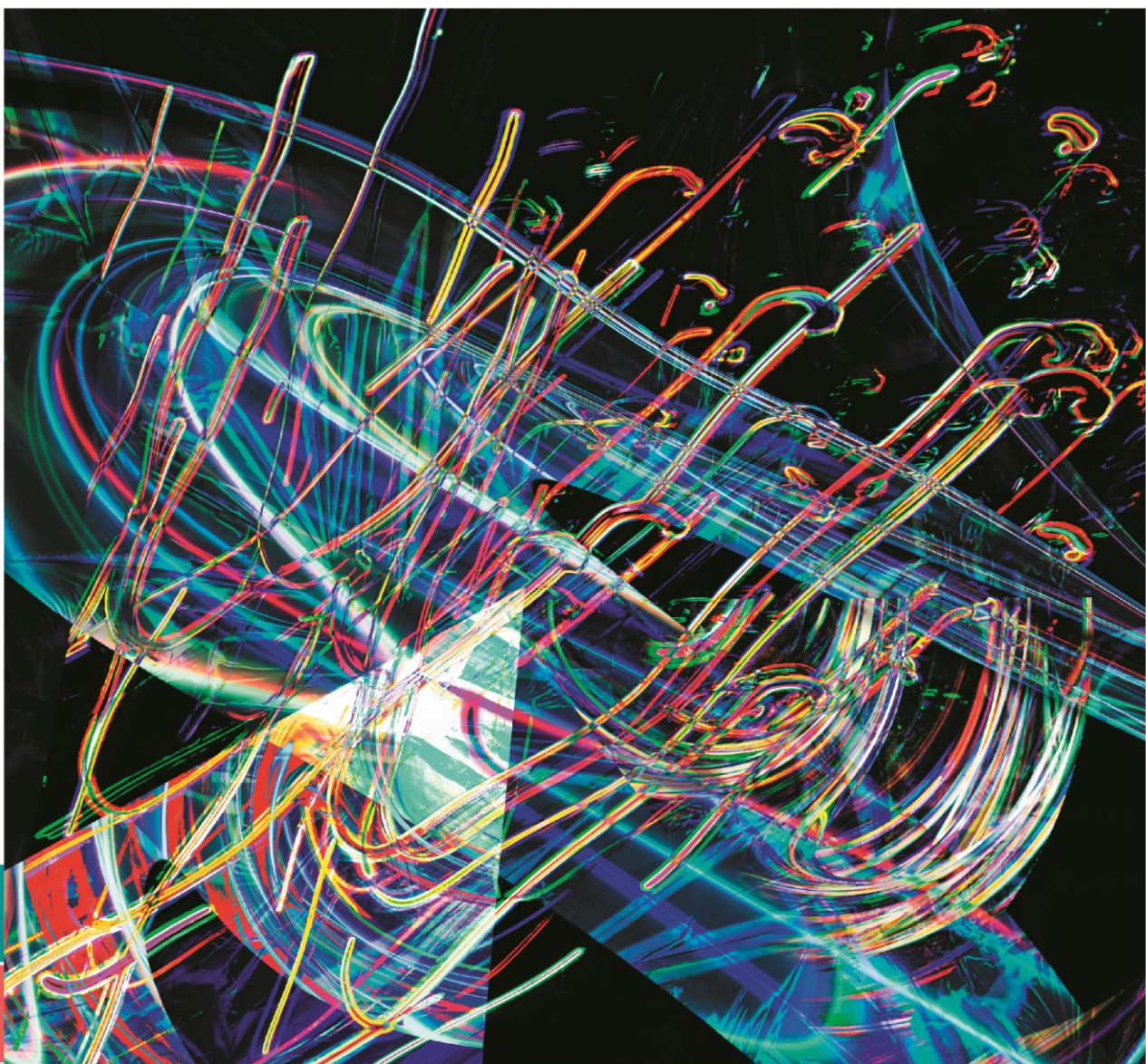




# МАТЕРИАЛЫ XXX МЕНДЕЛЕЕВСКОЙ ШКОЛЫ-КОНФЕРЕНЦИИ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ

2020 ГОД,  
МОСКВА

ВТОРОЙ ТУР XXX МЕНДЕЛЕЕВСКОГО КОНКУРСА  
СТУДЕНТОВ-ХИМИКОВ 2019-2020 Г.Г.  
(ПРОВОДИТСЯ В ДИСТАНЦИОННОМ РЕЖИМЕ)



ИССЛЕДОВАНИЯ / ТЕХНОЛОГИИ

УДК 54  
ББК 24я43  
С23

**С23 СБОРНИК ТЕЗИСОВ. XXX МЕНДЕЛЕЕВСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ.** – Москва 2020 – Мб. [Электронное издание]

ISBN 978-5-00171-535-1

В сборнике представлены работы победителей I тура XXX Менделеевского конкурса студентов по номинациям «Исследования по химии» и «Исследования и разработки по химической технологии»

В I туре конкурса участвовало 165 работ студентов из 33 вузов 22 городов РФ и КНР. На основании независимых рецензий жюри определило 94 победителя, которые прошли во II тур. Им предстоит защищать свои работы на XXX школе-конференции молодых учёных в Москве.

Менделеевский конкурс студентов учредило сообщество химиков России в 1990 году.

Его цель – выявлять и поддерживать талантливых студентов химических специальностей, поощрять их научно-исследовательскую работу. За 30 лет Менделеевский конкурс стал известным и престижным академическим соревнованием среди университетской молодёжи России. Сборник предназначен для научных работников, преподавателей, аспирантов и студентов, специализирующихся в области химии и химической технологии.

УДК 54  
ББК 24я43

**Учредитель и организатор Менделеевского конкурса с 1990 года  
Некоммерческое партнёрство  
«Содействие химическому и экологическому образованию»**

**РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:**

доктор химических наук, профессор **Г.В. Лисичкин** - председатель

доктор химических наук, профессор **С.С. Карлов**

доктор химических наук, профессор **М.А. Маслов**

доктор физико-математических наук, профессор **Е.А. Пазюк**

доктор химических наук, профессор **С.М. Пестов**

доктор технических наук, профессор **А.К. Фролова**

доктор химических наук, вед. научн. сотр. **О.А. Шляхтин**

кандидат химических наук, доцент **В.Д. Юловская**

ISBN 978-5-00171-535-1

© Авторы, 2020

**XXX МЕНДЕЛЕЕВСКАЯ  
КОНФЕРЕНЦИЯ  
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ**

**27–29 ОКТЯБРЯ 2020**

**МОСКВА  
Сборник тезисов**

Номинация 1

Исследования по химии

Секция «Физическая и аналитическая химия»

# ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ НИТРО-, АЗО- И НИТРОАЗОСОЕДИНЕНИЙ НА КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ 2-ПРОПАНОЛА

Студентка 4 курса Белова А.В.

Руководитель профессор Лефёдова О.В.

*Ивановский государственный химико-технологический университет*  
*aleksandra.belova.1998@mail.ru*

Продукты гидрогенизации замещенных нитро- и азобензолов крайне востребованы в синтезе широкого спектра соединений – красителей и пигментов, прекурсоров лекарственных субстанций и биологически активных добавок, фотостабилизаторов полимеров, шин и резин, в синтезе гербицидов, инсектицидов и пр. С этой точки зрения, замещенные 2-нитро-2'-гидроксиазобензолы, имеющие в своем составе *орто*-сопряженные реакционноспособные группы, представляют особый интерес. Отличительной особенностью превращений этих соединений в условиях гидрогенизации является получение продуктов, содержащих бензотриазольный цикл. Анализ результатов исследований свидетельствует о том, что образование цикла, происходит вследствие внутримолекулярной перегруппировки промежуточных комплексов ассоциативного типа – «2-нитро-2'-гидроксиазобензол – водород». В противном случае, высокая скорость взаимодействия нитро- или азогруппы с водородом может привести к образованию соответствующих 2-нитроанилинов, 2-амино-2'-гидроксиазолов и полностью исключить образование цикла. Информация о кинетике и стадийности превращений подобных или других соединений, содержащих сопряженные группы, в литературе крайне недостаточна.

Цель работы – изучение стадийности и кинетики превращений 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазола (2НАБ) и 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазола (4НАБ) в водных растворах 2-пропанола на скелетном никеле и нанесенном палладиевом катализаторе.

Проведение сравнительного анализа результатов исследований стадийности и кинетики гидрогенизации 2НАБ и 4НАБ в сопоставлении с данными по скоростям превращений 4-нитроанилина и 4-амино-2'-гидрокси-5'-метилазола позволяет говорить об аналогии изменений скоростей превращения нитро- и азогрупп, как в составе 2НАБ, 4НАБ, так и 4-нитроанилина и 4-амино-2'-гидрокси-5'-метилазола (4ААБ). Для сохранения высокой селективности реакции по отношению к продуктам, содержащим бензотриазольный цикл (БТЦ), необходимо использование каталитических систем, обеспечивающих более высокую скорость взаимодействия водорода с нитрогруппой по отношению к азогруппе. Установлено, что с этой точки зрения, использование скелетного никеля в изученных составах растворителя более предпочтительно по сравнению с нанесенным палладиевым катализатором. Одной из причин повышенной селективности скелетного никеля по сравнению с нанесенным палладиевым катализатором может быть различное соотношение слабосвязанной и прочносвязанных форм адсорбированного водорода. В работе для скелетного никеля установлены однотипные зависимости как между селективностью гидрогенизации 2НАБ по отношению к БТЦ, так и 4НАБ – к 4НА от pH водного раствора 2-пропанола и зависимость выхода БТЦ и 4НА от соотношения количеств слабосвязанной, молекулярной и прочносвязанной, атомарной форм адсорбированного водорода

# КАЛЬЦИЙ-СЕЛЕКТИВНЫЕ ТВЕРДОКОНТАКТНЫЕ КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ НЕЙТРАЛЬНОГО ИОНОФОРА

Студентка 2 курса Бондарь А.В.

