На правах рукописи

Кудрявцева Галина Сергеевна

Гибридные материалы на основе органических комплексов металлов и слоистых неорганических соединений

02.00.03 – органическая химия
02.00.08 – химия элементоорганических соединений

003478223

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2009

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, г. Нижний Новгород

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор,
член-корреспондент РАН — **Домрачев Георгий Алексеевич**

кандидат химических наук — **Суворова Ольга Николаевна**

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор — **Устынюк Николай Александрович**
ИНЭОС РАН

доктор химических наук — **Вацадзе Сергей Зурабович**
Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН

Защита диссертации состоится «21» октября 2009 г. в 12 часов на заседании диссертационного совета Д.002.250.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук в Учреждении Российской академии наук Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, В-334, ул. Вавилова, 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН.

Автореферат разослан «4» сентября 2009г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д.002.250.01
кандидат химических наук — Т.А. Ларина

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы. Развитие современных технологий неразрывно связано с получением новых функциональных материалов. Одним из методов, позволяющих формировать материалы с заданными свойствами, является реакция интеркаляции органических комплексов в слоистые неорганические соединения. В настоящее время интерес к интеркалатным материалам возрос в связи с применением их для синтеза гибридных мультифункциональных и нанокомпозиционных систем. Интеркалаты могут применяться в качестве нелинейных оптических, сверхпроводящих и фотоактивных материалов, наномагнитов, ионнообменников, химических сенсоров, электрохимических приборов, быстрых переключателей, высокоэнергетических литиевых аккумуляторов и катализаторов. Развивается новое направление практического применения интеркалатных материалов как нанореакторов синтеза полимеров. Внедряемыми соединениями могут быть органические молекулы, ионы и атомы металлов, металлоорганические комплексы. В качестве слоистых соединений применяют графит, оксихлориды, слоистые двойные гидроксиды, силикатные глины и другие природные материалы. Особое место среди огромного числа слоистых неорганических соединений занимают дихалькогениды и оксиды металлов. Сверхпроводимость в области низких температур для материалов, полученных внедрением донорных металлоорганических комплексов в полупроводниковые дихалькогениды металлов, послужила стимулом для их дальнейшего исследования.

Особенно перспективной в последние годы является интеркаляция порфиринов и фталоцианинов в слоистые оксиды и гидроксиды металлов. Уникальная ароматическая система порфиринов и фталоцианинов обуславливает разнообразие их свойств. Порфирины и фталоцианины являются прекрасными катализаторами в процессах окислительной деструкции токсичных хлорсодержащих ароматических систем, серосодержащих соединений. Иммобилизация макроциклических комплексов на твердых носителях повышает эффективность таких систем для экологического контроля загрязнений грунтовых вод и индустриальных отходов. Слоистые носители в интеркалатных системах способствуют стабилизации органических комплексов и

418

препятствуют их димеризации, что также важно для проведения фотохимических реакций. Окислительно-восстановительные свойства и проводимость ионно-электронного типа ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ вызывает интерес исследователей для получения на его основе интеркалатных соединений.

Таким образом, можно варьировать свойства интеркалатных материалов за счет комбинирования каталитических, фотохимических, магнитных свойств внедряемых молекул и электрохимических, физических свойств слоистых неорганических соединений.

Большинство исследований интеркалатных материалов носят поисковый характер и посвящено синтезу и изучению морфологии полученных образцов. К настоящему времени в немногочисленных работах рассмотрены физико-химические свойства и оценены перспективы использования интеркалатных материалов.

Цель работы. Получение новых гибридных материалов по реакции интеркаляции органических комплексов металлов в слоистые неорганические соединения и исследование влияния природы внедряемой молекулы, структуры слоистых соединений и условий проведения реакций на стехиометрию, ориентацию молекул в слоях и свойства полученных интеркалатных материалов.

Объектами исследования являлись металлоцены (Cp_2Fe, Cp_2Co, Cp_2Ni), катионные и цвиттер-ионные пиридилзамещенные порфирины и оксипиридилзамещенные фталоцианины, дихалькогениды титана ($TiSe_2$, $TiTe_2$), гидратированный пентаоксид ванадия $V_2O_5 \cdot nH_2O$.

Методы исследования. Электронная спектроскопия поглощения и отражения, рентгенофазовый анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, термогравиметрический анализ, ЯГР-спектроскопия, элементный анализ.

Научная новизна и практическая ценность работы заключается в следующем:

– Впервые проведено систематическое исследование электронного строения и свойств интеркалатных соединений на основе кобальтоцена, ферроцена и слоистого $TiSe_2$.

– Впервые показана возможность интеркалирования металлоценов из паровой фазы в слоистые дихалькогениды титана.

– Установлено, что ход реакции интеркаляции зависит от выбора растворителя. Наиболее эффективным растворителем для получения интеркалатных соединений из растворов металлоценов является ТГФ, т.к. в присутствии диселенида титана ацетонитрил и хлороформ реагируют с кобальтоценом с образованием комплексов (η^5-*циклопентадиенил*)(η^4-*циклопентадиен*)*кобальта*.

– Полученные в работе интеркалатные материалы $(MCp_2)_{0.3}TiSe_2$ (M= Fe, Co) проявляют металлические свойства в области низких температур, что расширяет возможности применения полученных соединений в качестве проводящих материалов.

– Впервые исследован процесс термического распада металлоценов, интеркалированных в решетку $TiSe_2$, приводящий к получению материалов, в которых магнитные частицы равномерно распределены в немагнитной матрице.

– Получены новые интеркалатные материалы на основе замещенных порфиринов и фталоцианинов и пентаоксида ванадия с разной ориентацией молекул в слоях $V_2O_5 \cdot nH_2O$.

– Установлено, что состав интеркалатных материалов и расположение внедряемых молекул в межслоевом пространстве зависит от природы органической молекулы, состояния ксерогеля и условий проведения реакции.

– Впервые замечено, что увеличение температуры реакции приводит к переориентированию органических молекул в слоях и увеличению межслоевого расстояния.

– Показано, что интеркаляция макроциклических комплексов в слои ксерогеля приводит к уменьшению размеров частиц интеркалатных соединений, что перспективно для получения наноматериалов.

На защиту выносятся следующие положения:

– Получение новых интеркалатных материалов на основе органических комплексов металлов и слоистых неорганических соединений.

– Установление зависимости стехиометрии и структуры интеркалатных материалов от природы внедряемой молекулы, структуры и состояния слоистого соединения и условий проведения реакции интеркаляции.

– Исследование электрофизических свойств интеркалатных материалов $(Cp_2M)_{0.3}TiSe_2$ (M= Fe, Co).

Апробация работы. Результаты исследований были представлены на Международных конференциях: «From molecules towards materials» (Нижний Новгород, 2005), «Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности» (Санкт-Петербург, 2006), «Fifth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines» (Москва, 2008), «Международная конференция по металлоорганической и координационной химии» (Нижний Новгород, 2008), «XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии» (Санкт-Петербург, 2009), «X Молодежная конференция по органической химии» (Уфа, 2007), на 11-ой и 12-ой Нижегородских сессиях молодых ученых (Нижний Новгород, 2006, 2007).

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 4 статьях и 10 тезисах докладов на российских и международных конференциях.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ НШ-8017.2006.3, гранта Президента РФ НШ-1396.2008.3, грантов РФФИ 06-03-32728-а, 08-03-97054 и контрактов № 02.442.11.7286, № 02.445.11.7365, № 02.513.11.0002 Федерального агентства по науке и инновациям.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 186 наименований. Работа изложена на 155 страницах печатного текста и содержит 17 таблиц и 40 рисунков.

