg Nuclear Physics Institute, NRC Kurchatov Institute, 188300, Gatchina, Russia*

³*Technische Universität München, 80333, Munich, Germany*

⁴*Department of Chemistry, Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Russia*

⁵*Department of Physics, Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, Russia*

The present work is devoted to the study of the magnetic structure of layered quasi-two-dimensional trigonal complex oxide MnSb_2O_6 by neutron powder diffraction and the comparison of diffraction data with the results of the measurements of the temperature dependences of magnetic susceptibility and specific heat. Eventually it has been described the microscopic nature of the magnetic ordering of the MnSb_2O_6 antimonate.

Layered oxides of transition metals have attracted much attention recently since they provide a playground for various strongly correlated phenomena. In a low dimensional magnetic sublattice made up of magnetic-ion triangles, geometrical spin frustration arises when the spin exchange between adjacent magnetic ions is antiferromagnetic. Low-dimensional spin-frustrated systems frequently adopt noncollinear incommensurate spin arrangements to reduce the extent of their spin frustration.

Quite recently, MnSb_2O_6 , a magnet with a chiral crystal structure and corotating cycloidal magnetic structure, was predicted to be multiferroic with unique ferroelectric switching mechanism [1]. We have discovered and synthesized a new form of layered MnSb_2O_6 [2], very different, according to its X-ray diffraction pattern, from known layered multiferroic form mentioned above. The MnSb_2O_6 sample was characterized by Rietveld analysis of the neutron powder diffraction patterns (Figure 1), magnetic susceptibility and specific heat temperature dependence measurements.

The appearance of additional reflections related to the antiferromagnetic ordering organization of the MnSb_2O_6 sample at T_N below 8.5 K is clearly visible on the low-temperature neutron powder diffraction patterns

measurement by the SPODI neutron powder diffractometer at Munich, Germany (Figure 1).

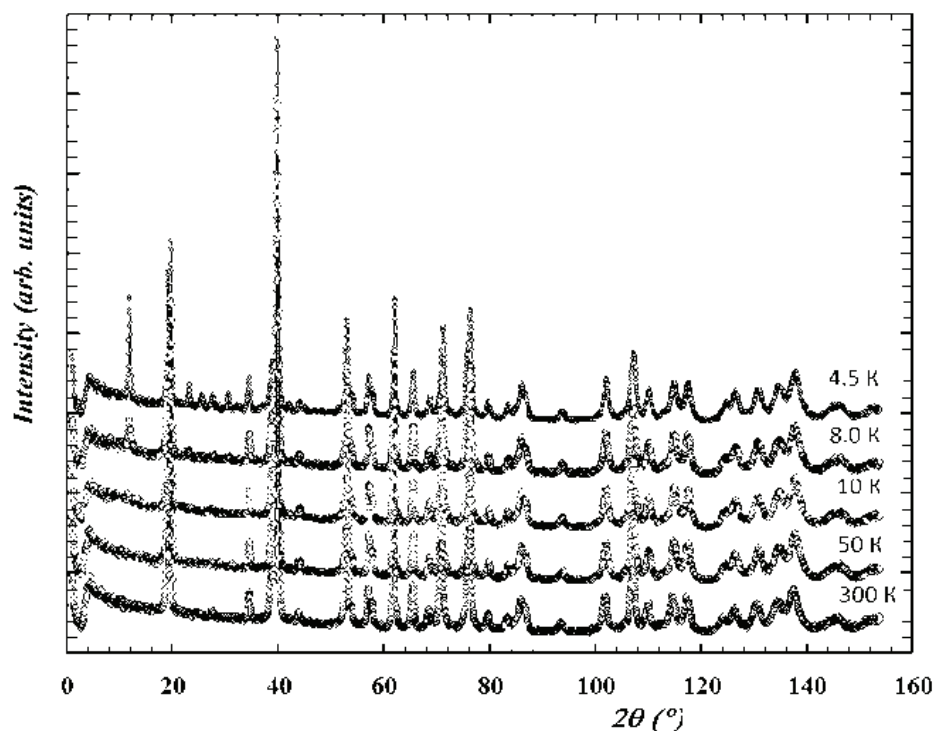


Figure 1. Experimental neutron diffraction patterns of MnSb_2O_6

On the basis of mathematical processing of low-temperature neutron powder diffraction data the model of spin ordering are constructed. Magnetic structure is described by the propagation vector $\mathbf{k}=(1/3, 1/3, 1/5)$. The carried out analysis of the spin interactions of resulting magnetic structure indicates that spin exchange interactions is not determining factor leading to the superstructure. At the same time the magnetic dipole-dipole interactions play important role in forming the magnetic superstructure [2].

Corresponding Author

E-mail: mariya_kuchugura@mail.ru.

Acknowledgment

The reported study was funded by RFBR according to the research project № 16-02-00360-a.

References

- (1) Johnson R.D.; Cao K.; Chapon L.C. et al. MnSb_2O_6 : A Polar Magnet with a Chiral Crystal Structure. *Phys.Rev.Lett.* **2013**, *111*, 017202.
- (2) Nalbandyan V.B.; Zvereva E.A. et al. New phase of MnSb_2O_6 prepared by ion exchange: structural, magnetic, and thermodynamic properties. *Inorganic Chemistry* **2015**, *54*, 1705-1711.

Porous Anodic Alumina Films: Morphological Control by Crystallographic Orientation of Substrate

**Ilya Roslyakov,^{1,2} Dmitry Koshkodaev,² Andrei Eliseev,^{1,2}
Daniel Hermida-Merino,³ Andrei Petukhov,⁴ and Kirill Napolskii^{1,2}**

¹*Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, Russia*

²*Department of Materials Science, Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, Russia*

³*DUBBLE CRG ESRF BM26, F-38043, Grenoble Cedex, France*

⁴*van't Hoff Laboratory for Physical and Colloid Chemistry, Debye Institute for Nanomaterials Science, Utrecht University, 3508 TB, Utrecht, The Netherlands*

Anodic aluminum oxide (AAO) films possess vertical cylindrical channels that self-organize into a periodic hexagonal network upon film growth. The degree of pore ordering into two-dimensional hexagonal lattice depends on many experimental parameters such as the electrolyte composition, applied voltage, etc. Recently, the influence of crystallographic orientation of Al substrate on the positional, orientational [1] and longitudinal [2] order of the pores has been found. Nevertheless, the mechanism of the self-organization of pores into an ordered hexagonal lattice remains a topic of debate.

In the present study the AAO films obtained on single crystal substrates with different crystallographic orientations were characterized quantitatively by small-angle X-ray scattering (SAXS) technique. The diffraction experiments were performed at the beamline BM26B “DUBBLE” of ESRF.

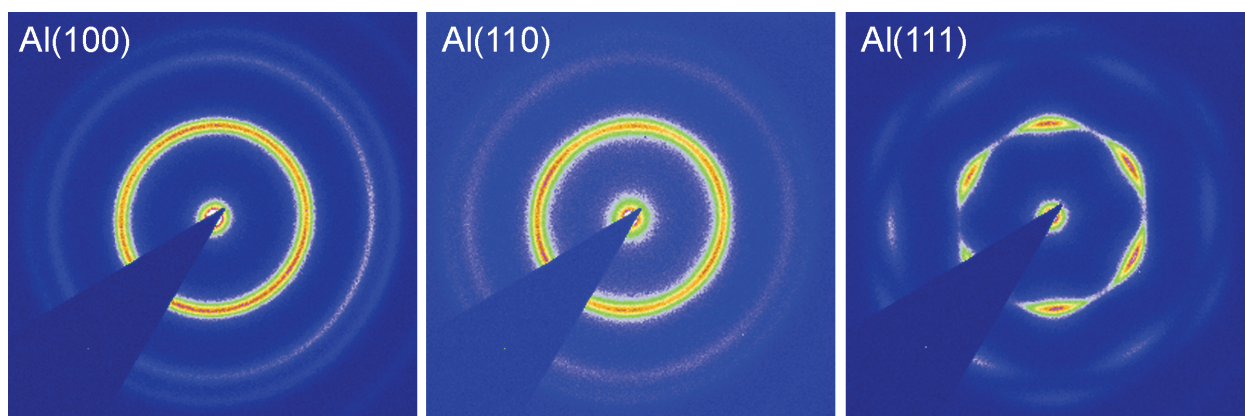


Figure 1. Small-angle X-ray diffraction patterns recorded from AAO films, obtained in 0.3 M sulfuric acid at 25 V (the interpore distance is 65 nm) on Al(100), Al(110) and Al(111) substrates.

Typical diffraction patterns are presented in Figure 1. The AAO porous film, grown on Al(111) substrate exhibits a spot-like diffraction pattern with the 6-fold symmetry and minimal mosaicity of porous structure. In case of substrate with (100) orientation several rings with uniform distribution of intensity indicate the incompatibility of the 4-fold crystallographic symmetry of the underlying metal crystal and the hexagonal symmetry of the perfect AAO structure. In case of the Al(110) substrate six broad maxima represent an intermediate degree of the in-plane orientational pore ordering.

In order to observe the influence of the crystallographic orientation on the longitudinal pore arrangement, a specially designed Al(100) single crystal with the vicinal edges tilted from the (100) plane by 5° was used. It was shown, that the grown direction of AAO channels is tailored by two competing factors: (i) migration of ions under external electric field, which push it along the normal to the Al surface; (ii) presence of stable crystal faces of (100) family, crossing of which by the pore is energetically unfavourable due to hampered diffusion of oxygen ions through dense atomic planes. Aforementioned factors lead to coexisting of two preferable pore grown directions in AAO with disorientation of about 0.3° . Moreover, pores growing in different directions during anodization retain hexagonal domains with various in-plane orientations [3].

Corresponding Author

E-mail: ilya.roslyakov@gmail.com.

Acknowledgment

This research was supported by Russian Foundation for Basic Research (Grants 16-38-00861 and 15-08-09012).

References

- (1) Napolskii K. S.; Roslyakov I. V.; Romanchuk A. Y.; Kapitanova O. O.; Mankevich A. S.; Lebedev V. A.; Eliseev A. A. Origin of long-range orientational pore ordering in anodic films on aluminium. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 11922–11926.
- (2) Roslyakov I. V.; Eliseev A. A.; Yakovenko E. V.; Zabelin A. V.; Napolskii K. S. Longitudinal pore alignment in anodic alumina films grown on polycrystalline metal substrates. *J. Appl. Cryst.* **2013**, 46, 1705–1710.
- (3) Roslyakov I. V.; Koshkodaev D. S.; Eliseev A. A.; Hermida-Merino D.; Petukhov A. V.; Napolskii K. S. Crystallography-induced correlations in pore ordering of anodic alumina films. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 19698–19704.

Рентгендиагностика структурного состояния материалов различного происхождения с особыми свойствами

Л.А.Алешина, Т.А.Екимова, О.В.Сидорова, А.В.Кадетова

*Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск,
пр. Ленина, 33, 185910*

Одной из актуальных проблем материаловедения является выяснение структурных особенностей и связанных с ними физических свойств как известных, так и впервые синтезированных материалов. Комплексные исследования с применением различных методик: рентгендифракционных методов, методов математического моделирования, спектроскопии комбинационного рассеяния света, оптической и сканирующей электронной микроскопии позволяют в полной мере описать структуру материалов, а также проследить влияние условий синтеза и модификации материалов на структурное состояние. Параллельное определение электрофизических характеристик позволяет связать структурные особенности со свойствами.