Руководитель профессор Михельсон К.Н.

Санкт-Петербургский государственный университет  
amiyami67@mail.ru

Кальций является одним из важнейших электролитных составляющих крови. Известно, что в клиническом анализе важно определять не общее содержание кальция, доступное многим аналитическим методам, а концентрацию ионизированного кальция, которая коррелирует с его активностью [1]. Для решения этой задачи применяют потенциометрические сенсоры: ионоселективные электроды (ИСЭ) [2]. Однако потенциометрические измерения не обеспечивают достаточной точности, относительная погрешность результатов составляет 1-8%. Недавно было предложено использовать ИСЭ не в потенциометрическом, а в хроноамперометрическом режиме измерений: потенциал ИСЭ искусственно поддерживается постоянным, при изменении состава раствора регистрируется ток: пик, который постепенно спадает к нулю. Интегрированием тока получают кулонометрический сигнал [3]. Это позволяет снизить относительную погрешность определения концентраций ионов до 0.1% [4]. Но до сих пор подобные исследования проводились только с  $K^+$ -ИСЭ.

В данной работе режим хроноамперометрических измерений впервые применен к электродам, селективным к ионам  $Ca^{2+}$ . Были изготовлены твердоконтактные электроды, представлявшие собой стержни из стеклоуглерода в тефлоновых корпусах, со слоем электрополимера полиэтилендиокситиофена (PEDOT), допированного полистиролсульфонатом (PSS). Электрополимеризацию впервые проводили из смешанного водно-ацетонитрильного раствора мономера EDOT и соли NaPSS, что сильно упростило всю процедуру. Поверх слоя PEDOT-PSS наносили аликвоты мембранного коктейля, содержавшего нейтральный ионофор диэтил N,N'-[(4R,5R)-4,5-диметил-1,8-диокса-3,6-диоксаоктаметилен]бис (12-метиламинододеканоат), поливинилхлорид и пластификатор 2-нитрофенил октиловый эфир, растворенные в тетрагидрофуране (ТГФ). По мере испарения ТГФ на поверхности слоя формировался сенсорный слой, селективный к ионам  $Ca^{2+}$ .

В потенциометрическом режиме ИСЭ проявили Нернстовский отклик на ионы  $Ca^{2+}$  в пределах  $10^{-1} - 10^{-6}$  М. В режиме хроноамперометрических измерений электроды позволили проводить измерения в области  $10^{-2} - 10^{-4}$  М, что перекрывает физиологический диапазон концентраций ионизированного кальция в крови (1,16 – 1,32 мМ). Режим хроноамперометрических измерений был нами модифицирован в сравнении с предложенным в работе [3], что позволило сделать пики тока более узкими и воспроизводимыми, а также улучшить фиттинг экспериментальных кривых тока и заряда.

## Литература

1. A. Lewenstam, *Electroanalysis*, **2014**, 26, 1171.
2. К.Н. Михельсон, М.А. Пешкова, *Успехи химии*, **2015**, 84, 555.
3. E. Hupa, U. Vanamo, J. Bobacka, *Electroanalysis*, **2015**, 27, 591.
4. T. Han, U. Mattinen, J. Bobacka, *ACS Sens.*, **2019**, 4, 900.

# НОВЫЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ ЗОНДЫ ГИДРОФОБНЫХ ОБЛАСТЕЙ ТРАНСПОРТНЫХ БЕЛКОВ КРОВИ НА ОСНОВЕ ТЕТРАМЕТИЛЗАМЕЩЕННОГО BODIPY

Студент 4 курса Бочаров П.С.

Руководитель м.н.с. Ксенофонов А.А.

*Ивановский государственный химико-технологический университет*

*bochpavl@gmail.com*

В последнее время довольно популярным стало направление супрамолекулярного комплексообразования люминесцентных маркеров с различными биообъектами. Вследствие растущего интереса к этой теме большое внимание приковано к перспективным флуоресцентным красителям класса BODIPY (бор(III)дипиррометенаты). Ранее уже было показано, что BODIPY могут взаимодействовать с различными белками и пептидными группами, выступая в качестве флуоресцентных сенсоров и маркеров. Это связано с тем, что большинство соединений данного класса гидрофобны и могут локализоваться в гидрофобных полостях различных биомолекул. Важность разработки и использования таких люминесцентных зондов, способных реагировать на изменение своего окружения заключается в том, что фолдинг и устойчивость белков в водном растворе определяются тонким балансом водородного связывания, электростатических и гидрофобных взаимодействий. Гидрофобные взаимодействия обеспечивают основную структурную стабильность белков и являются ключом к пониманию молекулярного распознавания биологических функций и многих заболеваний, связанных с неправильным формированием белков. Кроме того, точечные мутации и повреждения белков могут приводить к увеличению их гидрофобной поверхности.

Таким образом, целью данного исследования стало изучение процесса супрамолекулярного комплексообразования алкилзамещенных BODIPY с бычьим сывороточным альбумином (BSA) и влияния длины алкильной цепи в 2,6-положениях дипирринового остова с использованием спектральных методов (спектрофотометрия, спектрофлуориметрия, 3D-спектрометрия, синхронная спектрометрия) и молекулярного докинга энергетических характеристик взаимодействия флуорофоров с белком. Для большей биорелевантности исследования был проведен молекулярный докинг с человеческим сывороточным альбумином (HSA). Было обнаружено, что комплексы «тушатся» в присутствии BSA, а дальнейшее увеличение углеводородной цепи в 2,6 положениях BODIPY приводит к разгоранию флуоресценции в присутствии белка. Из молекулярного докинга видно, что BODIPY локализуются в А домене молекулы белка, супрамолекулярные комплексы с которым образованы преимущественно за счет специфических взаимодействий. Полученные результаты позволяют сделать вывод о возможности использования красителей класса BODIPY в качестве зондов гидрофобных областей транспортных белков крови.

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ФОРМАЗАНА В КЛЕТКАХ ЦИАНОБАКТЕРИЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОКСИЧНОСТИ РАСТВОРОВ

Студентка 4 курса Веселова Е.В.

Руководитель к.б.н. Фокина А. И.

Вятский государственный университет, Киров

veselova.katya01@mail.ru

Для проведения экологического мониторинга развивается направление использования микрокристаллоскопических реакций образования кристаллов формазана (ТФФ) красного цвета в результате действия клеточной дегидрогеназы на 2,3,5-трифенилтеразолия хлорид (ТТХ), протекающих в микроорганизмах, аналитический эффект которых зависит от токсического действия окружающей среды на микроорганизмы. Целью установить влияние различных факторов на получение аналитического сигнала тетразолюно-топографическим методом.

Объектом исследования была методика определения токсичности растворов тетразолюно-топографическим методом с использованием циано-бактерий (ЦБ); предметом – влияние различных факторов на результат, получаемый данной методикой. В ходе исследования использовали культуру ЦБ *Nostoc paludosum* с титром  $10^7$  кл. /см<sup>3</sup>:

- 1) доказывали образование ТФФ из ТТХ в клетках ЦБ (метод спектрофотометрии);
- 2) изучали влияние рН на образование ТФФ в ЦБ (метод прямого счета под микроскопом, метод спектрофотометрии).

Экспозиция составила 20 часов. Затем культуру отделяли от раствора центрифугированием и заливали на 3 часа 0,1%-ным раствором ТТХ. Далее методом прямого счета под микроскопом (определяли долю клеток с кристаллами ТФФ), а также параллельно методом спектрофотометрии (содержание ТФФ в клетках МО).

3) получали формазан по методике «Рекомендации по внедрению метода определения дегидрогеназной активности ила». ТТХ восстанавливали до ТФФ глюкозой [1]. Доказывали методом спектрофотометрии, что образовавшееся вещество ТФФ. Далее исследовали влияние  $\text{Cu}^{2+}$  и флорасулама на концентрацию ТФФ в растворе;

4) исследовали влияние экстрагента (ацетон, этилацетат, этиловый спирт) на результат определения формазана методом спектрофотометрии.

С помощью метода спектрофотометрии доказано, что в клетках ЦБ из ТТХ образуется ТФФ. При 490 нм на спектрограмме наблюдается пик, характерный для определяемого вещества.

Результаты подсчета клеток с ТФФ под микроскопом и спектрофотометрии позволили сделать вывод о том, что оптимальными значениями рН для определения токсичности данным методом являются 4–9. При рН 2 и 3, клетки ЦБ погибали во всех вариантах, кроме рН = 3 +флорасулам.

Установлено, что сульфат меди(II) и флорасулам не влияют достоверно на концентрацию формазана в пределах изученных концентраций.

В качестве экстрагента ТФФ лучше использовать ацетон, так как его использование позволяет определять формазан в более широком диапазоне значений концентраций.

## Литература

1. Инструкция по лабораторному контролю очистных сооружений на животноводческих комплексах. Часть III. Приложение I. М., 1984.



# ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ МЕМБРАН МФ-4СК И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГИДРОФОБНЫХ АМИНОКИСЛОТ

Студентка 4 курса Евдокимова Д.Д.  
Руководитель доцент, д.х.н. Паршина А.В.  
Воронежский государственный университет  
E-mail: evdokimova\_dd99@mail.ru

Аминокислоты аланин, валин, фенилаланин являются компонентами различных фармацевтических препаратов, спортивного питания и пищевых продуктов. В связи с этим актуальной задачей является разработка экспрессных методов определения их ионных форм в водных растворах. Перспективно для этих целей создание мультисенсорных систем на основе ионообменных материалов, включая гибридные мембраны [1]. Целью нашей работы стала разработка перекрестно чувствительных ПД-сенсоров (аналитический сигнал – потенциал Доннана) на основе мембран МФ-4СК, модифицированных углеродными нанотрубками (УНТ), для определения катионов и цвиттер-ионов гидрофобных аминокислот в водных растворах при  $pH < 7$ .