Во введении обоснованы актуальность темы, выбор объектов исследования, сформулированы цели работы. В главе 1 кратко приведены общие сведения об интеркалатных материалах и дан обзор методов синтеза, исследования морфологии и свойств полученных ранее интеркалатных материалов. Глава 2 содержит обсуждение результатов. В главе 3 представлены различные методики синтеза интеркалатных материалов и физико-химические методы исследования полученных образцов.

Основное содержание работы

Получение интеркалатных материалов на основе ферроцена и кобальтоцена и диселенида титана.

В качестве методов получения интеркалатных материалов в работе использованы термическое интеркалирование металлоценов и интеркаляция из растворов металлоценов в слоистые дихалькогениды титана.

Реакции интеркаляции из растворов металлоценов выполнены в вакуумированных ампулах при комнатной температуре в течение 1-2 недель. Мольное отношение реагентов Cp_2M (M= Fe, Co, Ni):TiX_2 (X= Se, Te)= 0.45:1. В качестве растворителей использовали тетрагидрофуран, ацетонитрил, хлороформ. Сольватация растворителем молекул металлоцена способствует их ионизации за счет увеличения диэлектрической проницаемости среды. В таких условиях интеркалирование металлоценов в решетку $TiSe_2$ проходит быстро – в течение нескольких часов цвет фиолетового диселенида титана изменяется на черный.

Впервые было проведено термическое интеркалирование из паровой фазы металлоценов в слои $TiSe_2$. Реакции проводились в вакуумированных ампулах в течение 30 дней, мольное отношение реагентов Cp_2M (M= Fe, Co, Ni):TiX_2 (X= Se, Te)= 0.6:1 (1).

$$MCp_2 + TiSe_2 \xrightarrow{170\text{-}180^0C,\ 30\ \text{дней}} (MCp_2)_{0.3}TiSe_2 \quad (M= Fe, Co) \qquad (1)$$

Данный метод является удобным, т.к. не требует растворителя и прост в исполнении. Таким способом удалось интеркалировать металлоцены в монокристаллы диселенида титана. Получены интеркалатные соединения состава $(Cp_2M)_{0.3}TiSe_2$ (M= Fe, Co).

Определяющее влияние на процесс интеркаляции оказывает потенциал ионизации металлоорганического соединения и структура дихалькогенида титана. Сильные донорные свойства кобальтоцена обуславливают быстрое внедрение молекул кобальтоцена в слои $TiSe_2$. Несмотря на более высокий потенциал ионизации и стабильность к окислению, ферроцен образует интеркалатное соединение аналогичного состава $(Cp_2Fe)_{0.3}TiSe_2$. Интеркалатные соединения на основе никелоцена и слоистого $TiSe_2$ не выделены, что связано с большей реакционной способностью связи Ni-Cp и малой устойчивостью катиона никелецения.

Реакции металлоценов с дителлуридом титана в аналогичных условиях не приводят к получению интеркалатных соединений. Возможность внедрения металлоценов в слои дихалькогенидов титана определяется природой халькогена и зависит от силы взаимодействия между слоями в дихалькогенидах титана. При переходе от TiS_2 к $TiTe_2$ параметр решетки c_0 возрастает, и, соответственно, увеличивается ширина Ван-дер-Ваальсовой щели дихалькогенида титана. Однако возможность интеркаляции определяется не столько межслоевым расстоянием в дихалькогениде титана, сколько силой межслоевой связи. Увеличение ионного радиуса от S^{2-} к Te^{2-} приводит к усилению взаимодействия между слоями в последовательности $TiS_2 < TiSe_2 < TiTe_2$. Таким образом, сильное межслоевое взаимодействие в $TiTe_2$ препятствует внедрению молекулы металлоцена.

Особенности интеркаляции из растворов кобальтоцена в решетку $TiSe_2$.

На ход интеркаляции оказывает влияние природа растворителя. Наиболее удобным растворителем для получения интеркалатных соединений является ТГФ (2).

$$MCp_2 + TiSe_2 \xrightarrow{\text{ТГФ, } 20^0C} (MCp_2)_{0.3}TiSe_2 \quad (M = Fe, Co) \qquad (2)$$

Внедрение металлоценов из раствора ТГФ в решетку $TiSe_2$ приводит к интеркалатному соединению с такой же стехиометрией, как и в случае термического интеркалирования. Побочных реакций в растворе ТГФ замечено не было.

Как известно из литературных данных, интеркалирование металлоценов часто проводят из раствора ацетонитрила. В работе впервые показано, что внедрение из раствора кобальтоцена в ацетонитриле в решетку диселенида титана сопровождается химической реакцией кобальтоцена с ацетонитрилом (3).

$$CoCp_2 + TiSe_2 \xrightarrow{CH_3CN,\ 20\ ^0C} (CoCp_2)_{0.3}TiSe_2 + \underset{(I)}{(C_5H_5)Co(C_5H_5CH_2CN)} \qquad (3)$$

В результате выделены интеркалатный комплекс $(Cp_2Co)_{0.3}TiSe_2$ и продукт взаимодействия кобальтоцена и ацетонитрила – $(\eta^5\text{-}C_5H_5)Co(\eta^4\text{-}C_5H_5CH_2CN)$.

Интеркаляция кобальтоцена в решетку $TiSe_2$ из раствора $CHCl_3$ при комнатной температуре в вакуумированной ампуле не приводит к образованию интеркалатного соединения. Был выделен только продукт химического взаимодействия кобальтоцена с растворителем – $(\eta^5\text{-}C_5H_5)Co(\eta^4\text{-}C_5H_5CCl_3)$ (4).

$$\mathbf{CoCp_2} \xrightarrow{TiSe_2,\ CHCl_3,\ 20\ ^0C} \underset{\mathbf{(II)}}{\mathbf{(C_5H_5)Co(C_5H_5CCl_3)}} \qquad (4)$$

Кристаллические структуры комплексов **I** и **II** впервые установлены методом РСА (рис. 1).

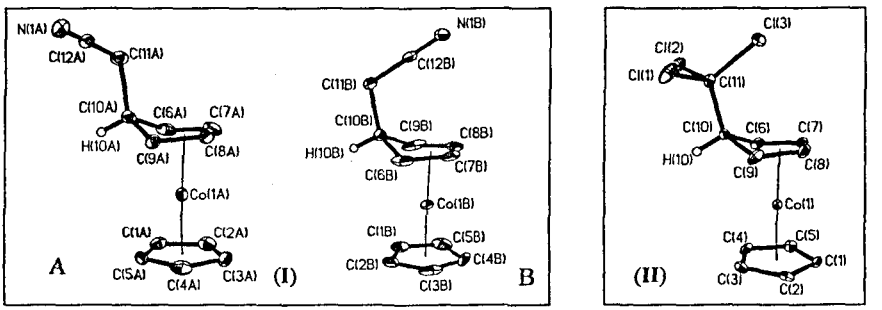


Рисунок 1. Молекулярное строение соединений **I** (конформации молекул **A** и **B**) и **II**.

Присоединение молекулы растворителя к одному Ср-кольцу приводит к нарушению ароматичности комплексов **I** и **II** (рис. 1).