Объектами исследования являются: 1) технические целлюлозы в исходном и модифицированном состояниях и наноцеллюлозы на их основе; водорослевая клетчатка и целлюлозы, полученные из нее; тонкие пленки бактериальной целлюлозы; композиционные материалы на основе целлюлоз различного происхождения; 2) сложные оксиды: ниобат лития, легированный нефоторефрактивными примесями, ниобаты и танталаты лития и натрия и их твердые растворы; 3) оксиды металлов и полупроводников в аморфном и нанокристаллическом состояниях; 4) молекулярные комплексы гетероциклических соединений.

Определены характеристики надмолекулярной структуры широкого спектра технических целлюлоз, полученных из различных источников. Для модифицированных целлюлоз, находящихся в аморфном состоянии рассчитаны характеристики ближнего порядка: координационные числа, радиусы и размытия координационных сфер. Пространственное распределение атомов в области ближнего упорядочения построено методом молекулярной динамики.

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов исследована эволюция кристаллической структуры кристаллов ниобата лития при легировании их цинком в области концентраций, захватывающей

критическую. Установлено, что при легировании в ниобате лития возникают дефекты внедрения цинка в вакантные в конгруэнтном кристалле позиции лития. Кроме того, присутствуют антиструктурные дефекты: ниобий в позиции лития. В области критической концентрации наблюдается резкое уменьшение периода элементарной ячейки и флуктуации межатомных расстояний как в дефектной, так и в бездефектной областях.

Исследование влияния сверхбыстрой закалки расплава керамик $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ на их структурное состояние показало, что в отличие от стандартных методов синтеза сверхбыстрая закалка в области значений концентрации тантала ≥ 0.5 приводит к образованию однофазных материалов с орторомбической элементарной ячейкой. Все исследованные керамические образцы характеризуются наличием сложной текстуры и высокими значениями микроискажений.

Рентгенографические исследования аморфных оксидов, полученных анодным окислением, и нанокристаллических, полученных плазмохимическим синтезом и электронным испарением, позволили определить структурные характеристики и проанализировать различие в структурном состоянии аморфных и нанокристаллических объектов.

Методами порошковой дифрактометрии определены кристаллографические характеристики и атомно-молекулярная структура целого ряда гетероароматических соединений и их молекулярных комплексов с ионами различных металлов, в частности: нитроанилина, молекулярных комплексов N-оксидов хинолина и метилхинолина с ионами меди и цинка, N-оксида диметиламиностирил пиридина с динитратом уранила. В молекулярных комплексах N-оксидов хинолина и метилхинолина координационный многогранник иона меди представляет собой практически плоский квадрат, а для иона цинка - тетраэдр. Наличие метильной группы приводит к изменению ориентации лигандов относительно координационного многогранника металла по сравнению с таковым для молекулярных комплексов N-оксидов хинолина.

Автор для переписки

E-mail: dery77@mail.ru.

Благодарности

Работа выполнена в рамках Программы стратегического развития ПетрГУ на 2012 - 2016 годы.

Synchrotron XRD and NMR evidence of germanium distribution during silylation of BEC-type germanosilicate

Pavel Kots,¹ Vitaly Sushkevich,¹ Alexander Kurkin,¹ Andrew Fitch,² Vladimir Chernyshev,^{1,3} and Irina Ivanova¹

¹*Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, Russia*

²*European Synchrotron Radiation Facility, B. P. 220, 38043 Grenoble Cedex, France*

³*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, 31 Leninsky prospect, Moscow 119071, Russian Federation*

Germanosilicates is a class of molecular sieves with exceptional and promising properties, related with their extra-large pore size ($\geq 7\text{\AA}$) desirable in catalytic proceeding of bulky substrates. The distinguishing feature of these materials is coupled with structure directing role of germanium in zeolite and zeotype synthesis. In particular, germanium is a structure director for double-four membered rings (*d4r*) in zeolite framework. The presence of those cubic subunits in germanosilicate structures allows formation of highly porous materials, such as polymorph C of zeolite Beta – BEC. The main drawback of germanosilicates is related to pure hydrolytic stability of Ge-O bonds under action of acids, heat or even liquid water.

According to our recent results BEC could be stabilized by leaching of germanium accompanied with incorporation of silicone atoms in framework positions. Successful stabilization of BEC could be achieved via precise investigation of isomorphous substitution phenomenon, based on structural investigation of germanium distribution in *d4r* and other T-positions of the lattice. Synchrotron XRD is an excellent tool to study germanium distribution in zeolites, including migration of germanium during various treatments. Calcined BEC is an excellent model for investigation of different degermanation routs. Here we report for the first time the behavior of germanium upon silication of calcined BEC monitored by synchrotron XRD, ^{19}F NMR and SEM.

As-made BEC sample was calcined in air at 823K to eliminate organic cations from porous system. Then calcined BEC was treated with $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ in order to substitute part of germanium in framework. Table 1 summarizes synchrotron XRD data on germanium population in various T-positions.

Table 1. Synchrotron XRD data on germanium population in various T-positions

Sample	Si/Ge ratio by EDX	Si/Ge ratio in various T-positions		
		T1	T2	T3
As-made BEC	2.3	1.13	4.00	15.67
Silicated BEC at 343K	3.3	1.38	4.56	15.67
Silicated BEC at 373K	3.5	1.17	5.67	∞

Fluoride chemical shift is sensitive to local environment and in particular to germanium content in *d4r* units. It is shown ^{19}F MAS NMR spectra for silicated BEC samples. Signal at -16.8 ppm develops at higher treatment temperature due to creation of *d4r* units with 7 silicone atoms. SEM reveals that crystal morphology remains unchanged upon silication treatment at various temperatures.

Corresponding Author

E-mail: pavelkots@gmail.com.

Acknowledgment

The X-ray part of this research was supported by the Russian Ministry of Science and Education (grant No. RFMEFI61616X0069). We also thank ESRF for the access to ID22 station, experiment MA-3313. PAK, VLS, and III thank the Russian Science Foundation for the financial support (grant №14-23-00094). PAK acknowledges Haldor Topsoe for PhD fellowship.

Structural changes upon arsenic to antimony substitution in clathrate-like compound $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$

Igor Plokhikh, Dmitry Charkin, Ivan Ignatiev, and Andrei Shevelkov

Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, Russia

Intermetallic clathrates form a widely studied class of compounds with charmingly beautiful structures and useful thermoelectric properties. The structure of recently discovered compounds $\text{A}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$ ($\text{A} = \text{Sr}$ and Eu) [1] represents the main features of intermetallic clathrates. 6 out of 7 A atoms are located in voids with huge coordination number - 20, while the rest one is in the cubic site. Such structure complexity and high symmetry lead to the observation of only two above mentioned compounds. The fact that Eu-based phase represents quite an unusual ferromagnetic ordering below 17K has inspired us to investigate stability borders of this structure in more detail. Possibilities of substitution at the Cu sites were reported by us recently [2], while the current report is dedicated to As substitution by Sb and its effect on the structure and magnetic properties.

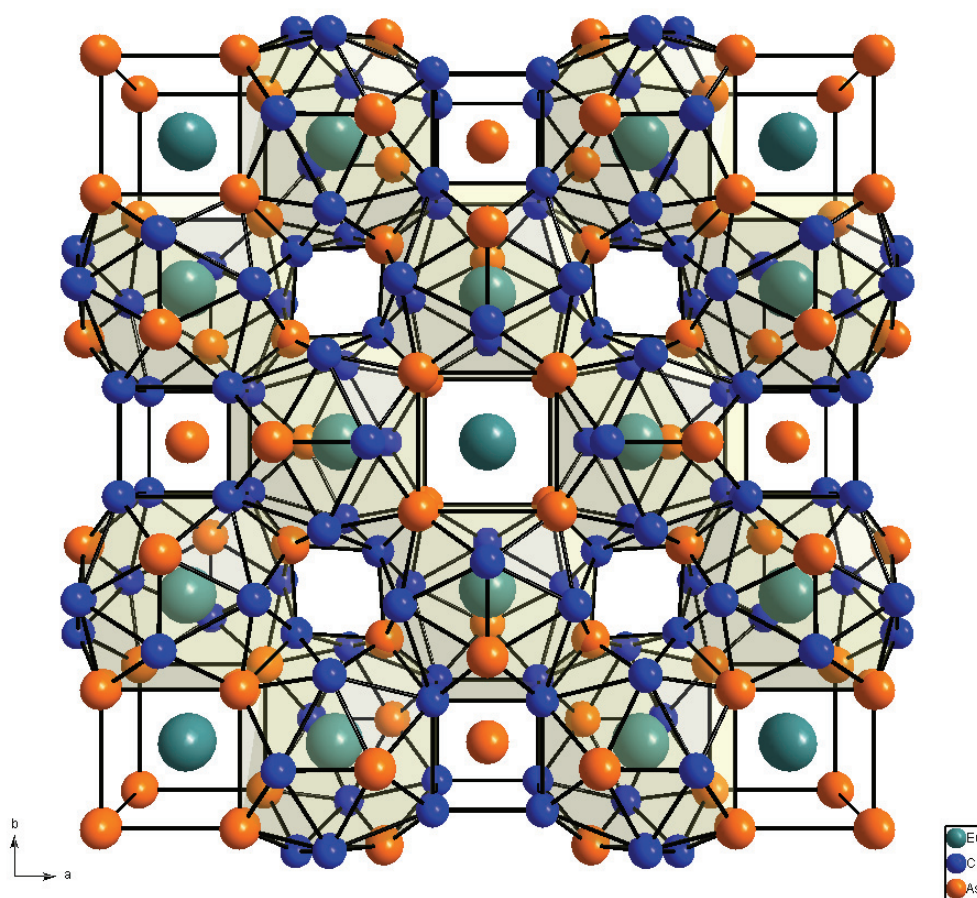


Figure 1. Projection of $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$ unit cell along 001 direction.

The border phases $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$ and $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{Sb}_{23-\delta}$, as well as intermediate solid solutions, were prepared *via* solid-state route from the elements at 700-800°C. With increasing x in $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23-x}\text{Sb}_x$, the cubic cell parameter increases almost linearly from 16.6707(2) Å for the arsenide to 17.4148(1) Å for the antimonide. Structures of several composition of the solid solutions, as well as of the new antimonide compound, were refined from powder XRD data.

Although the general motif of prototype is retained, some distortions, associated with (As/Sb) Cu_8 cubic position, are observed and increase with the antimony content. The Sb atom shifts from the center of the cube and occupancy of this position decreases down to *ca.* 40%. This leads to splitting of surrounding Cu site into two, Cu_1, Cu_2, with the last one occupied by *ca.* $\frac{1}{3}$. The off-centering and occupancy of Cu_2 increase almost linearly with x in the $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23-x}\text{Sb}_x$ solid solution. The largest cuboctahedral site is filled by antimony first; the others are filled afterwards statistically by As and Sb. The $\text{Sr}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23-x}\text{Sb}_x$ is restricted to $x \leq 3$.

When passing from $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$ to $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{Sb}_{23-\delta}$, the magnetic ordering temperature decreases first (due to geometrical reasons); the antimonide remains paramagnetic down to 2K. This is possibly due to disorder in the antimony sublattice.

Corresponding Author

E-mail: ig.plohih@yandex.ru.

Acknowledgment

This research was supported by the grant of the Russian Foundation for Basic Research under grant No. 16-03-00661.

References

- (1) Charkin D.; Demchyna R.; Prots Yu.; Borrmann H.; Burkhardt U.; Schwarz U.; Schnelle W.; Plokhikh I.; Kazakov S.; Abakumov A.; Batuk D.; Verchenko V.; Tsirlin A.; Curfs C.; Grin Yu.; Shevelkov A. Two new arsenides, $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$ and $\text{Sr}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$, with a new filled variety of the BaHg_{11} structure. *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 11173-11184.
- (2) Plokhikh I.; Charkin D.; Verchenko V.; Ignatyev I.; Kazakov S.; Sobolev A.; Presniakov I.; Tsirlin A.; Shevelkov A. *Materials* **2016**, 9, 587–599.