Исследовали эквимоллярные солянокислые растворы аминокислот аланина, валина, фенилаланина с концентрациями компонентов от  $1,0 \cdot 10^{-4}$  до  $1,0 \cdot 10^{-1}$  М. Мембраны МФ-4СК+УНТ для ПД-сенсоров содержали допант лишь в  $\frac{1}{2}$  образца. Конец этой части контактировал с раствором аналита при исследовании характеристик ПД-сенсоров. Образцы были получены методом отливки. Раствор полимера для модифицированной части содержал УНТ и диспергировался с помощью ультразвуковой обработки. Раствор полимера для немодифицированной части обработке не подвергался.

Установлено, что в растворах всех исследуемых аминокислот чувствительность ПД-сенсоров на основе мембран МФ-4СК+УНТ к мешающим ионам гидроксония ниже, чем для немодифицированной мембраны и снижается при уменьшении влагосодержания (в ряду  $1,5\% > 1,0\% > 0,5\% > 3,0\%$  УНТ). Одновременно с этим чувствительность ПД-сенсоров к ионам аланина возрастает, к ионам валина изменяется мало, а к ионам фенилаланина проходит через максимум при 1,0 % УНТ. Выявленные различия являются результатом противоположного действия следующих факторов. Сродство мембраны к гидрофобным анализам при снижении ее влагосодержания и появлении дополнительных сорбционных центров в виде карбоксильных групп на поверхности УНТ и самой поверхности УНТ повышается. Уменьшение внутриспорового пространства мембран и увеличение жесткости матрицы в результате модификации приводит к стерическим ограничениям сорбции объемных катионов и цвиттер-ионов.

Для определения аланина, валина и фенилаланина при  $pH < 7$  были выбраны мембраны, содержащие 0,5 и 3,0% УНТ, обеспечивающие наибольшую чувствительность ПД-сенсоров к катионам и цвиттер-ионам аминокислот и наименьшую чувствительность к мешающим ионам. Относительная погрешность и стандартное отклонение определения ионов аминокислот снижается при использовании модифицированных образцов до 3 и 1,5 раз соответственно, по сравнению с таковыми для исходных. Это позволяет рекомендовать выбранные образцы для определения аланина, валина и фенилаланина в технологических растворах при их получении, а также в фармацевтических формах, в которых они присутствуют в виде катионов.

## Литература

1. П.Ю. Апель, О.В. Бобрешова, А.В. Волков, В.В. Волков, В.В. Никоненко, И.А. Стенина, А.Н. Филиппов, Ю.П. Ямпольский, А.Б. Ярославцев, *Мембраны и мембранные технологии*, 2019, 9, 2.

# ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ВЫХОДА ДОКСОРУБИЦИНА ИЗ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ КЕРАМИКА-ГИДРОГЕЛЬ МЕТОДОМ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

Студент 3 курса Леонтьев Н.В.

Руководитель Евдокимов П.В.

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова*

*ganzauskas@ya.ru*

Широкое распространение метастатического поражения костных тканей формулирует задачу локальной доставки лекарственных препаратов в костные дефекты в составе имплантатов. В качестве резервуаров для лекарств часто выступают гидрофильные биосовместимые полимеры – гидрогели, способность к набуханию которых напрямую зависит от плотности сшивки полимерной цепи. Как правило, информация о количествах диффундировавшего во внешнюю среду фармацевтического препарата берется из инструментальных анализов. Целью нашей работы было создание конструкций керамика-гидрогель для тканевой инженерии: трикальциевый фосфат  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ( $\beta\text{-ТКФ}$ ) с поверхностно осажденным гидроксиапатитом, покрытый гидрогелями на основе акриламида (АА) и полиэтиленгликольдиакрилата (ПЭГДА), а также изучение кинетики выхода противоопухолевого препарата доксорубицина из полученных материалов методом спектрофотометрии.

Контроль кинетики высвобождения лекарственного препарата из полученных композитов осуществляли путем варьирования доли сшивающего агента в составе фотополимеризованных гидрогелей. Уменьшение плотности сшивки гидрогелевого слоя приводит к увеличению степени набухания, увеличение количества сшивающего агента обуславливает увеличение хрупкости покрытия и его растрескивание в процессе полимеризации на керамической основе. Было показано, что для медицинских целей наиболее предпочтительными представляется использование гидрогелей с содержанием ПЭГДА 2,5% и 5% для получения композитных материалов на основе  $\beta\text{-ТКФ}$  с дополнительно модифицированной гидроксиапатитом поверхностью.

Было установлено, что выход доксорубицина из композитов характеризуется быстрой стадией, длящейся до десяти часов, в течение которых выходит от 10% (при помещении препарата в керамику) до 60% (препарат в слое с 5% ПЭГДА). Далее следует медленная стадия выхода, длительность которой определяется или полной деградацией геля (несколько суток при уровне сшивки 0,625%), или резорбцией  $\beta\text{-ТКФ}$  (не менее полугода). Менее сшитый и, следовательно, сильнее набухающий гель, замедляет выход препарата в сравнении с сильнее сшитыми гелями. В ситуации, когда гель выполнял роль диффузионно-тормозящего слоя, а препарат содержался в керамической таблетке, наличие гелевого слоя не слишком сильно влияло на скорость выхода, хотя она заметно снижалась по сравнению с тем случаем, когда препарат исходно находился в гелевом слое. Это позволяет полагать, что лимитирующей стадией является выход препарата из фосфатной керамики. Полученные результаты демонстрируют технологическую возможность создания функционализированных имплантатов на основе фосфатов кальция, пригодных для локальной доставки противоопухолевых препаратов.

# ИССЛЕДОВАНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ С ФОТОИНДУЦИРОВАННЫМ ПЕРЕНОСОМ ЭЛЕКТРОНА НА ОСНОВЕ БИС(ДИПИРРОМЕТЕНАТОВ) ЦИНКА(II) И ФУЛЛЕРЕНА C<sub>60</sub>

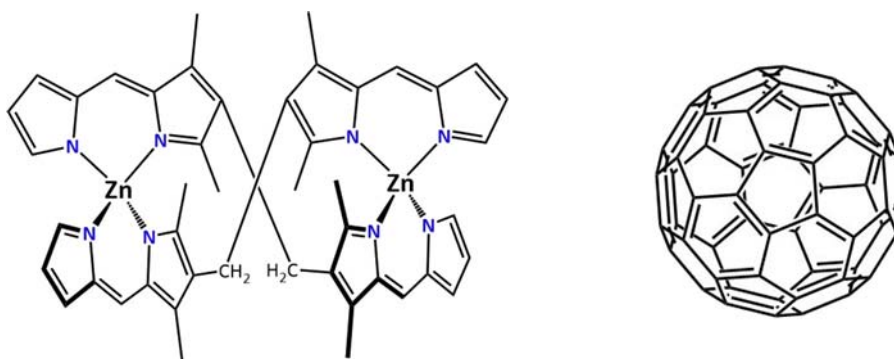
Студент 3 курса Луканов М.М.

Руководитель м.н.с. Ксенофонтов А.А.

*Ивановский государственный химико-технологический университет*

*lukanov-9b@yandex.ru*

Супрамолекулярные комплексы и структуры на основе фуллеренов привлекают особое внимание в связи с перспективами их применения в фотосинтетических и фотонных устройствах. В работе представлены результаты синтеза и экспериментально-теоретического исследования супрамолекулярных систем на основе бис(дипиррометената) цинка(II) и фуллерена C<sub>60</sub> (Рис. 1).



Бис(дипиррометенат) цинка (II)

Фуллерен C<sub>60</sub>

Рис.1 Объекты исследования

Впервые показано, что [Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] образует с C<sub>60</sub> устойчивые супрамолекулярные системы. Реакция образования супрамолекулярных систем изучалась в толуоле при постоянной концентрации [Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] методом молярных отношений с помощью флуоресцентного титрования. Также были выделены и изучены кристаллосольваты. В работе представлены результаты флуоресцентного титрования и квантово-химического исследования, обоснован состав и наиболее вероятный механизм образования супрамолекулярных комплексов на основе [Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] и C<sub>60</sub>. Получены и проанализированы особенности спектров (поглощения, флуоресценции, ИК и DOSY) супрамолекулярных структур, как в растворе, так и в твердой фазе. Обоснована перспектива использования полученных супрамолекулярных систем на основе [Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] и C<sub>60</sub> в качестве компонентов фотосинтетических и фотонных устройств в оптоэлектронике.

# МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ZnO С ГАЗОВОЙ ФАЗОЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СВЕТА УФ-ДИАПАЗОНА

Студентка 3 курса Мальцева Л.Н.

Руководитель к.х.н. Чижов А.С.

*Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет  
liya.malceva.00@mail.ru*

Газовые сенсоры полупроводникового типа на основе нанокристаллического ZnO являются перспективными материалами для детектирования различных газов (O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> и т.д.). Но для работы таких сенсоров требуется высокая температура (150-500°C), что вызывает затруднения для применения, так как приводит к большому энергопотреблению. В ряде работ было показано, что при замене нагрева облучением УФ-диапазона материалов на основе ZnO наблюдался сенсорный сигнал, но исследования механизмов, приводящих к данному результату, практически не проводились. Цель нашей работы – исследование механизмов взаимодействия нанокристаллического ZnO с O<sub>2</sub> и NO<sub>2</sub> методом масс-спектрометрии.