При проведении реакций кобальтоцена с CH_3CN или $CHCl_3$ в отсутствии $TiSe_2$ в вакуумированных системах соединения **I** и **II** не обнаружены. Предположительно, образование комплексов (η^5-циклопентадиенил)(η^4-алкилциклопентадиен)кобальта в присутствии $TiSe_2$ связано с активацией диселенидом титана связи С-Н в CH_3CN и $CHCl_3$, что способствует образованию комплексов с переносом заряда.

Стехиометрия и структура интеркалатных соединений на основе металлоценов и $TiSe_2$.

Интеркаляция ферроцена и кобальтоцена из растворов или паровой фазы в решетку диселенида титана приводит к образованию материалов $(Cp_2M)_{0.3}TiSe_2$ (M= Co, Fe).

Несмотря на различие в донорных свойствах ферроцена и кобальтоцена, рентгенофлуоресцентный и химический анализы интеркалатных соединений показали наличие схожей стехиометрии: $(FeCp_2)_{0.28\pm0.03}TiSe_2$ и $(CoCp_2)_{0.25\pm0.03}TiSe_2$. Следовательно, стехиометрия интеркалатных соединений не зависит от природы металлоцена, способа интеркалирования и соотношения исходных реагентов.

Данные рентгенофазового анализа, полученные для интеркалатных соединений $(Cp_2M)_{0.3}TiSe_2$, приведены в табл. 1. Внедрение металлоценов приводит к увеличению параметра решетки c_0, характеризующего периодичность в направлении нормали к плоскости слоев $TiSe_2$. Увеличение межслоевого расстояния при интеркаляции ферроцена и кобальтоцена в решетку $TiSe_2$ близко к величине 5.5 Å, наблюдавшейся ранее при внедрении металлоценов в слоистые дихалькогениды металлов.

Таблица 1. Изменение параметра решетки c_0 в результате интеркаляции металлоценов.

Материал	c_0, Å	Δc_0, Å
$TiSe_2$	6.008	
$(Cp_2Co)_{0.3}TiSe_2$	11.701	5.693
$(Cp_2Fe)_{0.3}TiSe_2$	11.685	5.677

Дифрактограммы интеркалатных соединений, полученных внедрением металлоценов в монокристаллы диселенида титана, представлены на рис. 2. В интеркалатах не обнаружено промежуточных фаз с содержанием металлоцена, отличным от 0.3, что подтверждает постоянство состава данных интеркалатных соединений.

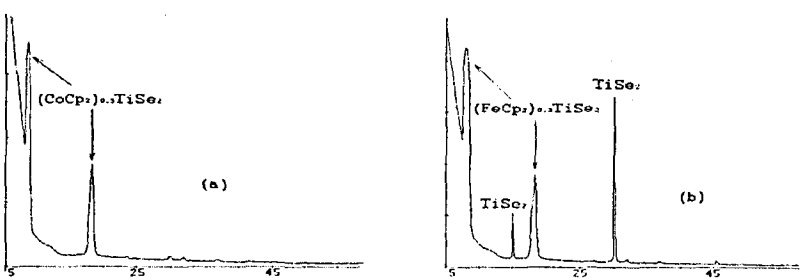


Рисунок 2. Дифрактограммы интеркалатных соединений $(Cp_2M)_{0.3}TiSe_2$ (M= Fe, Co). В случае $(Cp_2Co)_{0.3}TiSe_2$ сигналы $TiSe_2$ не наблюдались (a). Интеркалатное соединение $(Cp_2Fe)_{0.3}TiSe_2$ имеет сигналы $TiSe_2$, не насыщенного ферроценом, и продукта интеркаляции (b).

На фотографии поверхности интеркалатного материала $(Cp_2Co)_{0.3}TiSe_2$ видна четкая граница между интеркалированной частью и неинтеркалированной частью кристалла $TiSe_2$ (рис. 3).

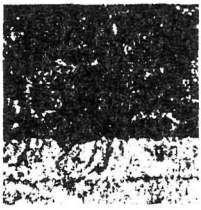


Рисунок 3. Фотография поверхности материала $(Cp_2Co)_{0.3}TiSe_2$. Темная поверхность – интеркалат, светлая поверхность – исходный $TiSe_2$. Увеличение 100.

Учитывая размеры металлоценов и уширение Ван-дер-Ваальсовой щели на 5.6 Å, молекулы металлоцена внутри решетки $TiSe_2$ принимают ориентацию, в которой ось симметрии металл-кольцо лежит параллельно плоскости слоя $TiSe_2$ (рис. 4).

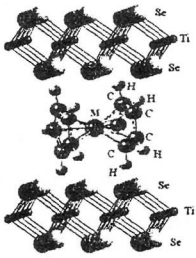


Рисунок 4. Расположение молекулы металлоцена в Ван-дер-Ваальсовой щели решетки $TiSe_2$.

Для получения новых материалов особо важным представляется исследование продуктов термического распада интеркалатных соединений. Нагревание $(Cp_2Co)_{0.3}TiSe_2$ при 300^0C в вакуумированной ампуле приводит к замещению атомов титана в решетке $TiSe_2$ *на кобальт и образованию* $CoSe_2$ *в решетке* $TiSe_2$.

Электрофизические свойства интеркалатных соединений $(Cp_2M)_{0.3}TiSe_2$ (M= Fe, Co).

Внедрение электронодонорных сэндвичевых молекул в полупроводниковые слоистые соединения приводит к получению материалов, в которых тип проводимости обратимо меняется с изменением температуры, при этом в широком температурном интервале проявляется проводимость металлического типа.

В работе установлены температурные зависимости сопротивления интеркалатных материалов $(Cp_2M)_{0.3}TiSe_2$ (M= Fe, Co) (рис. 5). Общий ход температурной зависимости

сопротивления имеет металлический характер, наблюдается уменьшение сопротивления при понижении температуры.

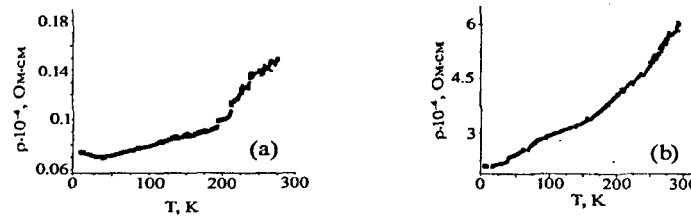


Рисунок 5. Температурные зависимости сопротивления $(CoCp_2)_{0.3}TiSe_2$ (a) и $(FeCp_2)_{0.3}TiSe_2$ (b).

Металлический характер проводимости интеркалатных соединений связан с увеличением электронной плотности вследствие переноса электронов от металлоцена в зону проводимости дихалькогенидов металлов. Изломы на кривых температурных зависимостей сопротивления при 150 K для $(CoCp_2)_{0.3}TiSe_2$ и при 100 K для $(FeCp_2)_{0.3}TiSe_2$ связаны с «вымораживанием» вращения циклопентадиенильных колец относительно оси пятого порядка. В области температур < 30 K для обоих материалов наблюдаются отклонения от металлической зависимости сопротивления. Этот эффект особенно хорошо виден для $(CoCp_2)_{0.3}TiSe_2$, где при охлаждении ниже 30 K наблюдается полупроводниковая температурная зависимость сопротивления.

В работе получены температурные зависимости магнитной восприимчивости для интеркалатных соединений $(MCp_2)_{0.3}TiSe_2$ (M= Fe, Co) (рис. 6).