Crystallography in cultural heritage: synchrotron study of the Patriarch Nikon's sarcophagus in the New Jerusalem monastery

Dmitry Albov,¹ Ekaterina Ianovskaia,² Alexander Alekseev,³ and Yury Yashunsky⁴

¹*Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, Russia*

²*Russian Geographical Society, Novaya Ploshchad 10, bld. 2, 109012, Moscow, Russia*

³*Department of Geology, Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, Russia*

⁴*FGUNPP Aerogeology, ak. Volgina 8, bld. 2, 117485, Moscow Russia*

Nikon, the Patriarch of Moscow and all the Rus, was a legendary figure and a reformator who splitted the Russian Otrhodox Church. In 1656 he founded the Voskresensky (Resurrection) New Jerusalem monastery in the Moscow region, it was a grandiose project of Nikon. The New Jerusalem became the incarnation of his idea of the unity of the Orthodoxy over the world and the approval of the Russian state as its center. It was conceived as a spatial icon of the Holy Land. The ensemble of the monastery reproduces the Palestinian holy sites with the places of the Jesus life, making this place a revered shrine and a place of God's presence on Russian earth. The dominant of the monastery is the Resurrection (Voskresenskiy) Cathedral, which is the world's only full-scale copy of the Church of the Holy Sepulchre in Jerusalem. Nikon was buried in a sarcophagus in the New Jerusalem monastery.

In 2012 during the major restoration works and archaeological investigations the sarcophagus was revealed and opened [1]. It was made of alabaster which is quite uncommon rock in the Moscow region, so a question about the stone origin was raised. The first XRD study of this alabaster sample using a laboratory powder diffractometer showed it was 100% gypsum $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [2]. However it is obvious that the natural stone should contain impurities and such impurities may vary in different mining sites. Thus we decided to make a precision XRD measurement using the synchrotron beam ID22 in ESRF, Grenoble, France.

A multi-phase Rietveld analysis was carried out using JANA2006 [3]. The unit cell, background, profile parameters and atomic coordinates were refined for the main gypsum phase. However the XRD pattern still contained some unidentified peaks, which were isolated and indexed. Unit cell parameters of the

second phase unambiguously corresponded to the mineral celestine SrSO_4 . Due to the very small content of celestine it was included in the refinement with fixed atomic coordinates and isotropic thermal displacement parameters.

The authors will continue investigations hoping to locate possible natural sources of this stone sample. The most probable locations may be lower Permian evaporites of Arkhangelsk Region (Severnaya Dvina and Pinega rivers) or Nizhniy Novgorod Region (Pyana River), both places are related to the Nikon's life.

Corresponding Author

E-mail: dmitryalbov@gmail.com.

Acknowledgment

This research was supported by the grant of the Russian Ministry of Science and Education No. RFMEFI61616X0069.

References

- (1) Belyaev L. A., Kapitonova M. A. The patriarch's Nikon burial in the Resurrection New Jerusalem monastery: the investigations of 2012. *Russian Archaeology* **2013**, 4, 116-125.
- (2) Alekseev A. S., Zavjalov S. M. The alabastr sarcophagus of patriarch Nikon: the composition and the possible sources. *Russian Archaeology* **2013**, 4, 109-112.
- (3) V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus. Crystallographic Computing System JANA2006: General features. *Z. Kristallogr.* **2014**, 229(5), 345-352.

Анализ структурного состояния аморфных и аморфно-кристаллических высокодисперсных материалов по рентгенографическим данным

**Н.С.Скорикова, А.Д.Фофанов, Л.А.Алешина, Д.В.Логинов,
О.В.Сидорова**

ФГБОУ ВО Петрозаводский государственный университет, Физико-технический институт, Карелия, г. Петрозаводск, пр. Ленина, 33, 185910

В работе обобщен опыт рентгенографических исследований атомной структуры высокодисперсных материалов различного состава, дающих картину рассеяния с выраженной «рентгеноаморфной» компонентой (ксерогели на основе жидкого стекла (ЖС); механоактивированные Ca-Si-содержащие минералы; целлюлозы; углеродные наноматериалы и др.).

Стоит отметить, что для получения более полной информации рентгенографирование желательно проводить в максимально большом угловом интервале и в геометриях на отражение и прохождение с целью выявления анизотропии в картине рассеяния, как в случае, к примеру, с исходной $I\beta$ и мерсеризованной II древесными целлюлозами [1]. Исследование ксерогелей на основе ЖС, модифицированных солями металлов показало, что использование различного типа излучения также увеличивает информативность дифракционного эксперимента: интенсивное рассеяние в области малых углов, наблюдаемое при проведении эксперимента с использованием излучения MoK_{α} выявляется как дополнительный диффузный максимум на излучении CuK_{α} [2].

Применяемый авторами подход основан на использовании метода Уоррена-Финбака для анализа характеристик ближнего порядка (радиусы координационных сфер, их дисперсии и координационные числа), рассчитанных из экспериментальных зависимостей интенсивности рассеяния $I(S)$. В работе приводятся особенности применения указанного метода для случая сложных систем (большое число компонент, структурные и концентрационные неоднородности). Для объектов такого рода полученные характеристики ближнего порядка являются усредненными по облучаемому объему. Их анализ может дать информацию об отклонении от однородного состояния. Например, если размытия σ_i не увеличиваются с ростом радиусов координационных сфер r_i , это означает, что характер расположения атомов в исследуемых объектах отличается от такового в жидкой фазе. Анализ всей совокупности характеристик ближнего порядка позволяет выявить

наличие (или отсутствие) структурных неоднородностей. В случае с модифицированными ксерогелями на основе ЖС существование неоднородностей было подтверждено методами компьютерного моделирования и сканирующей электронной микроскопии [2,3].

Отклонения значений координационных чисел (в меньшую сторону) могут свидетельствовать о большой доле поверхностных атомов, имеющих место быть в полостях или на поверхности ультрадисперсных частиц. Этим можно объяснить уменьшение числа кислородных соседей у атомов металлов, наблюдаемое в результате механоактивации Ca-Si-содержащих минералов [4].

В работе подчеркивается, что для корректной интерпретации результатов эксперимента необходимо учитывать стерические соотношения, т.е. результат должен быть кристаллохимически оправдан. Таким образом, метод Уоррена-Финбака может применяться для любых систем, однако с увеличением числа компонент, а также при наличии в структуре неоднородностей различного характера, его информативность снижается. Данный недостаток с успехом можно компенсировать дополнительными методами, например, такими как компьютерное моделирование, МУРР, электронная микроскопия и другими.

Автор для переписки

E-mail: nielev@petrsu.ru.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-32-00137 мол_а.

Литература

- (1) Алешина Л.А. Рентгенография целлюлоз. В сб.: *Структура и физ.-хим. свойства целлюлоз и нанокомпозитов на их основе*. **2016**, 14–19.
- (2) Скорикова Н.С. Рентгенографическое исследование высокодисперсных модифицированных кремнеземных порошков, синтезированных на основе жидкого стекла. *Автореф. канд. дис. Петрозаводск*, **2015**, 24 с.
- (3) Kudina E. F., Barkanov E., Vinidiktova N. S. Use of nano-structured modifiers to improve the operational characteristics of pipelines' protective coatings. *Glass Physics and Chemistry* **2016**, 42(5), 512–517.
- (4) Сидорова О.В. Структурное состояние Ca-Si содержащих минералов, механоактивированных на воздухе и в атмосфере CO₂. *Автореф. канд. дис. Петрозаводск*, **2015**, 24 с.

Сорбционные свойства оксида графита (ОГ) и мембраны из оксида графита (ОГм) в системе ОГ/ОГм – вода/метанол/ацетонитрил

Е.А.Шиляева, Д.А.Аствацатуров, Ю.Л.Словохотов, Е.А.Еремина, М.В.Коробов

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, 119991

Оксид графита и мембрана на основе оксида графита обладают рядом уникальных свойств. Например, оксид графита является прекурсором получения графена. Однако графен, полученный таким образом, имеет множество дефектов, что плохо сказывается на функциональных свойствах графена. Недавно был предложен способ синтеза оксида графита [1], направленный на уменьшение появления дефектов в процессе синтеза. Исследование свойств оксид графита, полученного именно таким способом, и стало одной из целей представленной работы. Мембрана из оксида графита не пропускает некоторые газы, такие как гелий, оксид углерода при отсутствии воды в межплоскостном пространстве мембраны. Однако, начинает пропускать газы при смачивании мембраны. Поэтому исследование сорбционных свойств мембраны из оксида графита также стало целью настоящей работы.

В результате работы был синтезирован оксид графита - I-GO (метод Тура) и мембрана из оксида графита - I-GOm (метод фильтрации). Методом РФА были получены дифрактограммы сухих I-GO и I-GOm, а также насыщенных водой, ацетонитрилом и метанолом. Результаты РФА (оценка межплоскостных расстояний) были сопоставлены с данными по сорбции растворителей оксидом графита, полученными изопиестическим методом.

Из дифрактограмм сухих образцов можно сделать вывод о большей кристалличности мембраны по сравнению с порошком оксида графита. Для образцов, насыщенных растворителями, приведен условный параметр – количество слоев растворителя, сорбированного оксидом графита в межплоскостное пространство с учетом результатов изопиестического эксперимента. С помощью изопиестического эксперимента показана одинаковая сорбционная способность оксида графита, синтезированного по методу Тура, и оксида графита, синтезированного по методу Хаммерса.

Автор для переписки

E-mail: liza.shilyaeva@yandex.ru.

Литература

(1) Nair R., et al. Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes. *Science* **2012**, 335, 442-444.

Новое тройное соединение τ в системе Au-In-Pd: кристаллическая структура и распределение атомов

Е.А.Пташкина, Е.Г.Кабанова

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, 119991

Сплавы на основе палладия находят широкое применение в стоматологии, поскольку нетоксичны, обладают высокой коррозионной стойкостью и дешевле сплавов на основе золота. Палладиевые сплавы часто легируют индием, для улучшения механических характеристик, понижения температуры плавления. Кроме того индий придает сплавам палладия желтый цвет, напоминающий цвет золота. Однако, фазовые равновесия в тройной системе Au–In–Pd до сих пор не изучались.

При исследовании тройной системы Au-In-Pd при 800°C с помощью микрорентгеноспектрального и рентгенофазового методов анализа, на при содержании индия от 22 до 25 ат.% было обнаружено новое тройное соединение, обладающее широкой областью гомогенности (рис.1). По порошковой дифрактограмме удалось установить, что это фаза имеет кубическую симметрию с параметрами ячейки примерно 4,04 Å.

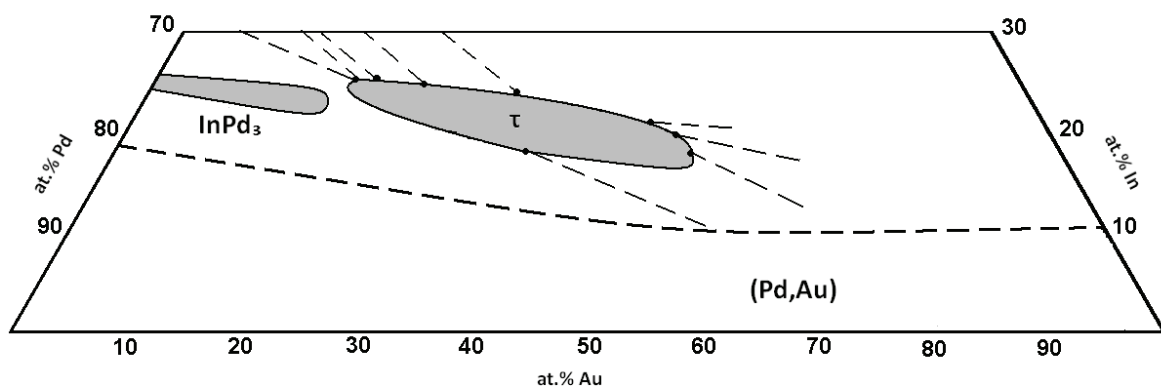


Рисунок 1. Область гомогенности фазы τ .