Нанокристаллический ZnO синтезировали путем соосаждения из водного раствора ацетата цинка с использованием NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> в качестве осадителя. Полученный осадок основного карбоната цинка отжигали при температуре 300°C на воздухе. Согласно данным, полученным методом рентгеновской дифракции, ZnO имеет структуру вюрцита, размер ОКР составляет 12-15 нм. Удельная площадь поверхности, определенная методом низкотемпературной адсорбции азота, составила 39,6 м<sup>2</sup>/г.

Для исследования процессов адсорбции и десорбции газов полученный ZnO помещали в кварцевую трубку, через которую пропускали постоянный поток газа. На выходе к трубке был присоединён капилляр масс-спектрометра (МС7-200, диапазон массовых чисел 2-100 а.е.м.), с помощью которого регистрировали изменение состава газовой фазы над ZnO в процессе подсветки ( $\lambda_{\max}=365$  нм). При исследовании процессов адсорбции и десорбции NO<sub>2</sub> над поверхностью образца ZnO предварительно пропускали NO<sub>2</sub>.

В результате исследований взаимодействия нанокристаллического ZnO с O<sub>2</sub> во время подсветки было выявлено уменьшение концентрации O<sub>2</sub> в газовой фазе т.е. наблюдалась фотоадсорбция кислорода согласно уравнению:  $O_2 + e^- = O_2^-$ , что не согласуется с некоторыми моделями, предсказывающими процесс фотодесорбции кислорода в данных условиях. Был сделан вывод, что механизм увеличения проводимости заключается в захвате кислорода из газовой фазы фотоактивированными центрами рекомбинации.

Исследование фотодесорбции NO<sub>2</sub> с поверхности ZnO масс-спектрометрическим методом проведено впервые. Результаты показали, что происходит десорбция NO<sub>2</sub> с поверхности нанокристаллического ZnO. При этом масс-спектрометр регистрировал увеличение ионного тока по массовым числам 30 и 46, что соответствует ионизированным молекулам NO<sup>+</sup> и NO<sub>2</sub><sup>+</sup>. Таким образом, можно предположить, что в результате УФ-подсветки происходит фотодесорбция молекул NO<sub>2</sub> с поверхности оксида цинка. Полученные данные сопоставлены с фотопроводимостью нанокристаллического ZnO в аналогичных условиях.

# ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ СИСТЕМЫ ГЕКСАФТОРБЕНЗОЛ – БЕНЗОЛ – ВОДА С БИАЗЕОТРОПНОЙ БИНАРНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ

Студент 4 курса Малюгин А.А.

Руководители профессор Фролкова А.К., доцент Жучков В.И.

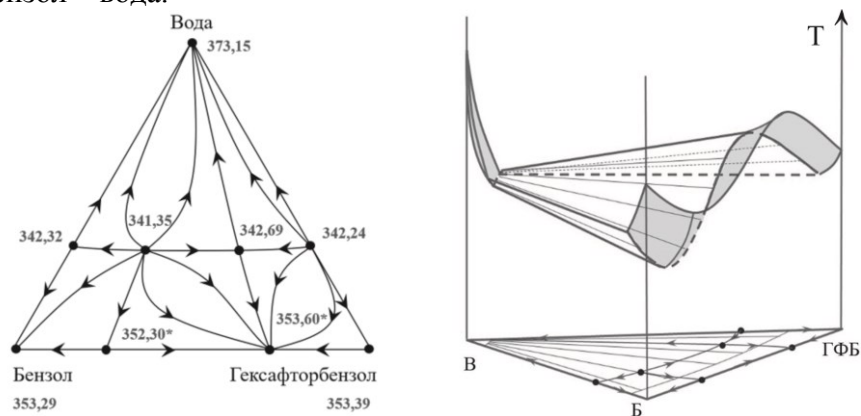
МИРЭА – Российский технологический университет

alwase86@gmail.com

Система гексафторбензол (ГФБ) – бензол (Б) – вода (В) представляет уникальный объект для исследования гетерогенных равновесий в силу специфичности фазового поведения. Парожидкостное равновесие (ПЖР) системы характеризуется наличием четырех бинарных азеотропов: двух в составляющей ГФБ–Б [1], Б–В [2], ГФБ–В и тройного азеотропа с минимумом температуры кипения [3]. Концентрационный симплекс системы практически полностью покрывается областью двухфазного расслаивания открытого типа, в которой одна из нод жидкость-жидкость является изопикной (равновесные жидкие фазы имеют одинаковые плотности) [4].

Настоящая работа посвящена дальнейшему исследованию особенностей ПЖР тройной системы с использованием ректификационного анализа, эбуллиометрического титрования, газожидкостной хроматографии, математического моделирования и термодинамико-топологического анализа (ТТА) фазовой диаграммы [5]. На основе ТТА предсказано существование в системе второго тройного азеотропа седловидного типа. Его температура кипения установлена эбуллиометрическим титрованием смеси ГФБ–В конкретного состава известным количеством бензола и подтверждена математическим моделированием с использованием программного комплекса Aspen Tech и уравнения NRTL-RK. На рисунке приведены структура фазовой диаграммы с указанием температур кипения особых точек и качественный вид температурной поверхности.

Таким образом, в результате проведения комплексного исследования установлено существование двух внутренних азеотропов разного типа в трехкомпонентной системе гексафторбензол – бензол – вода.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №19-19-00620.

## Литература

1. W. J. Gaw, F. L. Swinton, *Nature*, **1966**, 212, 283-284.
2. M. Tu, G. Lai, D. Fei, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 45, 225.
3. V. I. Zhuchkov, A. K. Frolkova, *RCCT-2017*, **2017**, 321.
4. V. I. Zhuchkov, B. V. Pokid'ko, A. K. Frolkova, *Russ. J. Phys. Chem. A*, **2016**, 90, 1123-1127.
5. В.Т Жаров, Л.А Серафимов. Физико-химические основы дистилляции и ректификации Л. Химия, 1975.

# ХИРАЛЬНАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКАЯ СЕНСОРНАЯ ПЛАТФОРМА ДЛЯ РАСПОЗНАВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ ВАРФАРИНА

Студентка 4 курса Мендеш П.С.

Руководитель к.х.н., доц. Зильберг Р.А.

Башкирский государственный университет, г. Уфа  
patrisia.mendesh@yandex.ru

В данном исследовании для вольтамперометрического распознавания и определения энантиомеров варфарина была разработана хиральная вольтамперометрическая сенсорная платформа на основе пастового электрода из графитированной сажи (СВРЕ), модифицированного 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислотой (РТСА). Предложенная платформа состоит из хиральных нанокластеров, образующихся на поверхности частиц Carboblack С. Такие сенсоры проявляют различную чувствительность к энантиомерам варфарина. Условия модифицирования Carboblack С РТСА были оптимизированы с помощью циклической вольтамперометрии (ЦВ), электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и хроматографии. Методом дифференциально-импульсной вольтамперометрии (ДИВ) изучены электрохимические и аналитические характеристики сенсора, условия регистрации вольтамперограмм и оценена способность распознавания и определения энантиомеров варфарина в реальных образцах. Полученные результаты свидетельствуют, что сенсор на основе СВРЕ /РТСА может быть применен для определения содержания энантиомеров в смеси и является эффективной хиральной платформой (рис.1) для распознавания энантиомеров варфарина в образцах плазмы крови и мочи человека.

Модифицированные вольтамперометрические сенсоры уже были успешно использованы ранее для распознавания и определения энантиомеров биологически активных веществ в смесях и реальных образцах. [1].

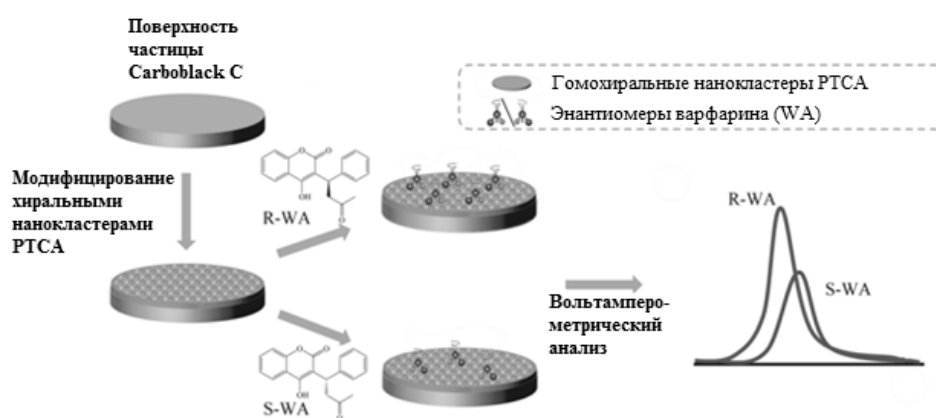


Рис. 1. Схема вольтамперометрического анализа энантиомеров варфарина.

## Литература

1. Р.А. Зильберг, В.Н. Майстренко, Л.Р. Кабирова, В.Ю. Гуськов, Е.М. Хамитов, Д.И. Дубровский, *J. Anal. Chem.*, **2020**, 75, 80-91.

# СИНТЕЗ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ АНОДИРОВАНИЕМ АЛЮМИНИЯ В ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СЕНСОРНЫХ СВОЙСТВ

Студент 3 курса Павлов С.Н.

Руководитель к.х.н., н.с. Кушнир С.Е.

Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет  
*sergpavlovn@mail.ru*

Зависимость положения фотонной запрещённой зоны от показателя преломления вещества, заполняющего поры, открывает широкие возможности для использования фотонных кристаллов из анодного оксида алюминия в качестве химических и биосенсоров. Известные в литературе методы получения фотонных кристаллов, использующие растворы серной [1], щавелевой [2] и селеновой [3] кислот при анодировании алюминия, создают разветвленные поры с малым диаметром пор (менее 50 нм), что ограничивает круг анализируемых веществ и увеличивает время отклика сенсоров. Формирование пористых структур с неветвящимися порами, диаметр которых периодически изменяется по толщине плёнки, может значительно повысить быстродействие оптических сенсоров. Поры, диаметром значительно превышающим 50 нм, формируются при анодировании в фосфорной кислоте, однако в литературе отсутствуют данные об использовании такого метода для получения одномерных фотонных кристаллов.

Целью нашей работы был синтез одномерных фотонных кристаллов анодированием алюминия в фосфорной кислоте и исследование их сенсорных свойств.

В ходе работы были впервые получены одномерные фотонные кристаллы путём электрохимического окисления алюминия в 0,1 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при 0°C. Для этого был использован режим анодирования с модуляцией напряжения от плотности заряда анодирования  $U(q)$  [4]. Полученные фотонные кристаллы характеризуются интенсивными минимумами пропускания в ближнем инфракрасном диапазоне. Модуляция напряжения в диапазоне 160–200 В с периодом плотности заряда 0,52 – 1,03 Кл/см<sup>2</sup> позволила получить поры диаметром 180–240 нм. Отношение толщины к плотности заряда составило  $553 \pm 6$  нм·см<sup>2</sup>·Кл<sup>-1</sup>. Эффективный показатель преломления полученных фотонных кристаллов составил  $1,53 \pm 0,02$ . Положение фотонной запрещенной зоны определяется периодом профиля  $U(q)$  и лежит в диапазоне 0,9 до 1,7 мкм.

Для оценки сенсорных свойств фотонных кристаллов анодного оксида алюминия была использована модельная система вода–этиленгликоль. Установлено, что аналитический сигнал в виде сдвига положений фотонных запрещенных зон увеличивается с ростом концентрации этиленгликоля. Лучшими аналитическими характеристиками обладает фотонный кристалл, полученный с периодом плотности заряда анодирования 0,82 Кл/см<sup>2</sup>. Для этого образца коэффициент чувствительности составил  $133,1 \pm 0,2$  нм/единицу показателя преломления, нижний предел обнаружения –  $0,505 \pm 0,001$  %.

## Литература

1. S.E. Kushnir, T.Yu. Pchelyakova, K.S. Napolskii, *J. Mater. Chem. C.*, **2018**, 6, 1219.
2. P. Yan, G.T. Fei, G.L. Shang, B. Wu, L.D. Zhang, *J. Mater. Chem. C.*, **2013**, 1, 1659.
3. A.I. Sadykov, S.E. Kushnir, I.V. Roslyakov, A.E. Baranchikov, K.S. Napolskii, *Electrochem. Commun.*, **2019**, 100, 104.
4. N.A. Sapoletova, S.E. Kushnir, K.S. Napolskii, *Electrochem. Commun.*, **2018**, 91, 5.

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЦИНК-НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ АММИАЧНО-ХЛОРИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Студентки 4 курса Тинаева А.Е., Тинаева К.Е.

Руководитель доцент Козадеров О.А.

Воронежский государственный университет

*lina.tinaeva.98@mail.ru, tinaeva.98@mail.ru*

Целью настоящей работы является получение сплавных цинк-никелевых покрытий электроосаждением из разбавленных аммиачно-хлоридных электролитов с добавкой глицина и без его добавления. Задачи работы: 1) провести электроосаждение сплава цинк-никель из аммиачно-хлоридных электролитов с относительно низкими концентрациями компонентов раствора ( $0,04 \text{ M ZnCl}_2 + 0,08 \text{ NiCl}_2 + 2 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ ); 2) установить роль добавки глицина в раствор электролита в кинетике процесса электроосаждения, химическом составе покрытия, его морфологии, а также значения выхода по току.

С применением нестационарных электрохимических методов исследований (циклическая вольтамперометрия, вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала, хроноамперометрия) установлено, что кинетика процесса электроосаждения цинк-никелевых сплавов из растворов без глицина и с его добавлением одинакова: лимитирующей стадией является диффузионный массоперенос, а стадия переноса заряда является необратимой.

По данным рентгеноспектрального микроанализа установлено, что добавление глицина в раствор осаждения в относительно высокой концентрации ( $0,3 \text{ M}$ ) способствует увеличению содержания никеля в среднем на 9 ат. %, приводит к повышению качества цинк-никелевых покрытий, которые становятся более гладкими и морфологически однородными (рис. 1).

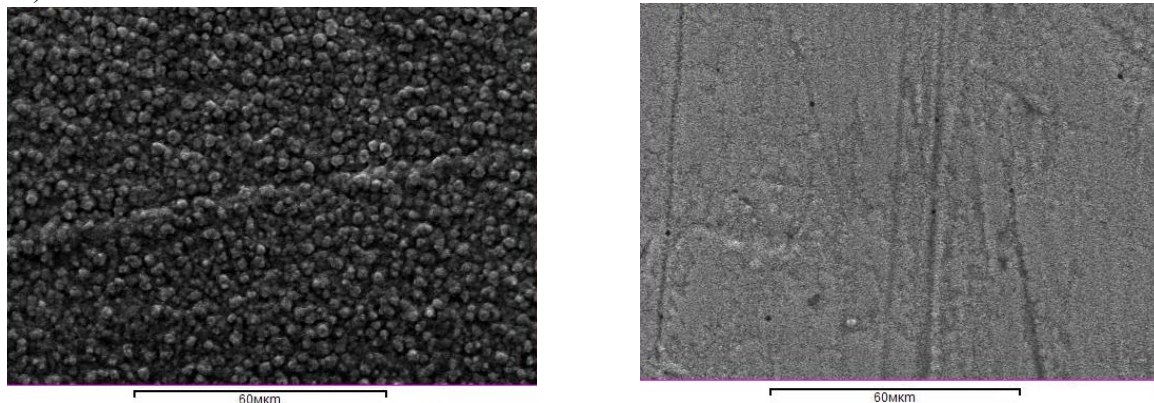


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности цинк-никелевых покрытий, полученных при потенциале  $E_{\text{dep}} = -880 \text{ мВ}$  (по шкале стандартного водородного электрода) в растворе без добавки глицина (слева) и с глицином (справа)

В то же время кулонометрически найдено, что выход по току с добавкой глицина заметно уменьшился, предположительно, вследствие протекания побочных процессов (например, выделение водорода), что, вероятно, обусловлено повышенным содержанием никеля по сравнению с цинк-никелевыми покрытиями, полученными из аммиачно-хлоридного электролита, не содержащего глицин.



# СОРБЦИЯ И ДЕСОРБЦИЯ ЦЕЗИЯ НА БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИНАХ РАЗЛИЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Студентка 3 курса Тонян И.Р.

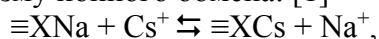
Руководитель м.н.с. Семенкова А.С.

Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет  
iton612@yandex.ru

Захоронения высокорadioактивных отходов (ВАО) предусматривает наличие защитной системы в виде инженерных барьерных систем, предназначенных для обеспечения безопасности хранилища на сотни тысяч лет. Для этих целей предполагается использовать бентонитовые барьеры, которые позволяют предотвратить поступление радионуклидов в подземные воды, отвести тепло от ВАО в окружающую геологическую среду, а также запечатать открытые трещины и крупные поры в горных породах за счет высокой набухаемости. Подобные свойства могут быть обеспечены высоким содержанием в барьерной системе монтмориллонита – глинистого минерала группы смектита [1].

Так как  $^{137}\text{Cs}$  является важным продуктом деления облученного уранового топлива, исследования сорбции на бентонитовых глинах различных месторождений были проведены именно с данным радионуклидом. Кроме того, цезий, который попал в почву и воды вследствие ядерных аварий, представляет угрозу в связи с высокой биотоксичностью.

После попадания  $\text{Cs(I)}$  в окружающую среду, происходит его сорбция на почвах по механизму ионного обмена: [1]



где  $\equiv\text{X}$  обозначает сорбционные центры на поверхности глины.

В нашей работе была исследована сорбция  $\text{Cs(I)}$  на бентонитах и их безжелезистых фракциях месторождений Зырянское и Динозавровое. Были построены изотермы сорбции в широком диапазоне концентраций  $[\text{Cs(I)}] = 10^{-11} - 10^{-2}$  М.

Результаты экспериментов показали наличие двух типов сорбционных центров в глинах Динозаврового и Зырянского месторождений, концентрации которых составляют  $3 \cdot 10^{-9}$  М и  $1 \cdot 10^{-5}$  М для Динозаврового месторождения и  $3,9 \cdot 10^{-11}$  М и  $6,1 \cdot 10^{-5}$  М для Зырянского.

Установлено, что при высоких концентрациях цезия ( $10^{-7}$ - $10^{-5}$  М), лучше сорбирует глина Динозаврового месторождения, а при низких ( $10^{-11}$ - $10^{-9}$  М) – Зырянского. Более высокие  $K_d$  при сорбции следовых концентраций цезия на образце Зырянского месторождения могут быть обусловлены более высоким тетраэдрическим зарядом на поверхности данного образца. В работе [2] приведены значения тетраэдрического заряда для исследуемых глин.