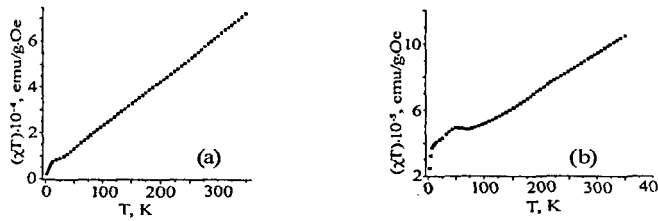


Рисунок 6. Температурные зависимости магнитной восприимчивости χT для $(CoCp_2)_{0.3}TiSe_2$ (a) и $(FeCp_2)_{0.3}TiSe_2$ (b).

Магнитная восприимчивость для интеркалатов $(MCp_2)_{0.3}TiSe_2$ (M= Fe, Co) описывается формулой Кюри-Вейсса:

$$\chi T = C + \chi_0 T$$

где χ_0 – температурно-независимая восприимчивость, C – постоянная Кюри, зависящая от вещества.

Магнитная восприимчивость линейна в широком температурном интервале (рис. 6). Интеркалатные соединения обладают парамагнитными свойствами в области температур 2 – 350 K. Увеличение χ_0 при интеркаляции металлоценов в решетку $TiSe_2$ связано с локализацией электронов на решетке $TiSe_2$, т.к. ферроцен и кобальтоцен являются диэлектриками и не имеют температурно-независимой компоненты χ_0. Расчет магнитного момента интеркалатных соединений $(MCp_2)_{0.3}TiSe_2$ проводили с учетом стехиометрического коэффициента (табл. 2).

Таблица 2. Магнитные параметры $TiSe_2$ и интеркалатных соединений $(MCp_2)_{0.3}TiSe_2$.

Соединение	Температура, K	Эффективный магнитный момент μ_{eff}	χ_0, 10^{-6} emu/(g·Oe)
$FeCp_2$	77-300	диамагнитен	
$CoCp_2$	77-300	1.81	
$TiSe_2$	T > 200		0.04
$(FeCp_2)_{0.3}TiSe_2$	70-350	0.45	0.22
	6-50	0.52	0.24
$(CoCp_2)_{0.3}TiSe_2$	12-350	0.54	1.96
	2-10	0.24	5.37

Внедрение кобальтоцена в решетку $TiSe_2$ приводит к уменьшению магнитного момента кобальтоцена. Учитывая электронную конфигурацию ($3d^7 4s^2$), уменьшение магнитного момента связано с окислением кобальтоцена в результате переноса заряда от $CoCp_2$ на решетку $TiSe_2$. Появление магнитного момента для $(FeCp_2)_{0.3}TiSe_2$ также связано с изменением степени заполнения электронной оболочки ферроцена в результате интеркаляции ферроцена в решетку $TiSe_2$.

Сильные электронообменные взаимодействия между ферроценом и решеткой $TiSe_2$ приводят к сильным сдвигам на ЯГР-спектрах (рис. 7, табл. 3).

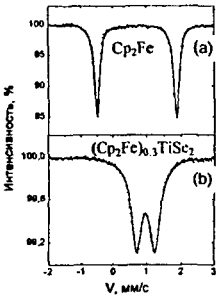


Рисунок 7. Мёссбауэровские спектры $FeCp_2$ (a) и $(FeCp_2)_{0.3}TiSe_2$ (b).

Таблица 3. Параметры Мёссбауэровских спектров ферроцена и $(Cp_2Fe)_{0.3}TiSe_2$.

Соединение	Изомерный сдвиг, мм/с*	Квадрупольное расщепление, мм/с
Cp_2Fe	0.690	2.358
$(Cp_2Fe)_{0.3}TiSe_2$	0.967	0.536

* Изомерный сдвиг приведен относительно нитропруссида натрия.

Эти данные подтверждают не только перенос заряда от ферроцена на решетку $TiSe_2$, но и обратное донирование электронной плотности от селена на молекулу металлоцена, за счет которых обеспечивается устойчивость интеркалатного соединения.

Таким образом, основной движущей силой интеркаляции металлоценов в $TiSe_2$ является электроннообменное взаимодействие в системе «гость-хозяин». Интеркалатные соединения на основе порфиринов (фталоцианинов) и $TiSe_2$ получить не удалось.

Получение интеркалатных материалов на основе порфиринов и фталоцианинов и $V_2O_5 \cdot nH_2O$.

Пентаоксид ванадия имеет подвижную слоистую структуру, в которой слои V_2O_5 могут быть раздвинуты внедрением молекул воды с образованием ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Способность к интеркаляции ксерогеля объясняется его природой и обеспечивается отрицательным зарядом ванадий-кислородных слоев.

Формирование ксерогеля проходит в результате экзотермической реакции каталитического разложения пероксида водорода на пентаоксиде ванадия (5).

$$V_2O_5\ (\text{кристал.}) + H_2O_2\ (30\%) \longrightarrow V_2O_5 \cdot nH_2O \qquad (5)$$

Исходный $V_2O_5 \cdot nH_2O$ охарактеризован методами рентгенофазового анализа (рис. 8), ТГА и ИК-спектроскопии (табл. 4). Состав соединения по данным ТГА: $V_2O_5 \cdot 1.7H_2O$.

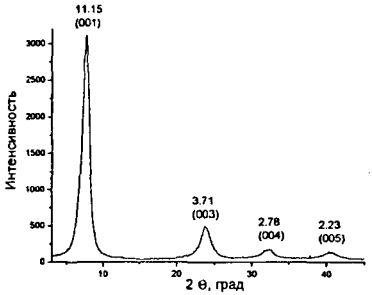
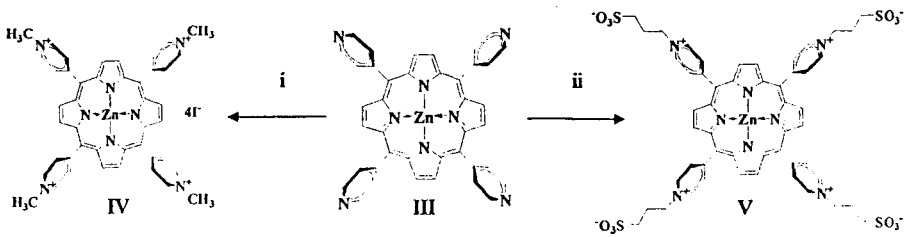


Рисунок 8. Дифрактограмма ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$.

Таблица 4. Основные частоты в ИК–спектре $V_2O_5 \cdot nH_2O$.

Частота, $см^{-1}$	Отнесение полос
1612	δ(H–O–H)
1018	ν(V=O)
925	δ(V–O···H)
754	δ(V–O–V)
510	δ(V–O–V)

Интеркалатные материалы на основе ксерогеля получены в водной среде, для этого в работе синтезированы водорастворимые катионные и цвиттер-ионные порфирины **IV**, **V** (схема 1) и фталоцианины **VII**, **VIII**. Производные 5,10,15,20-тетракис-(4-пиридил)порфирина цинка **III** получены по схеме 1.



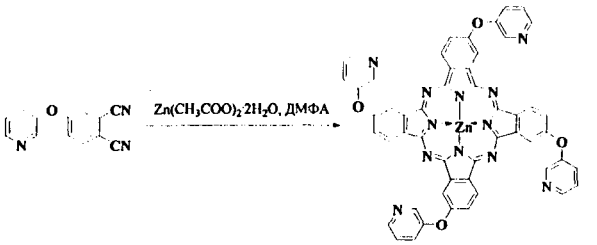
иодид 5,10,15,20-тетракис-(N-метил-4-пиридиний)порфирин цинка $PoZn(py^{+}Me)_4I_4^{-}$

5,10,15,20-тетракис-[4-(3-пропансульфонат)-пиридиний]порфирин цинка $PoZn(py^{+}PrSO^{-}_3)_4$

Условия реакции: i – ДМФА, CH_3I, 50^0C, 18 часов, **ii** – ДМФА, , 80^0C, 16 часов.