Для уточнения кристаллической структуры τ -фазы были отобраны монокристаллы из 3 образцов с различным содержанием золота. Параметры ячейки фазы определялись на дифрактометре Stoe Stadi Vari с координатным полупроводниковым детектором Pilatus 100K и микрофокусной медной трубкой (CuK α λ =1,54056). Использование трубки с высокой удельной интенсивностью первичного пучка позволило достоверно установить наличие рефлексов с индексами (001), (011), (012), (003), что позволило предположить, что τ -фаза структура имеет

пространственную группу симметрии $Pm\bar{3}(-)m$ относится к структурному типу Cu_3Au .

Данные по интенсивностям рефлексов были получены с использованием дифрактометра Nonius CAD-4 с графитовым монохроматором и точечным сцинтилляционным детектором, монохроматизированное излучение ($AgK\alpha$ или $MoK\alpha$). Поправка на поглощение вводилась после ψ -сканирования. Обработка экспериментальных данных выполнялось с использованием программного обеспечения WinGX, а уточнение структуры с помощью процедуры SHELX. Результаты уточнения представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты уточнения кристаллических структур монокристаллов по рентгенодифракционным данным

№ образца	1	2	3
состав	$Au_{30.8}In_{23.3}Pd_{45.9}$	$Au_{37.3}In_{22.2}Pd_{40.5}$	$Au_{44.2}In_{21.5}Pd_{34.3}$
Параметр ячейки a , Å	4.0340(6)	4.0408(10)	4.0538(10)
$R [I > 2\sigma(I)] / R_{all}$	0.0272 / 0.0275	0.0231 / 0.0335	0.0271 / 0.0421
$wR(F^2)_{all} / GoF$	0.0847 / 1.199	0.0666 / 1.029	0.0703 / 1.136
Заселенность позиции $1a$	Au: 0.006(10) Pd: 0.994(10)	Au: 0.118(5) Pd: 0.882(5)	Au: 0.160(8) Pd: 0.840(8)
Заселенность позиции $3c$	Au: 0.408(4) In: 0.311 Pd: 0.281(4)	Au: 0.458(2) In: 0.296 Pd: 0.246(2)	Au: 0.536(3) In: 0.287 Pd: 0.177(3)

Согласно результатам рентгеноструктурного исследования, позицию $1a$ в кристаллической структуре Cu_3Au , занимают не атомы индия, как следовало ожидать, исходя из состава фазы, а атомы палладия. Атомы индия статистически заселяют позицию $3c$ вместе с палладием и золотом.

Автор для переписки

E-mail: EvgeniyaPtashkina@gmail.com.

Новые циклопентанпроизводные комплексов Pd(II) и Ni(II) с β -замещенными порфиринами

Д.Р.Эрзина,^{1,2} И.А.Замилацков,^{1,2} Г.В.Пономарев,³ Н.М.Курочкина,¹
Е.В.Малина,² В.В.Чернышев,^{1,4} В.А.Тафеенко⁴

¹*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Ленинский проспект, дом 31, корп. 4, 119071*

²*Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий, Москва, Проспект Вернадского, дом 86, 119571*

³*Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича, Москва, ул. Погодинская, дом 10, строение 8, 119121*

⁴*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, 119991*

Фотодинамическая терапия (ФДТ) рака – это один из самых перспективных и эффективных подходов к лечению не только злокачественных новообразований, но и различных кожных заболеваний. В качестве ФС часто выбирают производные тетрапиррольных соединений [1,2], благодаря их уникальным фотофизическим свойствам. Поэтому поиск новых возможностей для селективной модификации порфириновых макроциклов с целью создания новых высокоэффективных препаратов для ФДТ представляет особый интерес [3,4].

Путем взаимодействия так называемого “фосфорного комплекса”, получаемого *in situ* в реакции Вильсмейера-Хаака с бензиламином и метиламином, были синтезированы азометиновые производные комплексов Ni(II) и Pd(II) с октаэтилпорфирином (ОЭП) и тетраэтиловым эфиром копропорфирина I (КП). Было показано, что в случае формилирования комплексов Ni(II) и Pd(II) с ОЭП образуется значительное количество порфиринов 7 и 8.

Была проведена реакция термоллиза полученных соединений в вакууме ($3 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст.) при температурах 230-250 °С. Было установлено, что при термоллизе азометиновых производных комплексов Ni(II) и Pd(II) с ОЭП, образуются циклопентанпорфирины 9-10. В случае реакции азометиновых производных комплексов Ni(II) и Pd(II) с КП образуются смесь соединений 17-18 и 19-21.

Строение всех полученных соединений установлено с помощью методов ЯМР спектроскопии 1D и 2D, NOESY, электронной спектроскопии, а также масс-спектрометрии (рисунок 1).

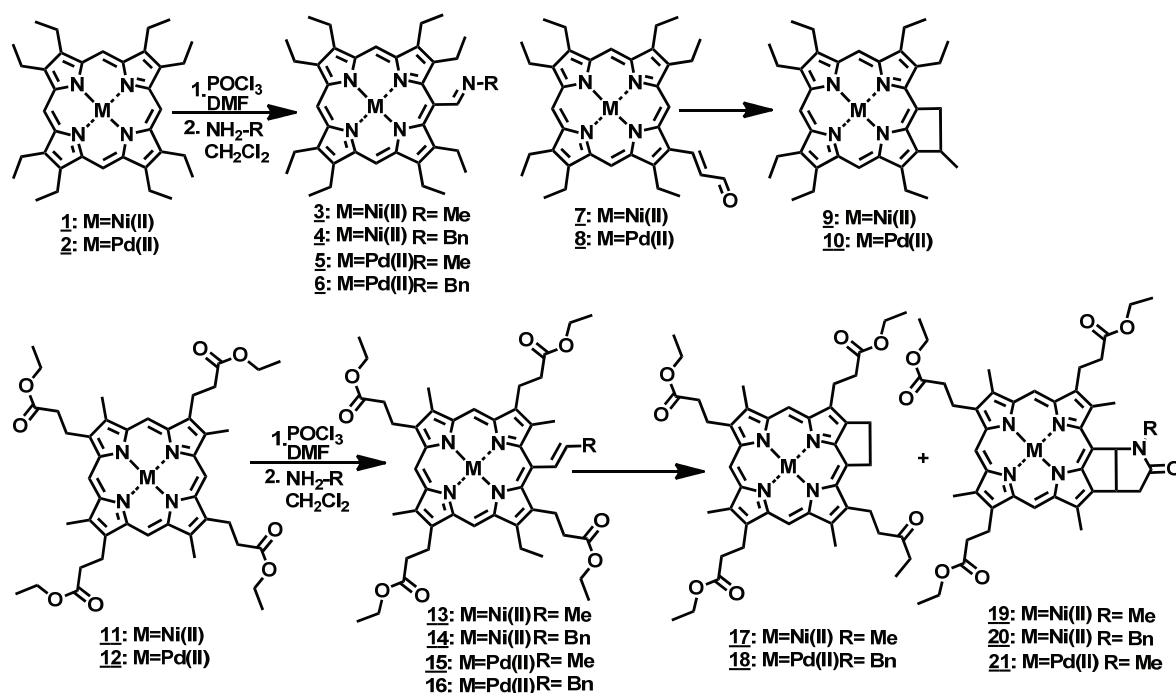
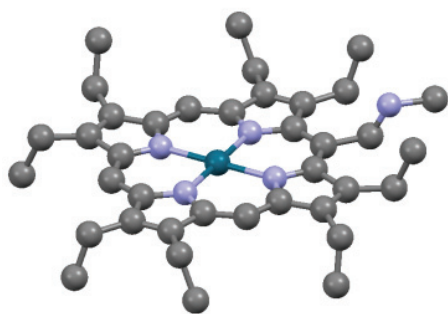
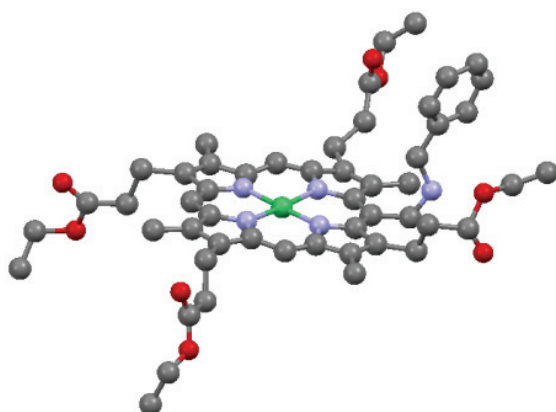


Рисунок 1. Схема синтеза азометиновых производных комплексов Ni(II) и Pd(II) с октаэтилпорфирином и тетраэтиловым эфиром копропорфина I.

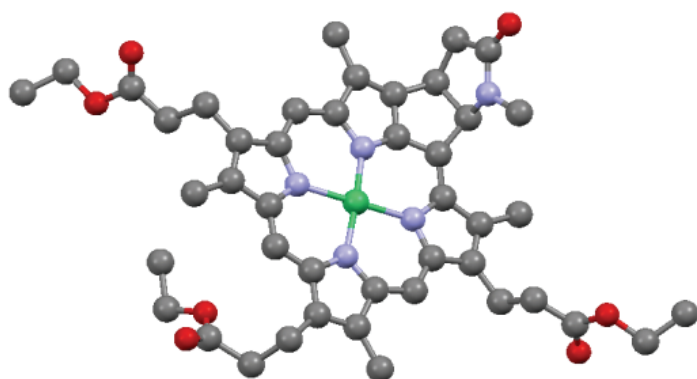
Методом рентгеноструктурного анализа было изучено строение соединений **3**, **16** и **19**. Структура соединения **3** представляет собой комплекс Pd(II) с плоским порфириновым ядром. Двойная C=N связь имеет *E*-конфигурацию и ортогональна π -системе порфиринового ядра, что исключает π -сопряжение между ними. В кристалле катион палладия занимает центр псевдосимметрии, как следствие разупорядочения метильных групп в азометиновом фрагменте в двух симметричных взаимопроникающих положениях. Структура соединения **16** представляет собой комплекс Ni(II), в котором имеется плоское порфириновое ядро с ортогональной несопряженной двойной C=N связью, которая имеет *Z*-конфигурацию, при этом бензильные фрагменты расположены к плоскости порфиринового ядра под углом 90°. Структура соединения **19** представляет собой комплекс Ni(II), в котором имеется плоское порфириновое ядро, а аннелированный лактамный фрагмент располагается под углом в 90° к плоскости порфиринового ядра (рисунок 2).



(a)



(b)



(c)

Рисунок 2. Фрагмент кристаллической решетки: а - соединения **3**,
b – соединения **16**, c – соединения **19**.

Автор для переписки

E-mail: ch3coooh@yandex.ru.

Благодарности

Данная работа поддержана Министерством образования и науки РФ (грант № RFMEFI61616X0069). Авторы признательны ESRF за обеспечение доступа к синхротронной станции ID22, эксперимент МА-3313.

Литература

- (1) Dolphin, D. Porphyrin-based photosensitizers for use in photodynamic therapy. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4151-4202.