Эксперименты по десорбции цезия модельным раствором дождевой воды с образцов исследуемых природных бентонитов показали, что при концентрациях  $\text{Cs(I)}$   $2 \cdot 10^{-9}$  и  $1 \cdot 10^{-6}$  происходит быстрая десорбция в течении первого часа, далее за 2 месяца эксперимента значения не изменились. По-видимому, это обусловлено прочным связыванием  $\text{Cs(I)}$ .

## Литература

1. В.В. Крупская, С.В. Закусин, Е.А. Тюпина, М.С. Чернов, *Горный Журнал*, **2016**, 0009, 81–87.
1. В.В. Крупская, П.Е. Белоусов, Бентонитовые глины России и стран ближнего зарубежья. *Георесурсы* **2019**.

Секция «Неорганическая химия  
и материаловедение»

## АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА ФЕРРИТОВ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ

Студент 2 курса Брюхов Р.Р.

Руководитель доцент Андреева Н.А.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт*

*(технический университет),*

*b2roman@yandex.ru*

Используемые современные технологические схемы производства ферритов основаны на классической керамической технологии и имеют ряд недостатков: неполнота прохождения реакции, заметный размер зерна готового материала, высокие затраты энергии на измельчение и смешение исходной смеси, а также на процесс ферритизации. Все это отрицательно влияет на качество готовых изделий из ферритов и экономические показатели производства. Использование альтернативных технологий может позволить решить указанные проблемы и повысить качество изделий из ферритов.

Изучены возможности метода совместного осаждения из растворов и метода нитратного горения Печини при производстве ферритов промышленных марок. Выбранные марки ферритов помимо традиционных оксидов (железа, марганца, никеля, цинка) содержат некоторое количество добавок, которые необходимо как можно более равномерно распределить в объеме шихты, что затруднительно при традиционной технологии.

При проведении раздельного осаждения металлов в виде гидроксидов установлены расходные коэффициенты исходных солей и показано, что количественно соосадить катионы марганца, цинка и никеля не представляется возможным. Смеси гидроксидов требуемого состава необходимо получать с введением избытка соответствующих нитратов металлов. Методами рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализов установлено, что фазовый и химический состав ферритов, полученных методом соосаждения, после сушки и термообработки соответствует заданному составу промышленных марок ферритов.

Опытные образцы ферритов цинка, никеля, марганца, полученные методом нитратного горения Печини, обладают ультрадисперсной структурой и по химическому составу соответствуют планируемым ферритам. Этот метод отличается от предыдущего тем, что в нем идет преобразование всех компонентов одновременно, и порядок этих превращений не зависит, например, от плавно меняющегося рН в ходе прибавления осадителя, как в методе раздельного осаждения. В данной работе изучение метода Печини велось с использованием мочевины в качестве топлива. Вместо нее могут быть использованы и другие вещества, например, глицин, лимонная и винная кислоты. Поиск и подбор веществ для этого метода синтеза ферритов открывает новые исследовательские перспективы.

Оба метода позволяют более качественно перемешивать компоненты, что увеличивает степень ферритизации образцов после спекания и позволяет более точно воспроизводить заданный состав. На производство будет затрачено меньше сырья, так как уменьшатся расходные коэффициенты. Эти методы являются также менее энергозатратными по сравнению с традиционной технологией, так как для их осуществления не нужно измельчать реагенты и тщательно их перемешивать. Таким образом, методы синтеза ферритов, использованные в данном научном проекте (соосаждение и нитратное горение), обладают рядом преимуществ перед методом спекания смеси оксидов, который сейчас используется на большинстве предприятий. Эти методы являются перспективными альтернативными технологическими приемами и имеют высокий инновационный потенциал.

# ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ГИБРИДНЫХ ПЕРОВСКИТОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ХИМИЧЕСКИМ ФАКТОРАМ ВОЗДЕЙСТВИЯ

Студент 3 курса Ван Чэньюань

Руководители к.х.н., зав. лаб. Тарасов А.Б., м.н.с. Петров А.А.  
Факультет наук о материалах, Университет МГУ-ППИ в Шэньчжэне  
cheungyuenw@mail.ru

Гибридный перовскит с общей формулой  $APbX_3$  ( $A = MA^+, FA^+$ ,  $X = I, Br$ ) является одним из наиболее перспективных материалов для солнечных батарей, поскольку он хорошо поглощает солнечный свет, обладает высокой подвижностью носителей заряда и эффективно преобразует энергию света в электричество. Одним из недостатков гибридных перовскитов является их относительно низкая стабильность [1]. В частности, их стабильность зависит от химических факторов как в процессе синтеза материалов солнечного элемента, так и при его эксплуатации [2]. Чтобы производить более устойчивые и эффективные перовскитные солнечные батареи, важно понимать, как химические факторы влияют на стабильность перовскитов. Кроме того, знание о химических взаимодействиях гибридных перовскитов с различными растворителями необходимо для разработки новых синтетических подходов. Целью данной научной работы являлось исследование стабильности гибридных перовскитов по отношению к химическим факторам воздействия.

Для достижения этой цели необходимо было поставить и решить следующие задачи: получить перовскиты разного состава в виде монокристаллов и пленок, обработать кристаллы и пленки различными химическими реагентами (растворителями и продуктами деградации перовскитов) и исследовать свойства полученных материалов методами рентгенофазового анализа и спектроскопии диффузного отражения.

В ходе выполнения работы было впервые проведено систематическое исследование взаимодействия гибридных перовскитов разного состава с растворителями, имеющими различную природу (хлорбензол, дихлорметан, этилацетат, диоксан, тетрагидрофуран), а также продуктами деградации перовскитов (йодметан, метиламин). Методом нагрева растворителя [3] и спинкоутинга [4] были успешно получены гибридные перовскиты  $MAPbI_3$ ,  $MAPbBr_3$ ,  $FAPbBr_3$ , а также  $FAPbI_3$  в виде монокристаллов и плёнок, соответственно.

Показано, что перовскиты  $MAPbBr_3$  и  $FAPbBr_3$ , а также  $FAPbI_3$  стабильны в хлорбензоле, дихлорметане, йодметане и этилацетате и растворяются в тетрагидрофуране и диоксане. Перовскит  $MAPbBr_3$  стабилен в йодметане, однако перовскит  $FAPbBr_3$  подвергается ионному обмену с образованием  $FAPbBr_{3-x}I_x$ . Установлено, что перовскит  $MAPbI_3$  стабилен в хлорбензоле и дихлорметане, разлагается в этилацетате и диоксане. Обнаружено, что  $MAPbI_3$  растворяется в тетрагидрофуране и диоксане; при этом его растворимость в тетрагидрофуране составляет примерно 3 мг/мл, а растворимость  $MAPbI_3$  в диоксане составляет менее 1 мг/мл. Обнаружено, что при воздействии метиламина на плёнки перовскитов различного состава образуется новая фаза неизвестного состава.

## Литература

1. S. H. Seok, M. Grätzel, N.-G. Park, *Small*, **2018**, *14*, 1704177.
2. E. J. Juarez-Perez et al, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, *11*, 12586–12593.
3. M.I. Saidaminov et al., *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 17658–17661.
4. W. A. Dunlap-Shohl et al., *Chem. Rev.*, **2019**, *119*, 3193–3295.

# УПРАВЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ГИПЕРБОЛИЧЕСКИХ МЕТАМАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ КОНТРОЛИРУЕМОГО ИЗМЕНЕНИЯ ОБЪЕМНОЙ ДОЛИ МЕТАЛЛА

Студентка 4 курса Волкова О.Ю.

Руководители: аспирант 2 г/о Леонтьев А.П., к.х.н., в.н.с. Напольский К.С.

Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова

mv253@yandex.ru

Наноконпозиты, содержащие ориентированные массивы одномерных металлических наноструктур в диэлектрической матрице, обладают анизотропией физико-химических свойств и, как следствие, в них может быть реализован гиперболический закон дисперсии электромагнитных волн. Такие материалы называют гиперболическими метаматериалами. Падающий на их поверхность свет резонансно поглощается в двух особых точках, соответствующих полюсу и нулевому значению диэлектрической проницаемости. Их положением можно управлять, изменяя объемную долю металла. При темплатном синтезе наноструктур объемная доля внедряемого вещества совпадает с пористостью исходной матрицы, в качестве которой часто используют пористые плёнки анодного оксида алюминия (АОА). Для увеличения объёмной доли металла пористость АОА изменяют с помощью химического травливания пор. С другой стороны, методы получения наноконпозитов с объёмной долей металла меньшей, чем пористость исходной матрицы, в литературе не описаны.

Целью нашей работы стала разработка метода формирования гиперболических метаматериалов на основе наноконпозитов металл/анодный оксид алюминия с объёмной долей металла меньшей, чем пористость исходной матрицы АОА.

Для получения наноконпозитов с заявленными свойствами в процессе формирования плёнок АОА напряжение анодирования увеличивали в  $k$  раз. В результате этого расстояние между соседними порами увеличивалось в  $k$  раз и, как следствие, в  $1/k^2$  раз уменьшалась плотность каналов за счет прекращения роста части пор. В дальнейшем, такие каналы не могут быть заполнены электролитом, и, следовательно, рост наностержней в них невозможен.

Матрицы АОА получали двухстадийным анодированием алюминия в 0,3 М  $H_2C_2O_4$  при температуре 20 С. На второй стадии окисления, после достижения плёнкой толщины 20 мкм, напряжение увеличивали от 40 до 50 или 60 В. Анодирование при повышенном напряжении проводили до получения оксида толщиной 45 мкм, после чего напряжение уменьшали до первоначальных 40 В.

Согласно данным электронной микроскопии, управление морфологией матриц АОА позволяет контролируемо изменять объёмную долю металла (Рис. 1). При увеличении напряжения от 40 до 60 В объёмная доля металла уменьшается от 20,3 до 12,9%, что позволяет изменять положение длинноволнового плазмонного резонанса на спектрах пропускания в широком диапазоне длин волн (от 600 до 900 нм).



Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности наноконпозитов Au/АОА на основе матриц, полученных при увеличении напряжения анодирования до 50 В (а) и 60 В (б).

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
ГАЛОГЕНИДОВ Cu(II) И Co(II)  
С ТРАНС-2,5-ДИМЕТИЛПИПЕРАЗИНОМ СОСТАВА (H<sub>2</sub>L)[MHAL<sub>4</sub>]**

**Студентка 3 курса Гарифова В.В.**

Руководитель доцент Проценко А.Н.

*Комсомольский-на-Амуре государственный университет*

*v.garifova0310@gmail.com.*

Целью работы является получение новых координационных соединений меди (II) и кобальта (II) с азотсодержащими органическими гетероциклическими соединениями, обладающих мультифункциональными свойствами – биологическими, каталитическими, термомеханическими, магнитными и др [1-3].

Нами были получены новые тетрагалогенидные комплексы кобальта(II) и меди(II) с транс-2,5-диметилпиперазином (L) состава (H<sub>2</sub>L)[CuCl<sub>4</sub>] (1), (H<sub>2</sub>L)[CoCl<sub>4</sub>] (2) и (H<sub>2</sub>L)[CuBr<sub>4</sub>] (3). Соединения изучены методами рентгеноструктурного анализа (РСА), ИК- и электронной спектроскопии, методами ТГ и ДСК, а также статической магнитной восприимчивости.

В кристаллической структуре комплекса **1** плоскоквадратная координация иона меди(II) способна дополняться до октаэдрической за счет атомов хлора соседних анионов (Рис. 1). В соединениях **2,3** анионы являются искаженными тетраэдрами. В соединении **3** наблюдаются водородные связи между атомами хлора и водорода, протонированных атомами азота гетероциклического пиперазина (Рис. 3). В соединении **2**, помимо аналогичных водородных связей, присутствуют также водородные связи [CoCl<sub>4</sub>]<sup>-2</sup> с метиленовыми группами (Рис. 2).

Исследованы магнитные свойства полученных комплексов и показано, что в соединении **1** наблюдаются ферромагнитные обменные взаимодействия между парамагнитными центрами. В комплексе **2** присутствует сочетание эффектов анизотропии одиночных ионов и антиферромагнитных обменных взаимодействий. Значение  $\mu_{\text{эфф}}$  для комплекса **1** составляет 1,8 М.Б., для **2** - 4,6 М.Б.

#### Литература

1. Е.С. Бурдакова, *Нефтепереработка и нефтехимия*, **2017**, 11.
2. O.G. Shakirova, *Rus. J. Coord. Chem.*, **2012**, 38, 8.
3. С. Kotoglou, *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, **2009**, 24, 3.

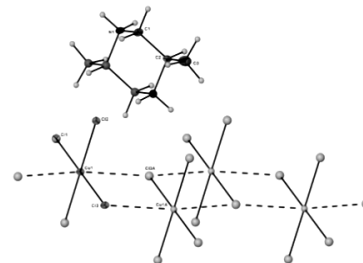


Рис. 1– Структура комплекса 1

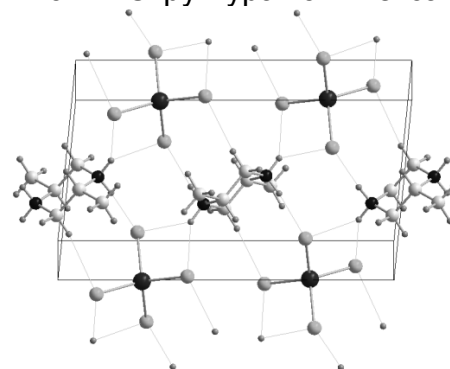


Рис. 2 – Структура комплекса 2

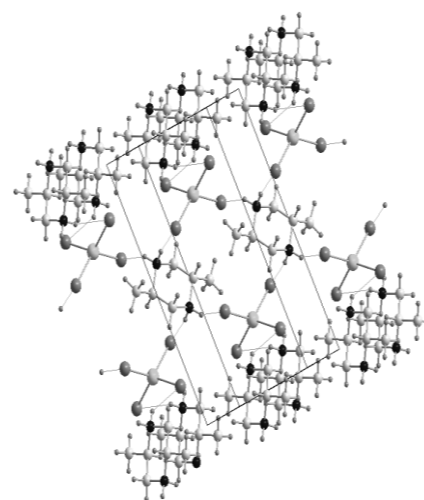


Рис. 3 – Структура комплекса 3

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ 3D-СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФИТА И НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА (II, III)

Студент 2 курса Добровольский А.А.

Руководитель к.х.н. Еремина Е.А.

*Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет  
andrالدobr@mail.ru*

Одной из важнейших проблем современности является загрязнение окружающей среды, в том числе мировых вод. Для их очистки разрабатывают новые вещества, способные сорбировать загрязнители. Одними из самых перспективных материалов являются сорбенты на основе 3D-структур восстановленного оксида графита, т.н. гидрогели и аэрогели. Свойства этих материалов могут быть в значительной степени модифицированы путем введения внутрь их структуры различных добавок, обладающих необходимыми физико-химическими свойствами.

Цель данной работы – получение и изучение сорбционных свойств аэрогеля на основе оксида графита и наночастиц смешанного оксида железа (II, III)  $Fe_3O_4$ , обладающих суперпарамагнитными свойствами.

Синтез оксида графита проводили по модифицированному методу Хаммерса. Затем к полученной водной суспензии оксида графита добавили синтезированные ранее наночастицы  $Fe_3O_4$ , после чего провели химическое восстановление оксида графита и криохимическую сушку раствора. Полученный материал изучили с помощью комплекса физико-химических методов анализа: РФА, КР-спектроскопии, ТГА, ПЭМ, измерения намагниченности наночастиц  $Fe_3O_4$  и аэрогеля на основе оксида графита в зависимости от величины внешнего магнитного поля.

Данные рентгенофазового анализа свидетельствуют о неполном восстановлении оксида графита и наличии в полученном материале фазы оксида железа. Из данных КР-спектроскопии можно сделать вывод об образовании значительного количества дефектов в структуре полученного материала по сравнению с исходным оксидом графита. Исследование магнитных свойств аэрогеля показало, что полученный материал является мягким ферромагнетиком с узкой петлей гистерезиса, что позволяет использовать его магнитные свойства для удаления сорбента из раствора. Из данных, полученных методом ПЭМ, следует, что при синтезе аэрогеля не произошло укрупнения наночастиц оксида железа, их размер составляет 16–18 нм. Результаты термогравиметрического анализа показали, что в образце аэрогеля после криохимической сушки присутствует остаточная вода.

В качестве модельного объекта для исследования сорбционной способности аэрогеля применяли водный раствор  $K_2Cr_2O_7$ . Для оценки степени сорбции определяли оптическую плотность раствора методом спектрофотометрии на длине волны  $\lambda=350$  нм. Степень сорбции оценивали, исходя из относительного уменьшения оптической плотности в результате взаимодействия оптически активных хромат-ионов с сорбентом в растворе. В результате эксперимента обнаружили, что полученный аэрогель в сильноокислой среде (pH=2) имеет почти в три раза большую способность к сорбции хромат-ионов, чем в слабоокислой (pH=5) (40 и 14%, соответственно). Исследования сорбционной способности показали, что степень сорбции является неизменной при постоянном соотношении массы сорбента и концентрации сорбируемого вещества и фиксированном значении pH.

*Исследование выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ), (проект № 19-03-00556).*

## СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ЦЕОЛИТА LSX

Студентка 4 курса Жирнова Е.Д.

Руководитель к.х.н., научный сотрудник ИНК РАН Павлова И.Н.

*Башкирский государственный университет, Уфа*

*zed61198@gmail.com*

Адсорбционные и каталитические свойства цеолитов обуславливают их широкое применение в различных отраслях промышленности. Важнейшие характеристики цеолитов – дисперсность и кристаллическая структура – являются определяющими факторами их применения. Параметры их кристаллической структуры можно контролировать уже на стадии синтеза. Цель нашего исследования – разработка нового подхода к формированию высокодисперсных частиц цеолита LSX, основанного на низкотемпературном старении гидрогеля перед кристаллизацией.

В качестве источника для синтеза кристаллов цеолита LSX, был использован аморфный щелочной алюмокремнегель следующего состава:  $5,5\text{Na}_2\text{O}:1,65\text{K}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:2,2\text{SiO}_2:122\text{H}_2\text{O}$ . Гидрогель был приготовлен из растворов натриевой и калиевой щелочей, силиката и алюмината натрия. Перед кристаллизацией гели выдерживали в интервале температур от 15 до 50<sup>0</sup>С в течение 24 ч, затем проводили кристаллизацию цеолита по методике, описанной в [1]. Химический состав полученных алюмосиликатов анализировали с использованием пламенного фотометра ПФА-378 и энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-800HS (Shimadzu) с родиевым анодом (напряжение 15-50кВ, ток 20-1000 мкА, вакуум, коллиматор 3-5 мм). Запись дифрактограмм проводили на дифрактометре Ultima IV “Rigaku” в монохроматизированном  $\text{CuK}\alpha$  излучении в диапазоне углов от 3 до 50 градусов ( $2\theta$ ) с шагом 0,5 град/мин и временем накопления в каждой точке 20 с. Относительную степень кристалличности оценивали по суммированию площадей пяти наиболее интенсивных пиков. Рентгенофазовый анализ проводили сопоставлением полученных дифрактограмм с базой данных pdf 2 (Rigaku). Морфологию кристаллов изучали на электронном микроскопе JEOL JSM-6490 LV, ускоряющее напряжение – 20-30кВ.