Схема 1. Синтез катионного (**IV**) и цвиттер-ионного (**V**) порфиринов цинка.

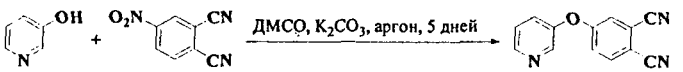
Синтез 2,9,16,23-тетракис-(3-пиридилокси)фталоцианина (**VI**) цинка проведен с использованием микроволнового излучения (6).



(6)

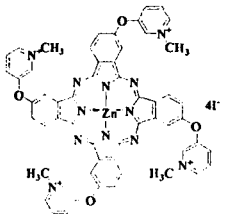
VI

Исходный 4-(3-пиридилокси)фталонитрил получен по реакции нуклеофильного замещения (7).



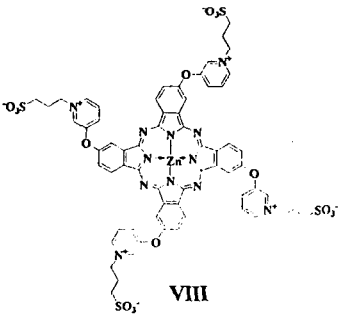
(7)

Водорастворимые производные фталоцианина (VII, VIII) получены в аналогичных условиях, что и производные порфирина.



VII

иодид 2,9,16,23-тетракис-[3-(N-метил)-пиридинийокси]фталоцианин цинка $PcZn(Opy^{+}Me)_4J^{-}_4$



VIII

2,9,16,23-тетракис-[3-(3-пропансульфонат)-пиридинийокси]фталоцианин цинка $PcZn(Opy^{+}PrSO^{-}_3)_4$

Интеркаляция органических комплексов в межслоевое пространство $V_2O_5 \cdot nH_2O$ была выполнена с использованием четырех различных методик:

1) Раствор порфирина (Po) или фталоцианина (Pc) в воде перемешивали с порошком ксерогеля до полного перехода Po (Pc) из раствора в ксерогель, что наблюдали визуально по обесцвечиванию раствора (5-7 дней). Интеркалированный ксерогель наносили на

стеклянные пластинки и сушили на воздухе при 20^0C в течение нескольких дней или при 80^0C в течение часа.

2) Нанесенные на стеклянные пластины пленки $V_2O_5 \cdot nH_2O$ многократно обрабатывали водным раствором порфирина. Для удаления адсорбированного на поверхности порфирина интеркалатный материал промывали водой.

3) К свежеприготовленному гелю $V_2O_5 \cdot nH_2O$ добавляли раствор Po (Pc) в воде. Выпавший осадок отделяли центрифугированием, промывали водой. Полученный интеркалат наносили на стеклянные пластинки и сушили аналогично методике 1. Преимуществом применения геля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ является быстрое образование интеркалата в виде нерастворимого в воде хлопьевидного осадка.

4) Предварительно полученный порошок интеркалата $Bu_4N^+/V_2O_5 \cdot nH_2O$ перемешивали с водным раствором фталоцианина в течение 10 дней. Твердый продукт отделяли центрифугированием и промывали водой.

Реакции по методике 1, 2, 3 проводили как при комнатной температуре, так и при нагревании (60^0C).

Полученные интеркалатные соединения хранили без доступа воздуха.

Основным механизмом интеркаляции в $V_2O_5 \cdot nH_2O$ является катионный обмен. Ксерогель является поливанадиевой кислотой $H_2V_{12}O_{31} \cdot H_2O$ и представляет собой отрицательно заряженные слои V_2O_5 с катионами H_3O^+ и молекулами воды в межслоевом пространстве (d= 11 Å). Таким образом, положительно заряженные и цвиттер-ионные порфирины и фталоцианины способны замещать межслоевые катионы H_3O^+ ксерогеля или предварительно интеркалированные алкиламмонийные катионы. При этом ориентация органических молекул в слоях ксерогеля способствует стабилизации заряда на V_2O_5. Внедрение анионных комплексов в ксерогель не проходит.

Интеркалатные материалы на основе порфиринов и $V_2O_5 \cdot nH_2O$

В работе получены интеркалатные соединения с разной стехиометрией и ориентацией макроциклических комплексов в межслоевом пространстве $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Определяющее влияние на структуру интеркалатного материала оказывает не только строение органической молекулы, но и условия проведения эксперимента.

Так, перемешивание водного раствора 5,10,15,20-тетракис-(4-пиридил)порфирина цинка (III) и ксерогеля приводит к образованию интеркалатного соединения $[PoZn(py^{+}H)_4]_{0.1}V_2O_5{\cdot}H_2O$, межслоевое расстояние которого равно d= 19 Å. Из соотношения величин межслоевого расстояния и молекулярного радиуса Po (16 Å) мы предполагаем наклонную ориентацию молекул порфирина в слоях ксерогеля (схема 2).

Схема 2. Интеркаляция порфирина III в межслоевое пространство $V_2O_5{\cdot}nH_2O$.

Электростатическое взаимодействие отрицательно заряженных слоев V_2O_5 с катионными группами порфирина способствует упаковке такого типа. Межслоевое расстояние интеркалатного соединения определено по данным РФА (рис. 9), состав – по данным элементного анализа и ТГА (рис. 10).

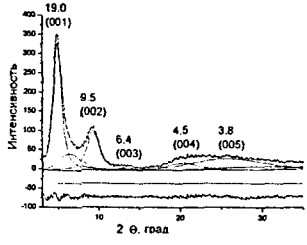


Рисунок 9. Дифрактограмма интеркалатного соединения $[PoZn(py^{+}H)_4]_{0.1}V_2O_5{\cdot}1H_2O$.

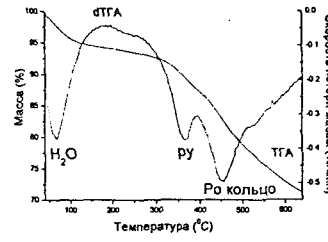


Рисунок 10. ТГА и dТГА кривые $[PoZn(py^{+}H)_4]_{0.1}V_2O_5{\cdot}1H_2O$.

Увеличение межслоевого расстояния ксерогеля в данном случае не приводит к существенному сдвигу полос в ИК-спектре. Характеристические полосы колебаний связи (V-O-V) наблюдаются при 512 и 756 $см^{-1}$, (V=O) связи – при 1011 $см^{-1}$. Полоса при 914 $см^{-1}$ характеризует водородную связь (V–O···H) молекул воды с решеткой пентаоксида ванадия. По данным ИК-спектроскопии полосы, относящиеся к порфирину, в интеркалатном материале не отличаются от полос свободного порфирина (1629, 1597,

1495 (CN_{py})), что подтверждает целостность макроциклического комплекса в интеркалатном соединении.

Внедрение катионного 5,10,15,20-тетракис-(N-метил-4-пиридиний)порфирина цинка (IV) выполнено перемешиванием водного раствора порфирина с порошком либо гелем $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Полученное соединение имеет состав $[PoZn(py^+Me)_4]_{0.06}V_2O_5 \cdot 0.6H_2O$ и межслоевое расстояние d= 12.3 Å, что определено методами ТГА (рис. 11) и рентгенофазового анализа (рис. 12), соответственно.