- (2) Ethirajan M.; Chen Y.; Joshi P.; Pandey R. The role of porphyrin chemistry in tumor imaging and photodynamic therapy. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 340-362.

- (3) Liu F.; Ni A.; Lim Y.; Mohanram H.; Bhattacharjya S.; Xing B. Lipopolysaccharide neutralizing peptide–porphyrin conjugates for effective photoinactivation and intracellular imaging of gram negative bacteria strains. *Bioconjugate Chem.* **2012**, *23*, 1639–1647.

- (4) Zheng X.; Pandey R.; Porphyrin-carbohydrate conjugates: impact of carbohydrate moieties in photodynamic therapy (PDT). *Anticancer Agents Med. Chem.* **2008**, *8*(3), 241-268.

Стендовые доклады

Revision of FCC Phase Region in Cu-Pd-Sn Ternary System

Maria Kareva, Elizaveta Kabanova, Galina Zhmurko, and Viktor Kuznetsov

Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, Russia

Cu-Pd-Sn ternary system is one of basic systems for creation of noble dental alloys and corresponding solders. For dental application FCC solid solution (α), based on Pd and Cu, is used. Intermetallic phases, which are in equilibrium with α , can be present in such the alloys as dispersion strengthening additions.

Recently the Cu-Pd-Sn ternary was thoroughly investigated at 500 and 800 °C up to 50 at.% Sn by the present authors in (1, 2); the focus was done on phase equilibria between α solid solution and intermetallic phases. Nevertheless, there is still some uncertainty in this region. So, several α -containing Cu-Pd-Sn samples were additionally investigated at 500 and 800 °C by XRD ($\text{CuK}\alpha$), SEM and EPMA.

At 500 °C the most unclear region was an equilibrium between α and CuPd phase of. Additional investigation of Pd67Cu15Sn18 alloy revealed that α phase region is divided into two parts by three-phase equilibrium $\alpha + \tau_1 + \text{CuPd}$ (Fig. 1). Parameters of the phases are as follows: $a=3.8506(14)$ Å (α); $a=2.8770(7)$ Å, $c=3.6862(24)$ Å (τ_1); $a=3.0099(12)$ Å (CuPd). Compositions of α and CuPd were rather difficult to determine, because of very small grain size. The $\alpha + \text{CuPd}$ triangle side was drawn with regard to investigation results of Pd45Cu52Sn3 alloy (1), which belong to the corresponding two phase region.

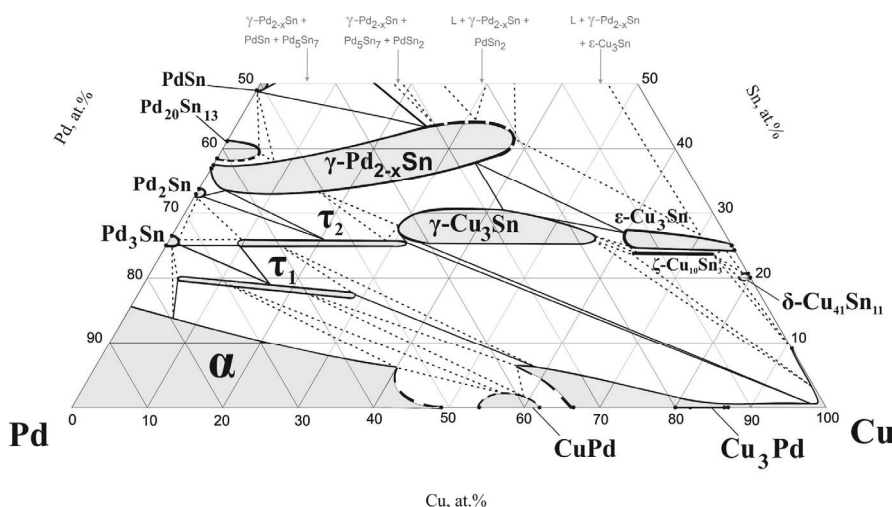


Figure 1. Isothermal section of Cu-Pd-Sn system at 500 °C.

Position of $\alpha + \tau_1 + \tau_2$ triangle at 500 °C was refined upon investigation of Pd50Cu33Sn17 sample. Its XRD revealed three phases: α ($a=3.67318(16)$ Å); τ_1 ($a=2.8726(2)$ Å, $c=3.5339(11)$ Å) and τ_2 ($a=9.035(16)$ Å, $b=5.9314(4)$ Å, $c=4.5350(2)$ Å). EPMA allowed to determine the compositions of α and τ_1 as follows: Pd35.4Cu58.3Sn6.3 (α); Pd53.4Cu29.4Sn17.2 (τ_1) (Fig. 1). The amount of τ_2 was too small to determine its composition.

At 800 °C phase equilibria with the participation of α solid solution were reliably stated in (1), but the position of $\alpha + \tau_2 + \gamma\text{-Cu}_3\text{Sn}$ triangle was not definitely determined. XRD investigation of Pd40Cu40Sn20 sample revealed that it belongs to this three-phase region. Cell parameters are: $a=3.6422(3)$ Å (α); $a=9.041(2)$ Å, $b=5.9176(15)$ Å, $c=4.529(7)$ Å (τ_2); $a=6.1977(21)$ Å ($\gamma\text{-Cu}_3\text{Sn}$). EPMA allowed to find compositions of two phases: Pd7.3Cu89.1Sn3.6 (α) and Pd37.3Cu38.4Sn24.3 ($\gamma\text{-Cu}_3\text{Sn}$). As for τ_2 , its composition was apparently very close to that of $\gamma\text{-Cu}_3\text{Sn}$ (the difference didn't exceed 2 at.% Cu). XRD showed rather small content of τ_2 phase in comparison to the rest two phases, so the composition Pd37.3Cu38.4Sn24.3 was assigned to $\gamma\text{-Cu}_3\text{Sn}$, but not to τ_2 .

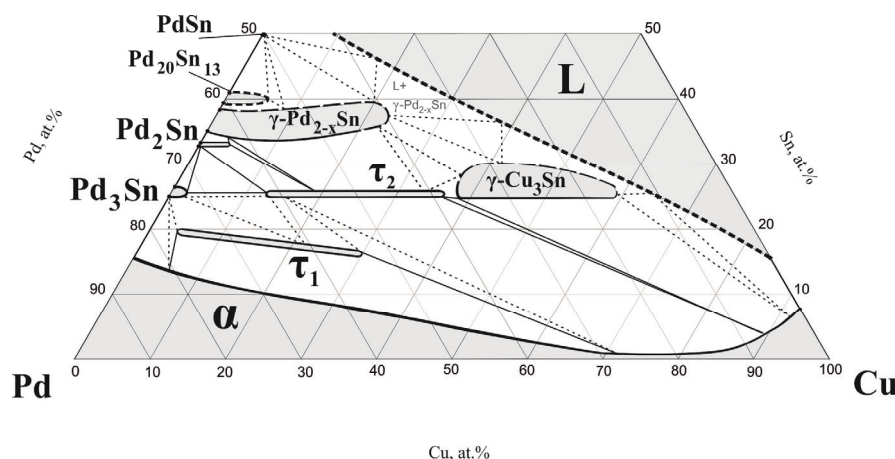


Figure 2. Isothermal section of Cu-Pd-Sn system at 800 °C.

Corresponding Author

E-mail: mariakareva@gmail.com

References

- (1) Kareva M.; Kabanova E.; Kalmykov K.; Zhmurko G.; Kuznetsov V. Isothermal Sections of Pd-Cu-Sn System at 500 and 800 °C. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. **2014**, 35(4), 413-420.
- (2) Kareva M.; Kabanova E.; Zhmurko G.; Kuznetsov V.; Yatsenko A. Phases of NiAs family in Cu-Pd-Sn and Au-Pd-Sn systems. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. **2012**, 57(4), 502-507.

Новый механизм саморганизации формирования нанотрубок из оксида титана

Д.Ю.Культин,¹ О.К.Лебедева,¹ Н.В.Роот,¹ И.К.Кудрявцев,¹
А.С.Орехов,² Л.М.Кустов¹

¹*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, 119991*

²*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Ленинский проспект, 59, 119333, Москва*

Авторами были предложены варианты механизмов самоорганизации роста нанотрубок из аморфного оксида титана (TiO_2). Ранее было установлено, что на поверхности титанового электрода при анодном воздействии могут образовываться наноструктуры типа наноячеек и связанных с ними нанотрубок [1,2]. Были получены нанотрубки оксида титана в условиях анодирования титановой фольги в ионной жидкости BMIM-NTf₂ с добавками пропиленгликоля (объемное отношение 1:1) при постоянном токе. На поверхности титанового электрода после анодирования видны участки, на которых имеются только гексагонально упорядоченные структуры, и участки с выросшими нанотрубками. Авторы полагают, что гексагонально упорядоченные ячейки служат прекурсорами (матрицами) для дальнейшего роста нанотрубок. Дифракционный анализ показал, что трубки имеют аморфную кристаллическую структуру. На дифракциях, полученных от больших областей, наблюдаются слабые рефлексы от наночастиц платины, что наглядно подтверждается приведенной рядом дифракцией от защитного слоя платины, нанесенной специально на ПЭМ образец.

Предпочтительный механизм доказан при помощи РЭМ, ПЭМ, дифракционных методов анализа и включает пять основных стадий. На первой из них происходит образование на поверхности титанового электрода самоорганизующихся наноячеек [1]. На последней стадии происходит отрыв выросшей нанотрубки от матрицы-наноячейки, который идёт по слою аморфного оксида титана (IV) (рисунок 1). Самоорганизация слоя нанотрубок происходит за счет первично возникших (на первой стадии) самоорганизованных гексагональных ячеек-матриц, которые и определяют основные параметры (толщину и др.) будущих нанотрубок. В этом принципиальная разница между механизмами, имеющимися в большом количестве тематической литературы, в которых, как правило, причина самоорганизации не указывается, а начальная стадия синтеза трубок заключается в

образовании пор в уже сформированном слое оксида металла. Авторы считают, что такая последовательность: образование наноячеек, а потом рост оксидных нанотрубок — может быть расширена и на другие металлы. Очень важный аспект, в работе использовалась ионная жидкость, а это новый класс электролитов-растворителей, значительно расширяющий возможности электрохимического эксперимента.

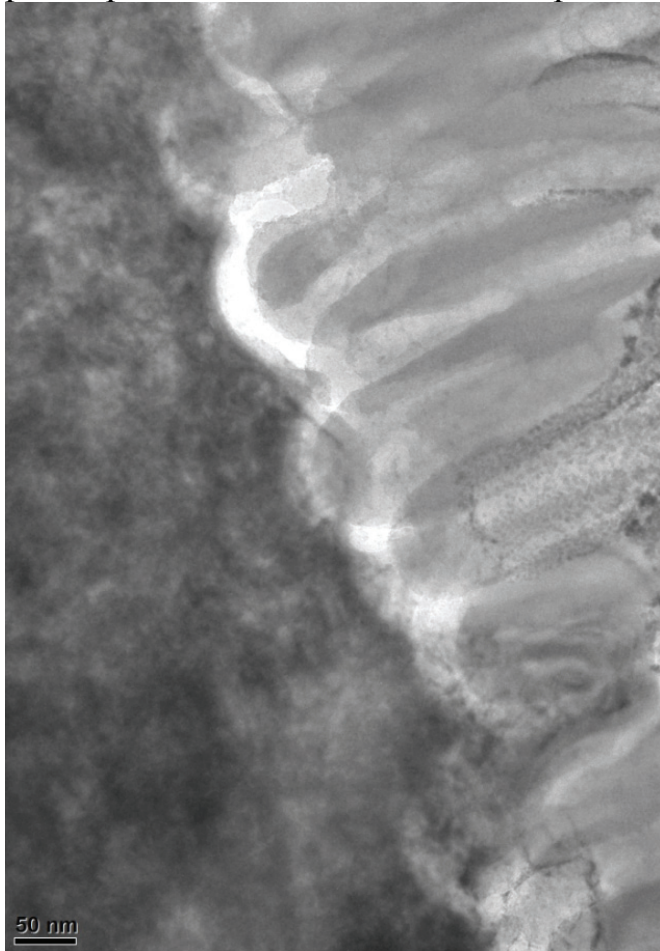


Рисунок 1. ПЭМ-изображения поперечного сечения нанотрубок TiO_2 . Хорошо видно профили матриц-наноячеек из которых происходит рост нанотрубок. Для некоторых выросших нанотрубок виден разрыв с наноячейкой. На снимке проиллюстрирована последняя (пятая) стадия предложенного механизма саморганизации роста нанотрубок из оксида титана.

