

атомов металла и халькогена при локализации пары электронов между ними. В халькогенидах РЗМ у металла образуются гибридные sd^2 -орбитали, по конфигурации похожие на p -орбитали, с помощью которых он взаимодействует с p -орбиталями атома халькогена. Поэтому можно предположить большую взаимную растворимость в системе $PbTe-EuTe$.

Изучения фазового равновесия в системе показало, что растворимость на основе теллурида свинца составляет 15 мол.% $EuTe$.

Для изучения электрофизических свойств сплавов $(PbTe)_{1-x}(EuTe)_x$ из лигатуры были синтезированы образцы, содержащие 5, 10 и 15 мол.% $EuTe$. Максимальная температура синтеза составляла 1200 К. После синтеза сплавы гомогенизировали при 1000 К в течение недели. В результате получали компактные образцы серого цвета с металлическим блеском, пригодные для электрофизических измерений.

В температурном интервале 300–1000 К изучены термоэлектрические свойства $(PbTe)_{1-x}(EuTe)_x$. Установлено, что сплавы, содержащие 10 и 15 мол.% $EuTe$ ведут себя аналогично теллуриду свинца, т.е. с увеличением температуры до 500 К (у чистого $PbTe$ до 450 К) электропроводимость уменьшается, а затем с наступлением собственной проводимости электропроводность увеличивается. Такой характер изменения наблюдается и в температурной зависимости термо-э.д.с.

С увеличением содержания $EuTe$ ΔE увеличивается от 0,3–0,4 эВ (у чистого $PbTe$) до 0,6 эВ при содержании сплава, содержащего 10 мол.% $EuTe$. У сплавов $PbTe$, содержащих теллурид европия, $4f$ -уровни расположены ниже края валентной зоны. Термо-э.д.с. этих сплавов при высоких температурах знаки не меняет. Такое утверждение подтверждается описанным выше более резким увеличением энергии активации носителей ΔE_g при легировании $PbTe$ теллуридом европия, так как возбуждение электронов в этом случае происходит преимущественно из валентной зоны, а не с $4f$ -уровней, как при легировании теллурида свинца с теллуридом иттербия.

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ОСНОВЕ НОВЫХ КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ

Быков М.В., Белова М.В., Мисько О.И.

Иркутский государственный университет

664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, д. 1

В практике гомогенного катализа превращений ненасыщенных углеводородов комплексами переходных металлов значительное место

занимает природа лигандов, в том числе моно-, би- и тридентатных, содержащих фосфор, азот, серу, кислород или их комбинацию. При этом при сравнительном анализе эффективности нейтральных и катионных комплексов предпочтение отдается последним. В ряду переходных металлов комплексы палладия успешно используются как активные и селективные катализаторы превращения ненасыщенных углеводородов. Катализаторы на основе бис(ацетилацетонато) палладия и эфирата трифторида бора, в том числе модифицированные соединениями трехвалентного фосфора, обладают большим потенциалом в превращении ненасыщенных углеводородов. Свою эффективность, характеризуемую высокой селективностью и конверсией исходных субстратов в целевые продукты, они проявили в процессах позиционной изомеризации α -алкенов, теломеризации диенов со вторичными аминами, димеризации стирола, полимеризации норборнена и его производных. Ранее нами был описан новый метод синтеза ряда катионных комплексов палладия состава $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{PAr}_3)_2]\text{BF}_4$ в одну стадию взаимодействием $\text{Pd}(\text{acac})_2 + 2\text{PAr}_3 + 2\text{BF}_3\text{OEt}_2$. Каталитические системы состава $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{PAr}_3)_2]\text{BF}_4/\text{BF}_3\text{OEt}_2$ при тестировании проявили весьма высокую активность и селективность (до 100%) в процессах димеризации стирола и аддитивной полимеризации норборнена.

В данном докладе обсуждаются результаты исследований, связанных с разработкой нового поколения высокоэффективных каталитических систем на основе катионных комплексов палладия состава $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{L}^1)(\text{L}^2)]\text{BF}_4$ или $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{L}^1\text{L}^2)]\text{BF}_4$ и эфирата трифторида бора (где $\text{L}^1=\text{L}^2$ или PPh_3 , $\text{L}^2 = \text{PCy}_3$, $\text{P}(i\text{-Pr})_3$, PBu_3 , HNEt_2 , HNBu_2 , HNOct_2 , морфолин; $\text{L}^1\text{L}^2=\text{dppp}$, dppb , dppf , phen , biyu) для реакций теломеризации бутадиена со вторичными аминами, селективной димеризации винилароматических углеводородов, аддитивной полимеризации норборнена и его производных

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы, гос. контракт № 14.740.11.0486.

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ ПРИ ЧАСТИЧНОМ ЗАМЕЩЕНИИ ПОЗИЦИЙ In^{3+} НА W^{6+}

Белова К.Г., Спасищева И.В., Кочетова Н.А., Анимица И.Е.

Уральский государственный университет
620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, д. 51