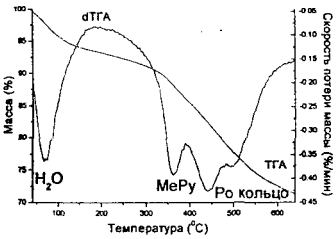


Рисунок 11. ТГА и dТГА кривые $[PoZn(py^+Me)_4]_{0.06}V_2O_5 \cdot 0.6H_2O$.

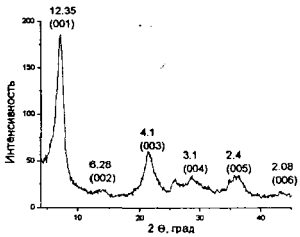


Рисунок 12. Дифрактограмма $[PoZn(py^+Me)_4]_{0.06}V_2O_5 \cdot 0.6H_2O$.

Учитывая размеры катионного тетракис-(N-метил-4-пиридиний)порфирина цинка (17.5×17.5×4 $Å^3$), можно предположить параллельную ориентацию молекул порфирина относительно слоев V_2O_5 (схема 3).

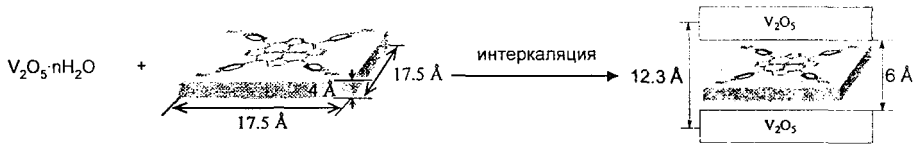


Схема 3. Параллельная ориентация порфирина в межслоевом пространстве V_2O_5 с d= 12.3 Å.

Параллельное расположение молекул катионного тетракис-(N-метил-4-пиридиний)порфирина цинка в слоях ксерогеля выгодно благодаря взаимодействию органического комплекса с V^V–O или V^{IV}=O связями ксерогеля. Молекулы воды, вероятно, принимают участие во взаимодействиях между порфирином и V_2O_5 слоями за счет водородных связей, стабилизируя параллельную ориентацию органических молекул.

В отличие от неметилированного комплекса порфирина, который уже при комнатной температуре раздвигает слои ксерогеля до 19 Å, такое увеличение межслоевого расстояния при внедрении метилированного порфирина цинка в $V_2O_5 \cdot nH_2O$ наблюдается только при нагревании (60^0C). Мы предполагаем, что объяснением этого может служить стерический фактор. Т.е. наличие метильных заместителей на пиридиниевых группах затрудняет взаимодействие положительно заряженных атомов азота с отрицательно заряженными слоями V_2O_5, тем самым, препятствуя наклонной ориентации комплекса **IV** в $V_2O_5 \cdot nH_2O$. При увеличении температуры реакции (60^0C) происходит переориентирование органических молекул в межслоевом пространстве ксерогеля, что приводит к формированию интеркалатного материала $[PoZn(py^+Me)_4]_{0.1}V_2O_5 \cdot H_2O$ с межслоевым расстоянием d= 19 Å. Молекулы катионного порфирина в данном случае принимают наклонную ориентацию в межслоевом пространстве $V_2O_5 \cdot nH_2O$ (рис. 13). При этом наблюдается увеличение содержания порфирина в интеркалатном материале с наклонной ориентацией, что определено по данным ТГА и элементного анализа. По данным ИК-спектроскопии наклонное расположение органических молекул практически не влияет на связи V=O (1012 см$^{-1}$) и V-O-V (756, 518 см$^{-1}$). Отсутствие полосы (V-O···H) в области 918 см$^{-1}$ подтверждает отсутствие взаимодействия молекул воды с решеткой V_2O_5. Стабильность такой упаковки обеспечивается за счет образования многочисленных связей между V–O$^-$ группами ксерогеля и катионными участками порфирина.

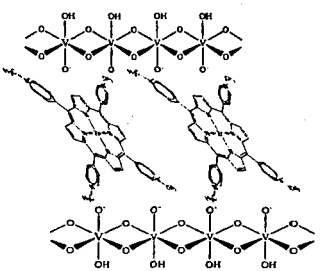


Рисунок 13. Интеркалат $[PoZn(py^+Me)_4]_{0.1}V_2O_5 \cdot H_2O$ с наклонной ориентацией молекул порфирина в слоях ксерогеля.

В работе впервые проведено интеркалирование цвиттер-ионного тетракис-[4-(3-пропансульфонат)пиридиний]порфирина цинка (V) в межслоевое пространство гидратированного пентаоксида ванадия. В результате реакции выделен интеркалатный материал с межслоевым расстоянием d= 17.6 Å (рис. 14). Состав полученного образца $[PoZn(py^{+}PrSO^{-}_{3})_4]_{0.05}V_2O_5{\cdot}1.5H_2O$ определен по данным ТГА (рис. 15) и элементного анализа. В полученном интеркалате с d= 17.6 Å реализуется наклонная ориентация молекул цвиттер-ионного порфирина относительно слоев ксерогеля.

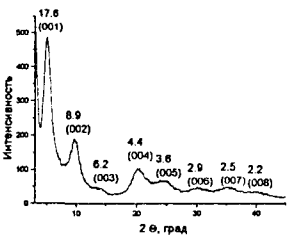


Рисунок 14. Дифрактограмма $[PoZn(py^{+}PrSO^{-}_{3})_4]_{0.05}V_2O_5{\cdot}1.5H_2O$.

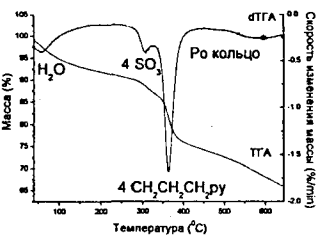


Рисунок 15. Кривые ТГА и dТГА $[PoZn(py^{+}PrSO^{-}_{3})_4]_{0.05}V_2O_5{\cdot}1.5H_2O$.

В табл. 5 представлены основные частоты ИК-спектра интеркалатного соединения $[PoZn(py^{+}PrSO^{-}_{3})_4]_{0.05}V_2O_5{\cdot}1.5H_2O$.

Таблица 5. Частоты в ИК-спектре $[PoZn(py^{+}PrSO^{-}_{3})_4]_{0.05}V_2O_5{\cdot}1.5H_2O$.

Частота, $см^{-1}$	Отнесение полос
1012	ν(V=O)
915	δ(V–O⋯H)
758	δ(V–O–V)
513	δ(V–O–V).
1498, 1458, 1560, 1633	(CC_{py}), (CN_{py})
1180, 1043	(SO_2)

По данным ТГА потеря массы для интеркалата при нагревании проходит в несколько стадий (рис. 15). Первая потеря массы при 40-258^{0}C связана с потерей поверхностной и слабо связанной межслоевой воды, далее идет отщепление пропансульфонатпиридильных заместителей в области температур 258-415^{0}C с последующим распадом порфиринового кольца. При температуре выше 640^{0}C кристаллизуется VO_2, что подтверждено данными РФА.

Нанесение водных растворов порфиринов цинка (**III** и **IV**) на пленки ксерогеля приводит к образованию материала с межслоевыми расстояниями d= 18 и 12.5 Å, т.е. происходит формирование двухфазной системы (рис. 16). При этом наблюдаются различные степени насыщения внутренних и поверхностных слоев ксерогеля. По результатам РФА в скользящем пучке определено, что в поверхностном слое преобладает фаза с d= 18 Å. Наличие двухфазной системы подтверждает предположение, что молекулы порфирина образуют стопочную упаковку в слоях ксерогеля.