Автор для переписки

E-mail: dkultin@general.chem.msu.ru.

Благодарности

Исследование было выполнено при поддержке Минобрнауки России (проект № RFMEFI61614X0012).

Литература

(1) Lebedeva O.; Kudryavtsev I.; Kultin D.; Jungurova G.; Kalmikov K.; Kustov L. Self-Organized Hexagonal Nanostructures on Nickel and Steel Formed by Anodization in 1-Butyl-3-methylimidazolium bis(triflate)imide. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118(36), 21293-21298.

(2) Lebedeva O.; Kultin D.; Kudryavtsev I.; Root N.; Kustov L. The Role of Initial Hexagonal Self-Ordering in Anodic Nanotube Growth in Ionic Liquid. *Electrochem. Commun.* **2017**, 75, 78-81.

Фазы Co_3Me в трехкомпонентных системах кобальта с тугоплавкими металлами V и VI групп: синтез и кристаллическая структура

Р.Х.Шаипов, Э.Ю.Керимов, Е.М.Слюсаренко

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3,
119991*

Одним из подходов получения дисперсионно-упрочненных кобальтовых сплавов является использование в качестве упрочняющей фазы интерметаллического соединения, находящегося в равновесии с твердым раствором на основе кобальта. Известно, что в никелевых суперсплавах ГЦК твердый никелевый раствор упрочняется дисперсными частицами фазы Ni_3Me , где $\text{Me} = \text{Al}, \text{Nb}, \text{Ta}$. Фаза Ni_3Al имеет кубическую решетку (структурный тип Cu_3Au), а фазы Ni_3Nb и Ni_3Ta имеют объемно-центрированную тетрагональную решетку (структурный тип Al_3Ti). В двухкомпонентных системах кобальта с тугоплавкими металлами V и VI групп, фазы с указанными выше структурными типами отсутствуют. Однако, в ряде трехкомпонентных систем кобальта с тугоплавкими металлами V и VI групп возможно образование тройных фаз состава $\text{Co}_3(\text{Me}_1, \text{Me}_2)$, находящихся в равновесии с кобальтовым твердым раствором при температурах эксплуатации кобальтовых сплавов. В связи с этим целью настоящей работы является поиск тройных фаз $\text{Co}_3(\text{Me}_1, \text{Me}_2)$, представляющих интерес как возможных кандидатов на роль упрочняющей фазы, а также синтез этих фаз и определение их кристаллической структуры.

Для выполнения поставленной цели были синтезированы по пять сплавов по изоконцентрате 74 ат. % Co в трехкомпонентных системах Co-Nb-W, Co-Ta-Mo, Co-Ta-W и Co-Mo-W. Для приготовления сплавов использовали Co (99,99 мас. %), Nb и Ta (99,8 мас. %), Mo и W (99,95 мас. %). Сплавы готовили в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере аргона с многократным переплавом. Сплавы термообработывали в печах электросопротивления в вакуумированных кварцевых ампулах в течение 1000 часов при 1375 K. После отжига сплавы закаливали в воде. Сплавы исследовали методами растровой электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа на приборе «LEO EVO 50 XVP» (Carl Zeiss), оснащенном энергодисперсионным анализатором «Inca Energy 450» (Oxford Instruments). Рентгенофазовый анализ проводили методом порошка на автодифрактометре STOE STADI-P в геометрии на пропускание, а также

на дифрактометре «ДРОН-4» с использованием $\text{CuK}\alpha_1$ -излучения. Для проведения рентгенофазового анализа образцы сплавов натирали алмазным напильником, а затем измельчали в агатовой ступке до состояния мелкодисперсного порошка. Далее порошок, запаянный в вакуумированную кварцевую ампулу, выдерживался в печах электросопротивления при 873 К в течение 1 часа. Для идентификации фаз и расчета параметров решетки использовали программное обеспечение STOE WinXPOW и FullProf.

В результате проведенных исследований обнаружено образование тройных фаз при 1375 К в трех трехкомпонентных системах Co-Nb-W, Co-Ta-Mo и Co-Ta-W. Установлено, что фаза состава $\text{Co}_{74,0}\text{Nb}_{21,0}\text{W}_{5,0}$ (в ат. %) имеет структурный тип Mg_3Cd с параметрами решетки $a = 0,51188(2)$ нм, $c = 0,41239(1)$ нм (Рис. 1, а); фаза состава $\text{Co}_{74,0}\text{Ta}_{10,0}\text{Mo}_{16,0}$ (в ат. %) имеет структурный тип Mg_3Cd с параметрами решетки $a = 0,5112(3)$ нм, $c = 0,4129(3)$ нм (Рис. 1, б); фаза состава $\text{Co}_{74,0}\text{Ta}_{18,0}\text{W}_{8,0}$ (в ат. %) имеет структурный тип BaPb_3 с параметрами решетки $a = 0,5146(1)$ нм, $c = 1,8861(3)$ нм (Рис. 1, в). В кобальтовом углу трехкомпонентной системы Co-Mo-W при 1375 К тройных фаз не обнаружено (рисунок 1).

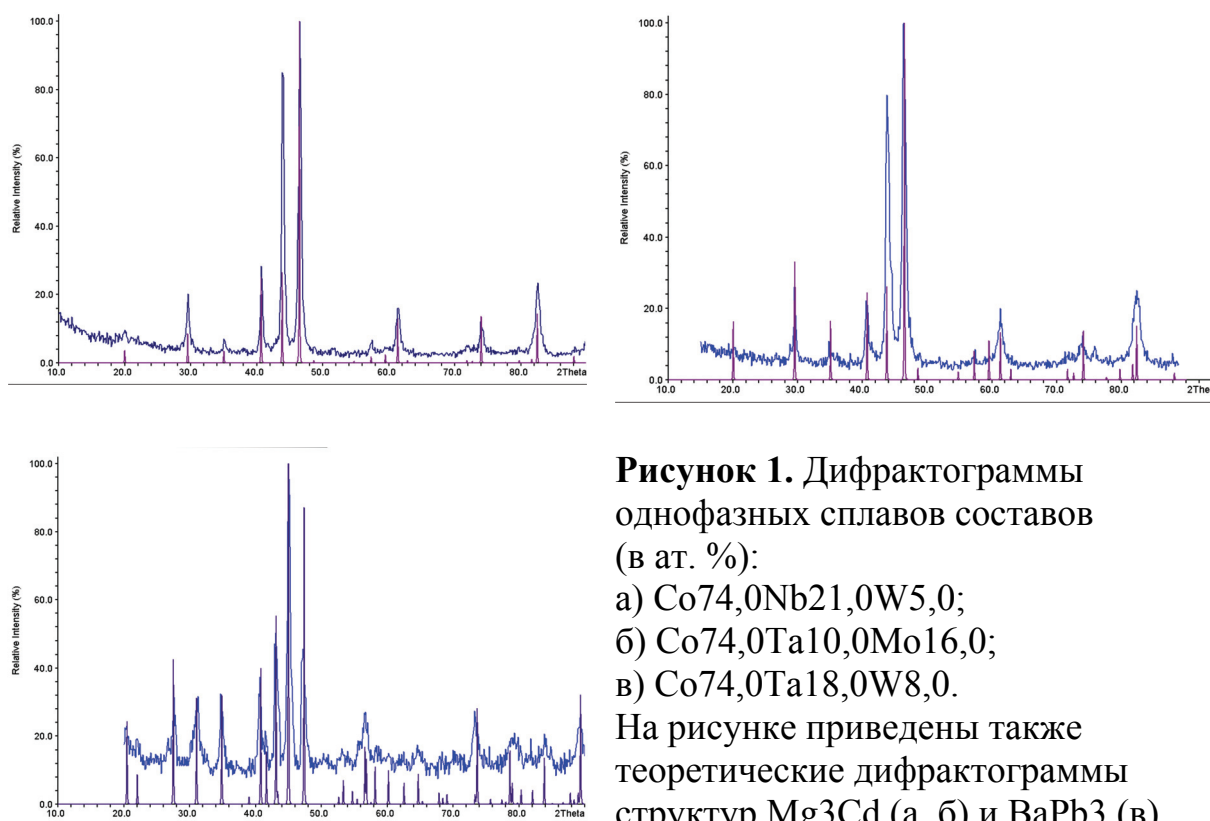


Рисунок 1. Диффрактограммы однофазных сплавов составов (в ат. %):

а) $\text{Co}_{74,0}\text{Nb}_{21,0}\text{W}_{5,0}$;

б) $\text{Co}_{74,0}\text{Ta}_{10,0}\text{Mo}_{16,0}$;

в) $\text{Co}_{74,0}\text{Ta}_{18,0}\text{W}_{8,0}$.

На рисунке приведены также теоретические диффрактограммы структур Mg_3Cd (а, б) и BaPb_3 (в).

Автор для переписки

E-mail: shaipov-ramil@mail.ru.

Структурное и термогравиметрическое исследование комплексов рутения(II) с тетраэтиловым эфиром копропорфирина I

**С.В.Андреев,^{1,2} С.А.Зверев,^{1,3} И.А.Замилацков,^{1,3} Н.М.Курочкина,¹
И.Н.Сенчихин,¹ Г.В.Пономарев,⁴ В.В.Чернышев^{1,5}**

¹Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Ленинский проспект, дом 31, корп. 4, 119071

²Научно-исследовательский институт дезинфектологии Роспотребнадзора, Москва, Научный проезд, дом 18, 117246

³Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий, Москва, Проспект Вернадского, дом 86, 119571

⁴Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича, Москва, ул. Погодинская, дом 10, строение 8, 119121

⁵Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, 119991

Металлопорфирины играют важнейшую роль в живых организмах, являясь ключевыми фрагментами ферментов, гемоглобина, фотосинтетического центра [1]. Рутениевые комплексы порфиринов также перспективны в области фотодинамической терапии, фотоэлектрохимического преобразования, катализа и фотокатализа, и при моделировании природных систем [2,3]. Отличительной особенностью рутениевых комплексов порфиринов является их способность образовывать прочные аксиальные координационные связи, с помощью которых возможно построение супрамолекулярных ансамблей [4].

В данной работе было проведено исследование взаимодействия тетраэтилового эфира копропорфирина I (КПИ) с додекакарбонилом рутения в толуоле. Обнаружено образование двух различных продуктов - комплексов рутения с КПИ **2** и **3** (схема 1), которые изучены методами масс-спектрометрии, ЭСП, ЯМР, РФА и ТГА.

Методом порошкового рентгеноструктурного анализа было изучено строение комплекса (**2**), который представляет собой монокарбонильный комплекс порфирина рутения, существующий в виде координационного полимера, образованного за счет межмолекулярной аксиальной связи атомов кислорода карбоэтоксильной группы и рутения. Структура второго полученного соединения (**3**) предположена в виде соответствующего мономера монокарбонильного комплекса порфирина рутения.