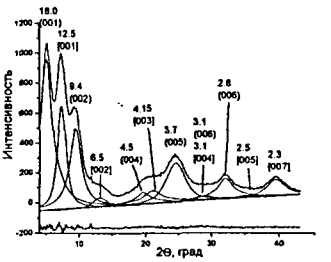


Рисунок 16. Дифрактограмма образца, полученного нанесением раствора Po на пленки $V_2O_5 \cdot nH_2O$.

Интеркалатные материалы на основе фталоцианинов и $V_2O_5 \cdot nH_2O$

В работе впервые выполнена интеркаляция фталоцианинов в межслоевое пространство ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$. В качестве основных методов применяли интеркалирование фталоцианинов из водного раствора в ксерогель и обменную реакцию с предварительно интеркалированным $Bu_4N^+/V_2O_5 \cdot nH_2O$ соединением. Внедрение объемных фталоцианиновых молекул приводит к сильному разупорядочению структуры ксерогеля, поэтому дифрактограммы интеркалатных материалов имеют уширенные пики, что затрудняет их расшифровку.

В работе выделены интеркалатные соединения с разной стехиометрией в зависимости от заместителей во фталоцианиновом кольце. Внедрение фталоцианинов в ксерогель без нагревания приводит к образованию материалов с межслоевым расстоянием около 13 Å (табл. 6). В данных гибридных системах молекулы фталоцианина ориентированы параллельно слоям ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Все полученные интеркалатные соединения

исследованы методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, состав определен по данным ТГА и элементного анализа.

Таблица 6. Условия реакций интеркаляции фталоцианинов в ксерогель $V_2O_5 \cdot nH_2O$ и продукты внедрения.

Фталоцианин	Условия интеркаляции	Межслоевое расстояние *d*, Å	Состав интеркалатного материала
VI	10 дней, порошок $V_2O_5 \cdot nH_2O$	13.7	$[PcZn(Opy^+H)_4]_{0.06}V_2O_5 \cdot H_2O$
VI	2 дня, гель $V_2O_5 \cdot nH_2O$	13.0	$[PcZn(Opy^+H)_4]_{0.06}V_2O_5 \cdot H_2O$
VII	10 дней, порошок $V_2O_5 \cdot nH_2O$	12.4	$[PcZn(Opy^+Me)_4]_{0.06}V_2O5 \cdot H_2O$
VII	1 день, гель $V_2O_5 \cdot nH_2O$	12.1	$[PcZn(Opy^+Me)_4]_{0.05}V_2O_5 \cdot H_2O$
VII	2 дня, гель $V_2O_5 \cdot nH_2O$, 60^0C	20.0 и 12.0	Двухфазная система
VIII	1 сутки, гель $V_2O_5 \cdot nH_2O$	12.6	$[PcZn(Opy^+PrSO^-_3)_4]_{0.02}V_2O_5 \cdot H_2O$
VIII	10 дней, порошок $V_2O_5 \cdot nH_2O$	12.8	$[PcZn(Opy^+PrSO^-_3)_4]_{0.02}V_2O_5 \cdot H_2O$
VIII	10 дней, порошок $V_2O_5 \cdot nH_2O$, 60^0C	19.3 и 11.3	Двухфазная система

Как и в случае порфиринов, нагревание реакционной смеси при проведении интеркаляции приводит к переориентированию молекул фталоцианина и увеличению межслоевого расстояния. В случаях катионного тетракис-[3-(N-метил)пиридинийокси]фталоцианина цинка (**VII**) и цвиттер-ионного тетракис-[3-(3-пропансульфонат)-пиридинийокси]фталоцианина цинка (**VIII**) при нагревание реакционной смеси происходит образование двухфазных систем. Увеличение межслоевого расстояния до 19-20 Å связано с наклонной упаковкой молекул фталоцианина в слоях ксерогеля.

Внедрение малых катионов, например алкиламмонийных катионов, в слоистые соединения способствует увеличению межслоевого расстояния и дальнейшему их обмену на более объемные органические молекулы. С этой целью в работе получен интеркалатный комплекс $(Bu_4N^+)_{0.2}V_2O_5 \cdot H_2O$ с межслоевым расстоянием *d*= 16.2 Å. Интеркаляцию фталоцианинов проводили по реакции катионного обмена $(Bu_4N^+)_{0.2}V_2O_5 \cdot H_2O$ материала с водными растворами фталоцианинов цинка. В зависимости от времени реакции проходит полный или частичный обмен

тетрабутиламмонийных катионов на молекулы фталоцианина. В работе получены материалы разного состава (табл. 7).

Таблица 7. Продукты интеркаляции фталоцианинов в $(Bu_4N^+)_{0.2}V_2O_5 \cdot H_2O$ материал.

Условия интеркаляции	Межслоевое расстояние *d*, Å	Состав интеркалатного материала
3 дня	16.0 и 12.5	$[(Bu_4N^+)_{0.1}(PcZn(Opy^+Me)_4)_{0.03}]V_2O_5 \cdot H_2O$
10 дней	12.5	$[PcZn(Opy^+Me)_4]_{0.06}V_2O_5 \cdot H_2O$
10 дней	13.0	$[PcZn(Opy^+H)_4]_{0.07}V_2O_5 \cdot 0.9H_2O$
10 дней	12.6	$[PcZn(Opy^+PrSO^-_3)_4]_{0.02}V_2O_5 \cdot H_2O$

Наличие тетрабутиламмонийных катионов в интеркалатном материале контролировали методами ИК-спектроскопии и ТГА.

Интеркаляция макроциклических молекул в ксерогель $V_2O_5 \cdot nH_2O$ во всех случаях не приводит к изменению структуры слоев V_2O_5, наблюдается только увеличение межслоевого расстояния *d*. В работе определены размеры кристаллитов в кристаллографическом направлении (00*l*) интеркалатных соединений и исходного ксерогеля и значения коэффициентов разупорядочения *K'* (табл. 8).

Таблица 8. Данные рентгенофазового анализа для ксерогеля и интеркалатных материалов.

Образец	Межслоевое расстояние *d*, Å	Коэффициент разупорядочения, *K'*	Размер кристаллитов *D*, Å
$V_2O_5 \cdot nH_2O$	11.15	0.045	325
$[PoZn(py^+Me)_4]_{0.06}V_2O_5 \cdot 0.6H_2O$	12.35	0.063	170
$[PoZn(py^+PrSO^-_3)_4]_{0.05}V_2O_5 \cdot 1.5H_2O$	17.60	0.150	100

С увеличением межслоевого расстояния *d* для интеркалатных соединений коэффициент разупорядоченности *K'* увеличивается, что связано с отсутствием непосредственного взаимодействия между слоями V_2O_5 (турбостратное разупорядочение). Дифрактограммы интеркалатных соединений имеют уширенные пики, что обусловлено малыми размерами кристаллитов. Такие результаты показывают перспективность использования интеркалатных соединений на основе макроциклических комплексов и $V_2O_5 \cdot nH_2O$ для получения нанокаталитических систем.

Выводы

1. Получены интеркалатные материалы на основе ферроцена и кобальтоцена и диселенида титана состава $(MCp_2)_{0.3}TiSe_2$ (M= Fe, Co). Впервые показана возможность интеркалирования металлоценов из паровой фазы в слоистые дихалькогениды титана.

2. Установлено, что стехиометрия интеркалатного материала не зависит от природы металлоцена и способа интеркалирования металлоорганического соединения.