Установлено, что полимерный комплекс **2** трансформируется в мономерный комплекс **3** при нагревании в пиридине.

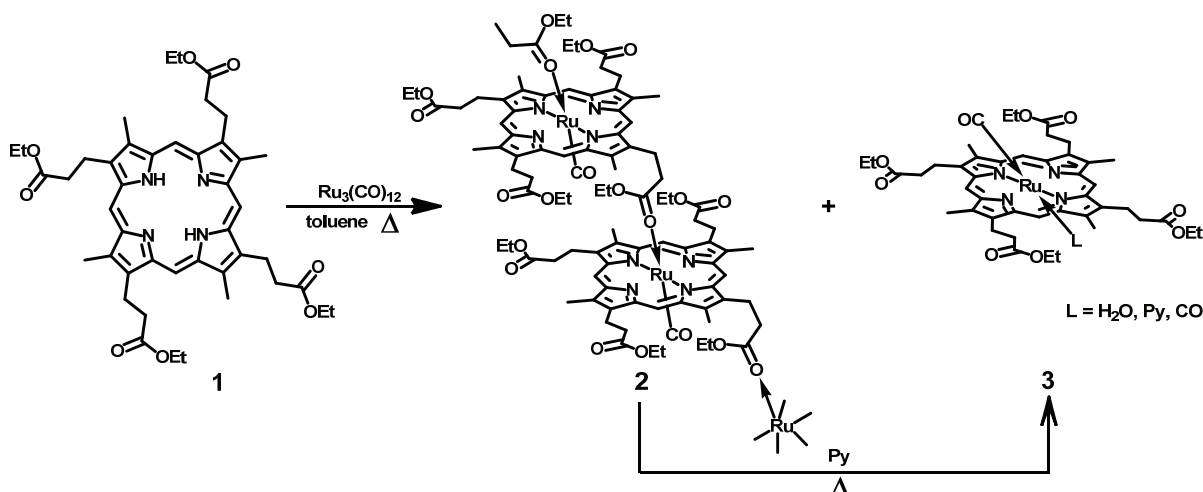


Схема 1. Получение комплексов рутения (II) с тетраэтиловым эфиром копропорфирина I.

Термогравиметрический анализ образцов показал, что характер разложения продуктов **2** и **3** существенно отличается: полимерный продукт минерализуется с карбонизацией органической части, в то время как продукт **3** разлагается с образованием летучих органических соединений, оставляя лишь оксид рутения.

Автор для переписки

E-mail: nautilusser@gmail.com.

Благодарности

Данная работа поддержана Министерством образования и науки РФ (грант № RFMEFI61616X0069). Авторы признательны ESRF за обеспечение доступа к синхротронной станции ID22, эксперимент МА-3313.

Литература

- (1) Березин Б.Д., Ениколопан Н.С. Металлопорфирины. М.: Наука, **1988**. 160 с.
- (2) Jiang G.; Chen J.; Thu H.-Ya. et al. Ruthenium Porphyrin-Catalyzed Aerobic Oxidation of Terminal Aryl Alkenes to Aldehydes by a Tandem Epoxidation–Isomerization Pathway. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47(35), 6638-6642.
- (3) Barona-Castano J.C.; Carmona-Vargas C.C.; Brocksom T.G.; de Oliveira K.T. Porphyrins as Catalysts in Scalable Organic Reactions. *Molecules* **2016**, 21(3), 310.
- (4) Beletskaya I.P.; Tyurin V.S.; Tsivadze A.Yu. et al. Supramolecular chemistry of metalloporphyrins. *Chem. Rev.* **2009**, 109(5), 1659-1713.

Pd-Катализируемая реакция кросс-сочетания Сузуки-Мияура в синтезе новых арилвинил хлоринов

**Е.С.Беляев,¹ И.С.Лонин,¹ Г.Л.Кожемякин,² В.В.Чернышев,^{1,3}
Г.В.Пономарев⁴**

¹*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Ленинский проспект, дом 31, корп. 4, 119071*

²*Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий, Москва, Проспект Вернадского, дом 86, 119571*

³*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, 119991*

⁴*Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича, Москва, ул. Погодинская, дом 10, строение 8, 119121*

Благодаря своим уникальным спектральным и электрохимическим свойствам природные хлорины могут быть использованы в качестве фотосенсибилизаторов для медицинских целей, сенсоров различного назначения, а также как активные элементы солнечных батарей. Хлорофиллы обладают интенсивным поглощением в длинноволновой области видимого света (полоса Q_y). Ее положение в спектре зависит от дипольного момента переходного состояния вдоль оси *y*, поэтому модификация С3 положения позволяет настраивать оптические свойства молекулы.

В настоящей работе предложен новый подход к синтезу производных природных хлоринов, содержащих ароматические заместители в С3-положении, с использованием реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияура. Ключевым соединением являлся эфир бороновой кислоты (**3**), который был получен исходя из бромида пиромфеофорбида *a* (**1**) [1,2]. Однако наибольшего выхода реакции борилирования удалось добиться при использовании Zn-комплекса (**2**) и PdCl₂(CH₃CN)₂ в качестве катализатора (рисунок 1). Предложенный подход значительно расширил возможности винильной группы по сравнению с ранее известными методами, основанными на реакциях конденсации труднодоступных производных хлорофилла *d*.

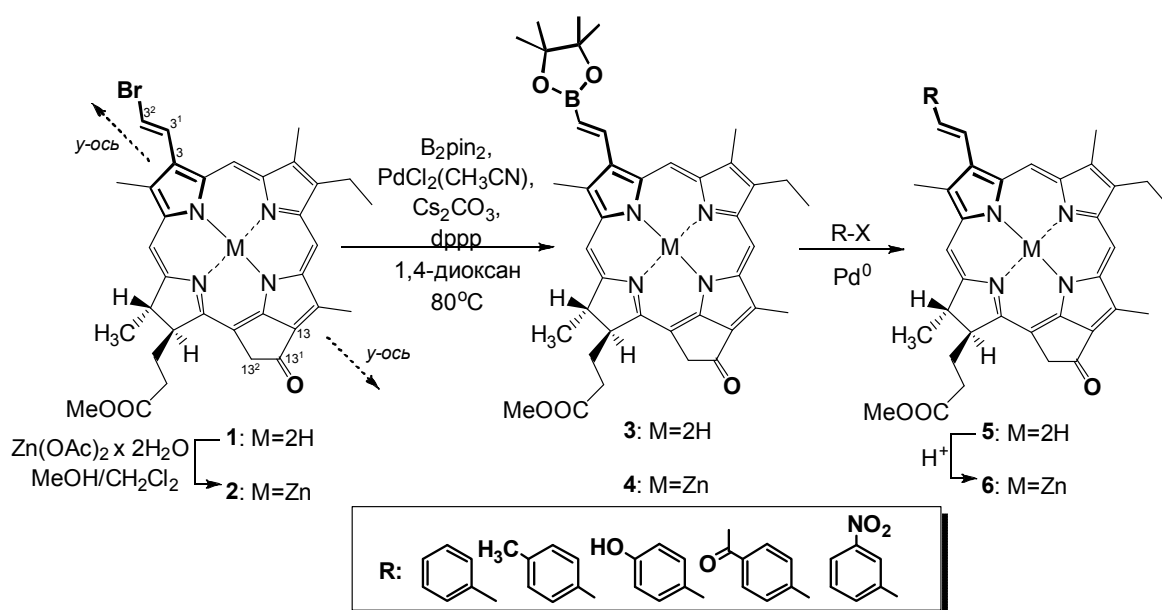


Рисунок 1. Схема синтеза Zn-комплекса метилового эфира (E)-3²-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)пирофеофорбида *a* и его реакционная способность в Pd-катализируемой реакции Сузуки.

Строение всех полученных соединений было подтверждено с использованием масс-спектрометрии и ЯМР спектроскопии. Кроме того ключевые исходные соединения были исследованы в Европейском Центре Синхротронных Исследований (ESRF).

Автор для переписки

E-mail: cronse@yandex.ru.

Благодарности

Данная работа поддержана Министерством образования и науки РФ (грант № RFMEFI61616X0069). Авторы признательны ESRF за обеспечение доступа к синхротронной станции ID22, эксперимент MA-3313.

Литература

- (1) Lonin I.S.; Kuzovlev A.S.; Belyaev E.S.; Ponomarev G.V.; Koifman O.I.; Tsivadze A.Yu. 3-(2-Bromovinyl)chlorins: a new approach towards chlorophyll *a* modification. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2014**, *18*, 123-128.
- (2) Lonin I.S.; Belyaev E.S.; Tafeenko V.A.; Chernyshev V.V.; Savinkina E.V.; Ponomarev G.V.; Koifman O.I.; Tsivadze A.Yu. X-Ray single-crystal structures and NMR characterization of three vinyl substituted methylpyropheophorbide *a* derivatives. *Macroheterocycles* **2015**, *8*(4), 366-370.

Study of Electronic Density for the Case of Silicon Nanocrystals Stabilized with Phenyl and Perfluorophenyl Ligands

Igor Kudryavtsev,¹ Valery Zakharov,¹ Leonid Aslanov,¹ Erkin Kulatov,² and Yurii Uspenskii³

¹*Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, Russia*

²*Prokhorov General Physics Institute of RAS, Vavilov street, 38, Moscow, Russia*

³*Tamm Theory Department, Lebedev Physical Institute of RAS, Leninsky prospect, 53, Moscow, Russia*

Recently the series of syntheses of Si nanocrystals stabilized by different ligands have been performed in different organic solvents [1]. As a result the isotropic quantum dots have been obtained except the case when Si nanoparticle was covered by perfluorophenyl ligands. In this case flat silicon nanoparticles have been obtained. The size of these particles varied from 15 to 50 nm. Their thickness evaluated with the atomic force microscopy was about 3.3 nm.

We used ab initio DFT calculations to investigate the geometries and electronic structures of free standing perfluorophenyl stabilized 2D silicon structures in order to see if such systems have promising electronic and optical properties [2]. The interesting question is the difference in electronic density configurations for the quantum dot (we take stabilization by phenyl ligands for this case) and 2D structure cases.

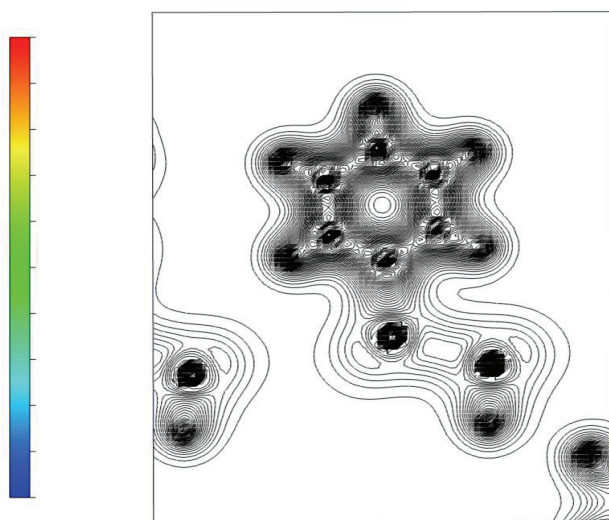


Figure 1. Fragment of SiPh valence density in the film geometry.