3. Замечено, что ход реакции определяет выбор растворителя. Наиболее эффективным растворителем для получения интеркалатных соединений из растворов металлоценов является ТГФ. При использовании MeCN и $CHCl_3$ наблюдается взаимодействие кобальтоцена с растворителем в присутствии $TiSe_2$ с образованием производных (η^5-циклопентадиенил)(η^4-циклопентадиен)кобальта.

4. Впервые проведены исследования электронных взаимодействий между компонентами гибридной системы. На основании данных ЯГР-спектроскопии $(FeCp_2)_{0.3}TiSe_2$ и вычисленных величин магнитного момента $(MCp_2)_{0.3}TiSe_2$ установлено, что интеркаляция приводит не только к окислению молекулы металлоцена, но и к донированию электронной плотности от $TiSe_2$ на молекулу металлоцена.

5. Полученные интеркалатные материалы $(MCp_2)_{0.3}TiSe_2$ (M= Fe, Co) проявляют металлические свойства в области низких температур.

6. Определено, что термический распад металлоценов, интеркалированных в решетку $TiSe_2$, приводит к получению материалов, в которых магнитные частицы ($CoSe_2$) равномерно распределены в немагнитной матрице ($TiSe_2$).

7. Получены новые гибридные материалы путем внедрения замещенных порфиринов и фталоцианинов в ксерогель пентаоксида ванадия.

8. Установлено, что состав интеркалатных материалов и расположение внедряемых молекул в межслоевом пространстве зависит от природы органической молекулы и условий проведения реакции интеркаляции.

9. Наиболее выгодная (параллельная или наклонная) ориентация молекул в слоях $V_2O_5 \cdot nH_2O$ определяется возможностью нейтрализации частичного отрицательного заряда на V_2O_5 слоях за счет взаимодействия с катионными группами внедренных молекул.

10. Впервые замечено, что увеличение температуры реакции интеркаляции приводит к переориентированию органических молекул в слоях $V_2O_5 \cdot nH_2O$ и увеличению межслоевого расстояния.

11. Показано, что интеркаляция макроциклических комплексов в слои ксерогеля приводит к уменьшению размеров частиц интеркалатных соединений, что является перспективным для получения наноматериалов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Суворова О.Н., Домрачев Г.А., Щупак Е.А., Кудрявцева Г.С., Фукин Г.К., Кетков С.Ю., Василевская И.Л. Реакции металлоценов в процессе интеркаляции в слоистую решетку $TiSe_2$ // Известия Академии Наук Серия химическая. – 2007. – № 5. – С. 876-880.

2. Титов А.Н., Шайдарова Н.А., Овсянников С.В., Щенников В.В., Кудрявцева Г.С., Кетков С.Ю. Фазовые переходы в диселениде титана, интеркалированном кобальтоценом, при высоком давлении до 20 GPa // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50. – вып. 5. – С. 901-904.

3. Lapok L., Schnurpfeil G., Gerdes R., Gorun S. M., Suvorova O., Kudryavtseva G., Wöhrle D. Synthesis of charged triazatetrabenzocorroles, phthalocyanines and tetrapyridylporphyrin, and their activities in the co-sensitized photooxydation of 2-mercaptoethanol // J. Porphyrins Phthalocyanines. – 2009. – v. 13. – № 2. – P. 346-357.

4. Кудрявцева Г.С., Суворова О.Н., Домрачев Г.А., Щупак Е.А., Кириллов А.И., Зайцев А.А. Исследование интеркалатных соединений порфиринов цинка в ксерогель $V_2O_5 \cdot nH_2O$ // Известия Академии Наук Серия химическая. – 2009. – № 7. – С. 1114-1121.

Тезисы докладов конференций

5. Schupak E., Suvorova O., Kudryavtseva G., Vasilevskaya L., Fukin G., Ketkov S., Titov A., Yarmoshenko Yu. Reaction of cobaltocene with acetonitrile intermediated by titanium diselenide // Международная конференция «From molecules towards materials»: Тез. докл. – Нижний Новгород, 2005. – С. P97.

6. Щупак Е.А., Суворова О.Н., Кудрявцева Г.С., Василевская И.Л., Кутырева В.В., Фукин Г.К., Кетков С.Ю. Реакция интеркаляции металлоценов в слоистые неорганические соединения // Международная конференция «Органическая химия от

Бутлерова и Бейльштейна до современности»: Тез. докл. – Санкт-Петербург, 2006. – С. 563-564.

7. Кудрявцева Г.С., Суворова О.Н., Домрачев Г.А., Щупак Е.А., Кириллов А.И., Зайцев А.А. Получение и исследование каталитических свойств макроциклических комплексов, иммобилизованных на ксерогеле пентаоксида ванадия (V), в процессе окисления 2-меркаптоэтанола // X Молодежная конференция по органической химии: Тез. докл. – Уфа, 2007. – С.79.

8. Suvorova O., Domrachev G., Shupak E., Kudriavtseva G., Kirillov A., Zaytsev A., Wöhrle D., Bazyakina N. Porphyrine zinc (II) intercalated V_2O_5 xerogels // V Международная конференция по порфиринам и фталоцианинам: Тез. докл. – Москва, 2008. – С. 436.

9. Bazyakina N., Maximova K., Kudryavtseva G., Gerdes R., Tsareva O., Schupak E., Wöhrle D., Suvorova O. Phthalocyanine synthesis under microwave irradiation // V Международная конференция по порфиринам и фталоцианинам: Тез. докл. – Москва, 2008. – С. 301.

10. Kudryavtseva G., Suvorova O., Domrachev G., Wöhrle D., Schupak E., Kirillov A., Zaytsev A Photocatalitic activity of porphyrine and phthalocyanine zinc (II) intercalated V_2O_5 xerogel // Международная конференция по металлоорганической и координационной химии: Тез. докл. – Н. Новгород, 2008. – С. Y7.

11. Schupak E., Kudryavtseva G., Titov A., Suvorova O., Domrachev G., Kutureva V., Kirillov A. The study of composite materials on the base of metallocene intercalated layered inorganic compounds // Международная конференция по металлоорганической и координационной химии: Тез. докл. – Н. Новгород, 2008. – С. P91.

12. Кудрявцева Г.С., Суворова О.Н., Домрачев Г.А., Щупак Е.А., Василевская И.Л., Кутырева В.В., Фукин Г.К., Кетков С.Ю. Реакция интеркаляции металлоценов в слоистые неорганические соединения // 11-ая Нижегородская сессия молодых ученых: Тез. докл. – Нижний Новгород, 2006. – С. 142-143.

13. Кудрявцева Г.С., Суворова О.Н., Домрачев Г.А., Щупак Е.А., Кириллов А.И., Зайцев А.А. Получение и исследование каталитических свойств макроциклических комплексов кобальта на ксерогеле пентаоксида ванадия (V) в процессе окисления 2-

меркаптоэтанола // 12-ая Нижегородская сессия молодых ученых: Тез. докл. – Нижний Новгород, 2007. – С. 156-157.

14. Суворова О.Н., Кудрявцева Г.С., Щупак Е.А., Кириллов А.И., Кетков С.Ю., Домрачев Г.А. Наноструктурированные материалы на основе органических комплексов металлов и слоистых неорганических соединений // XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии: Тез. докл. – Санкт-Петербург, 2009. – С. 499.

Подписано в печать 03.07.09. Формат 60 x 84 $^{1}/16$. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ 466.

Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева.
Типография НГТУ. 603950, Нижний Новгород, ул. Минина, 24.