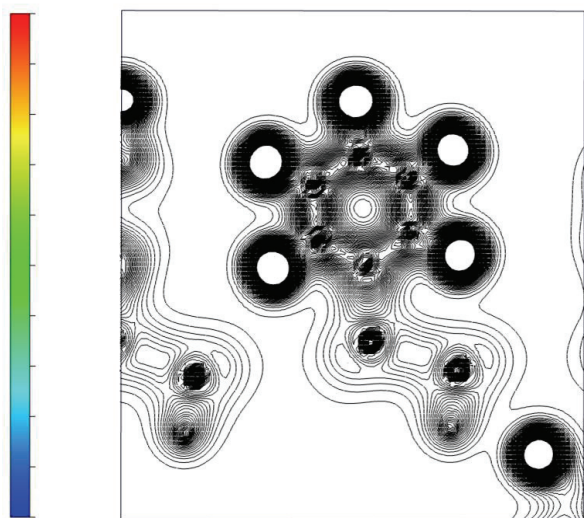


Figure 1. Fragment of SiFPh valence density in the film geometry.

In this report we present ab initio investigation of electronic density for these two cases (see fig.1 and fig.2). We analyze the electronic density properties and discuss the self-assembling mechanism in the perfluorophenyl case.

Corresponding Author

E-mail: ikk_49@mail.ru.

Acknowledgment

This research was supported by the RFBR grant No. 15-03-06948.

References

- (1) Zakharov V.N., Yatsenko A.V., Paseshnichenko K. A., Dunaev S.F., Aslanov L.A. Design of 2D nanocrystals. *Structural Chemistry* **2017**, 28(1), 141–146.
- (2) Aslanov L.A., Kudryavtsev I.K., Zakharov V.N., Kulatov E.T. Free-standing Flat Silicene Nanocrystals Stabilized with Perfluorophenyl Ligands: Experiment and ab initio Research. *Solid State Phenomena* **2015**, 233, 575-578.

Влияние дегидратации на положение катионов цезия в структуре CsNaFAU(Y) по данным порошковой дифракции

О.А.Пономарева,^{1,2} П.А.Коц,¹ В.В.Чернышев,¹ И.И.Иванова^{1,2}

¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, 119991

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

Распределение различных катионов в структуре цеолитов определяет их адсорбционные и каталитические свойства. Поскольку при практическом использовании фожазитов всегда присутствует вода, либо в атмосфере, либо в сырье, то несомненный интерес представляет изучение и сравнение локализации ионообменных катионов в гидратированных и дегидратированных FAU(Y). В данной работе методами порошковой дифракции с синхротронным излучением и ^{23}Na и ^{133}Cs ЯМР ВМУ было проведено исследование влияния дегидратации на положение ионообменных катионов натрия и цезия в FAU(Y).

В качестве исходного образца был выбран NaY с Si/Al=2,4 со степенью обмена катионов натрия на цезий 66%, полученный четырехкратным ионным обменом в 0,1М CsCl. По данным рентгенофлуоресцентного анализа состав элементарной ячейки фожазита $(\text{Na}_{22}, \text{Cs}_{34})\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{380}$. Прецизионные синхротронные измерения порошкового образца проводили на станции высокого разрешения ID22 в европейском центре синхротронного излучения ESRF (Гренобль, Франция). Образцы измеряли в области углов $1 - 27^\circ 2\theta$ с шагом 0.002° в потоке азота (10 бар) в интервале температур 25-350 °С с использованием специальной приставки [1]. Для определения структурных характеристик образцов проводили уточнение методом Ритвельда с помощью программы MR1A. Профили дифракционных пиков описывали модифицированной функцией Войта с учетом анизотропии уширения линий. Исследования ЯМР осуществляли на приборе Varian Unity Inova Plus AS500.

Фазовый состав. Дифрактограмма CsNaFAU(Y) показывает присутствие примесных фаз в небольших количествах (< 1%). Одной примесной фазой оказался поллудит, кристаллическая структура которого известна [2]. Два очень слабых дифракционных пика с межплоскостными расстояниями 11.814 и 6.863 Å принадлежат неустановленной фазе. Все остальные дифракционные пики на всех дифрактограммах соответствуют структуре фожазита.

Уточнение структуры. Пространственная группа симметрии каркаса фожазита – кубическая, Fd-3m, параметр элементарной ячейки $a = 24.74 \text{ \AA}$. Параметр элементарной ячейки при увеличении температуры от 25 до 100 °C убывает с 24,730 до 24,721, что вероятно связано с десорбцией веществ, адсорбированных из атмосферы, при дальнейшем нагревании до 230 °C он растет за счет теплового расширения до 24,749, а затем вновь убывает и при 350 °C его значение составляет 24,732, что может быть связано с удалением воды из гидратных оболочек катионов натрия и цезия. По данным дифракционного анализа в гидратированном образце содержалось 245 молекул воды, тогда как в нагретом до 350 °C - 79 на элементарную ячейку, что свидетельствует о том, что полной дегидратации при этой температуре не достигается.

По данным дифракционных измерений при увеличении температуры нагрева гидратированного образца с 25 до 350 °C в токе азота заселенность катионов натрия в позиции SI увеличивается с 0,30 до 0,71, в позиции SIII – с 0,0 до 0,87, тогда как заселенность катионов натрия в SI' и цезия в SII и SII' убывает с 0,81 до 0,58, с 0,58 до 0,40 и с 0,16 до 0,09 соответственно. Исходя из сохранения баланса химического состава образца, вероятно, в кристаллографических позициях SIII, SI' и SII' находятся как катионы цезия, так и катионы натрия. На основании дифракционных измерений и данных ^{23}Na и ^{133}Cs ЯМР ВМУ можно заключить, что при дегидратации катионы натрия мигрируют из содалитовой ячейки в гексагональную призму и большую полость, при этом катионы цезия из содалитовой ячейки мигрируют в большую полость и занимают там положения SII и SIII. Таким образом, в CsNaFAU(Y) со степенью обмена 66% цезий занимает все возможные кристаллографические позиции в структуре фожазита за исключением позиции SI в гексагональной призме.

Автор для переписки

E-mail: OAPonomareva@phys.chem.msu.ru.

Благодарности

Синтез образцов и ЯМР ВМУ исследования выполнены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-23-00094), дифракционные измерения за счет гранта Минобрнауки № 14.616.21.0069.

Литература

(1) Hill A.H. *J. Appl. Crystallogr.* **2013**, 46, 570–572.

(2) Франк-Каменецкая, О.В.; Рождественская, И.В.; Баннова, И.И.; Костицына, А.В.; Каминская, Т.Н.; Гордиенко, В.В. *Кристаллография*, **1995**, 40, 698-707.

Crystal and magnetic structure of manganites-multiferroics $\text{Yb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

Eduard Bykov,^{1,2} Alexander Kurbakov,^{1,2} Alexander Malyshev,² and Rushana Eremina³

¹*Department of Physics, Saint Petersburg University, St. Petersburg, Russia*

²*Petersburg Nuclear Physics Institute, NRC Kurchatov Institute, Gatchina, Russia*

³*E.K. Zavoisky Physical-Technical Institute, Kazan, Russia*

The study of such a class of compounds as multiferroics provides a different approach to both the theoretical description of magnetoelectric phenomena and to the creation of more sophisticated and advanced technology: magnetic memory and spin electronic devices, magnetic sensors, spin field effect transistors, wireless energy transfer and etc. [1]. Many internal mechanisms of the formation of the ferroelectric effect depend on the symmetry properties of the system of atoms that form these compounds. For example, such fine lattice parameters as the bond lengths and the angles between the atoms of a unit cell greatly influence the nature of the polarization that arises. To describe the phenomenon, it is important to accurately determine the crystal and magnetic structures. For this purpose, methods of powder neutron diffraction can be used.

The typical multiferroics are manganites of rare-earth elements with the general formula RMnO_3 , which, depending on the ionic radius of the rare-earth element, crystallize into a orthorhombic (space group $Pbnm$) or hexagonal structure ($P6_3cm$). However, the increased interest in manganites was attracted after the discovery of the effect of colossal magneto resistance in the doped compounds $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ [2]. By changing the concentration x of the divalent element A, it is possible to change the physical properties of manganites, since the system then passes through a chain of phase transitions, where each phase has different types of electronic, structural, and magnetic orderings.

The work contains results of a study of polycrystalline compounds of manganites-multiferroics $\text{Yb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.18$ and 0.4). The processing of experimental neutron diffraction by the Rietveld method indicates phase separation in strontium- doped compounds: the initial hexagonal ($P6_3cm$) structure of the ytterbium manganite is only partially transformed into the orthorhombic ($Pbnm$). The ratio of phases in the sample does not change with temperature and depends only on the degree of doping x . Also, the magnetic

structure in the $P6_3cm$ phases of all samples was described, it is an analog of magnetic structure in undoped YbMnO_3 , Fig.1.

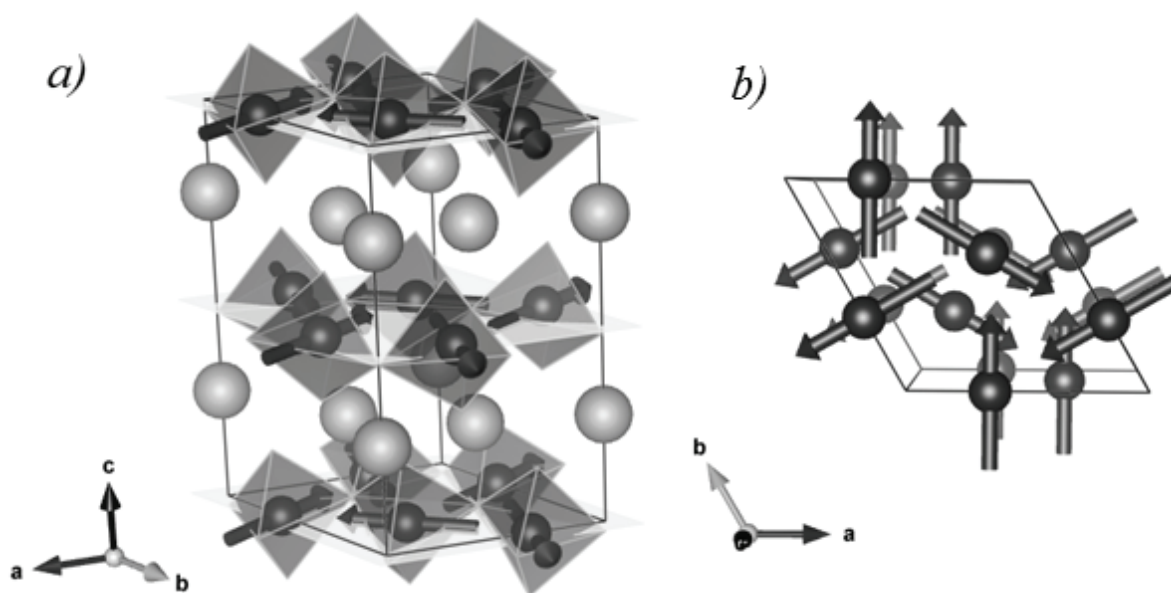


Figure 1. The magnetic structure in the hexagonal phase of $\text{Yb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, described by one of the six possible irreducible representation Γ_4 [3]. (a) The magnetic structure is shown with all atoms, (b) only with magnetic manganese atoms.

Corresponding Author

E-mail: mcgector@yandex.ru.

Acknowledgment

This research was supported by the grant of the RFBR project № 16-02-00360.

References

- (1) Pyatakov A. P., Zvezdin A. K. Magnetoelectric and multiferroic media. *Physics-Uspekhi*. **2012**, 55(6), 557-581.
- (2) Coey J. M. D., Viret M. V., Von Molnar S. Mixed-valence manganites. *Advances in physics* **2009**, 58(6), 571-697.
- (3) Fabreges X. et al. Magnetic order in YbMnO_3 studied by neutron diffraction and Mössbauer spectroscopy. *Physical Review B* **2008**, 78(21), 214422.

Для заметок / Notes

Для заметок / Notes

Для заметок / Notes

Для заметок / Notes