В ходе проведенных исследований была установлена взаимосвязь между температурой старения гидрогеля и размером образующихся частиц. Наблюдалось уменьшение среднего размера кристаллов цеолита с 5,0 до 2,9 мкм при снижении температуры выдержки гидрогеля с 50 до 15<sup>0</sup>С, соответственно. Помимо исследования влияния температуры старения геля на размер кристаллов, учитывалось также ее влияние на диапазон их распределения по размерам.

Таким образом, в работе предложен новый способ формирования высокодисперсного цеолита LSX. Получены экспериментальные данные, которые подтвердили возможность уменьшения, как размера кристаллов цеолита, так и диапазона их распределения по размерам за счет уменьшения температуры выдержки гидрогеля до кристаллизации.

### Литература

1. G.H. K hl, *Zeolites*, **1987**, 7, 451-457.



# ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ВАНАДИЯ ИЗ РАСТВОРОВ КАРБОКСИЛАТОВ ВАНАДИЯ (IV)

Студент 3 курса Иванов А.В.

Руководитель к.х.н., Макаревич А.М.

Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова  
ivanov\_alexey13@mail.ru

Диоксид ванадия при температуре 68°C демонстрирует переход полупроводник-металл (ПП-М), сопровождающийся резким изменением удельного сопротивления и коэффициента пропускания в ИК-, ТГц- и СВЧ-диапазонах. Благодаря этому уникальному свойству диоксид ванадия регулярно находит все новые применения в электронике и оптике.

Разрушение крупных кристаллов материала при длительном использовании накладывало определенные трудности на практическое применение диоксида ванадия, но проблема может быть решена путем синтеза ориентированных пленок, обладающих повышенной устойчивостью к многократному циклированию перехода ПП-М. Однако известные методы получения пленок в случае диоксида ванадия требуют создания технически сложных установок, работающих в условиях высокого вакуума. Недавние исследования показали перспективность получения пленок  $\text{VO}_2/\text{c-Al}_2\text{O}_3$  гидротермальным методом [1], но к настоящему времени фундаментальные основы такого подхода не исследованы. Кроме того, для практического применения необходимо добиться высоких показателей сплошности получаемых покрытий. Целью нашей работы является разработка химического подхода к получению ориентированных пленок диоксида ванадия с высокими электрическими и оптическими характеристиками методом гидротермального синтеза с последующей термообработкой.

В качестве прекурсора для гидротермального синтеза использовался раствор, полученный путем взаимодействия пентаоксида ванадия и моногидрата лимонной кислоты. Гидротермальный синтез проводили в автоклавах с тефлоновыми вставками объемом 10 мл при температуре 200°C в течение 4 ч. Полученные пленки осаждались на подложки R-сапфира и исследовались методами РФА, КР-спектроскопии, АСМ и СЭМ. Образцы в дальнейшем подвергались термическому отжигу в инертной атмосфере.

В ходе работы был впервые получен и исследован прекурсор на основе лимонной кислоты. Подробно изучена зависимость фазового состава, морфологии и структуры полученных пленок от соотношения компонентов в прекурсоре, степени заполнения автоклава и концентрации раствора прекурсора. Экспериментально определены оптимальные длительность и температура отжига пленочных образцов. Разработана методика, позволяющая получать пленочные образцы, демонстрирующие отличные электрические и термохромные характеристики фазового перехода ПП-М.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант №18-73-10212).*

## Литература

1. Rui-ke Wang, Hai Wang, Zhi-qiang An, Jing-suo He, Cun-lin Zhang, Guo-ping Pan, Xiang Li, *J. Appl. Phys.*, **2019**, 125, 163104.

# КОМПЛЕКСЫ НЕКОТОРЫХ ГАЛОГЕНИДОВ МЕДИ(II) И ЦИНКА(II) С КОФЕИНОМ: СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЦИТОТОКСИЧНОСТЬ

Студентка 3 курса Иванова Т.В.

Руководитель доцент Рукк Н.С.

МИРЭА – Российский технологический университет  
taru-lankinen@bk.ru

По оценкам Международного агентства по изучению рака (IARC), в 2018 г. было зафиксировано 17 млн новых случаев онкологических заболеваний, смертность от которых составила 9,5 млн человек [1]. Предполагается, что вследствие ухудшения экологических, эпидемиологических и демографических условий заболеваемость раком будет только возрастать, поэтому разработка новых противоопухолевых препаратов как альтернативы уже существующим лекарствам весьма актуальна. Целью данной работы являются синтез и исследования комплекса бромида меди(II) с кофеином, а также сравнение цитотоксической активности выделенного комплекса и комплексов галогенидов цинка с кофеином. Выбор объектов исследования обусловлен тем, что медь и цинк являются незаменимыми для живых организмов элементами, а кофеин обладает способностью проникать через гематоэнцефалический барьер и перспективен для лечения некоторых опухолей мозга [2].

Комплексные соединения галогенидов цинка(II) с кофеином:  $[Zn(caf)(H_2O)X_2]$  (X: Cl, Br, I) получали путем взаимодействия галогенидов цинка с насыщенным водным раствором кофеина в мольном отношении  $ZnX_2:caf = 1(3):1$ . Дибромоди(кофеин)медь,  $[Cu(caf)_2Br_2]$ , получали в водном растворе из бромида меди(II) и кофеина, взятых в мольном отношении  $CuBr_2:caf = 1:(0.8-2)$ . Идентификация соединений осуществлялась методами химического и элементного анализов, а также на основании данных РФА, РСА, ИК- и ESI-спектроскопии. Молекулярный комплекс  $[Cu(caf)_2Br_2]$  представляет собой плоский квадрат, одноименные лиганды в котором находятся в *транс*-положении, причем координация молекулы кофеина осуществляется через атом азота N<sup>9</sup>.

Цитотоксичность изучали методом МТТ [3] на постнатальных стволовых клетках пульпы зуба человека (DPSC) и клеточной линии MCF-7 (аденокарциномы молочной железы). В сравнении с ранее изученными комплексами цинка, цитотоксичность  $[Cu(caf)_2Br_2]$  в большей степени выражена по отношению к клеточной линии MCF-7 в сравнении с DPSC при концентрации  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л. По-видимому, это связано с плоским строением комплекса, что способствует его интеркаляции в ДНК с последующим ее повреждением [4].

Таким образом, показано, что цитотоксичность  $[Cu(caf)_2Br_2]$  имеет дозозависимый характер и является селективной по отношению к раковым клеткам в присутствии нормальных.

## Литература

1. <https://www.cancer.org/research/cancer-facts-statistics/global.html>
2. Л.П. Варганян, М.Б. Колесова, Г.Ф. Горнаева, Ю.И. Пустовалов, *Психофармакология и биологическая наркология*, **2005**, 5, 1093.
3. T. Mossman, *J Immunol Methods*, **1983**, 65, 55.
4. D. R. Boer, A. Canals, M. Coll, *J Chem Soc, Dalton T*, **2009**, 38, 399.

## РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК Pt И Pt-Rh

Студент 3 курса Калинин И.А.

Руководитель н.с., к.х.н. Росляков И.В.

Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова  
rus.ivan4@gmail.com

Платина обладает уникальными характеристиками, обуславливающими её использование в качестве материала для создания нагревательных элементов и термометров сопротивления. Легирование родием существенно упрочняет платину за счет понижения диффузионной подвижности в сплаве от введения более тугоплавкого металла. Наиболее востребованными являются сплавы, содержащие 5–15 масс. % Rh. Целью работы является изучение процессов рекристаллизации в тонких пленках платины и сплавов Pt-Rh для создания компонентов устройств микроэлектроники, функционирующих при высоких температурах. В работе исследованы структурированные в виде двумерной спирали пленки Pt, Pt-11% Rh и Pt-21% Rh толщиной 100 нм, сформированные методом магнетронного напыления на поверхности анодного оксида алюминия.

В работе проведено *in situ* исследование рекристаллизации пленок платины с использованием сопротивления в качестве аналитического сигнала и рассчитана температурная зависимость скорости процесса. По данным растровой электронной микроскопии и дифракции обратно-рассеянных электронов существенное увеличение размера кристаллитов, которое сопровождается появлением текстуры в направлении  $\langle 111 \rangle$ , наблюдается при температурах  $> 700$  °С. Указанная температура хорошо согласуется с температурной зависимостью скорости рекристаллизации.

Установлено, что рекристаллизация пленок платины существенно замедляется при добавлении 11% Rh. Пленки указанного состава характеризуются минимальным размером зерен и наименее выраженной текстурой после термической обработки при температуре 810 °С в течение 12 часов (Рис. 1). В пленках сплава Pt-21% Rh наблюдается расслоение твердого раствора на две фазы, обогащенные по родию и по платине, соответственно. Эволюция микроструктуры на участках с более высоким содержанием платины протекает с большей скоростью, чем на участках, обогащенных родием.

Структурированные пленки Pt и сплава Pt-11% Rh использованы для создания прототипов микронагревателей, которые могут служить основой для последующей разработки полупроводниковых и термокаталитических газовых сенсоров. Сопротивление элементов при комнатной температуре составляет  $\sim 100$  Ом, напряжение питания для достижения температуры активной зоны  $\sim 500$  °С составляет  $\sim 4$  В, потребляемая при этом мощность  $\sim 100$  мВт. Дрейф сопротивления при указанной температуре активной зоны не превышает 0,5% в сутки. При увеличении температуры активной зоны до 600 °С дрейф сопротивления возрастает до  $\sim 2\%$  в сутки.

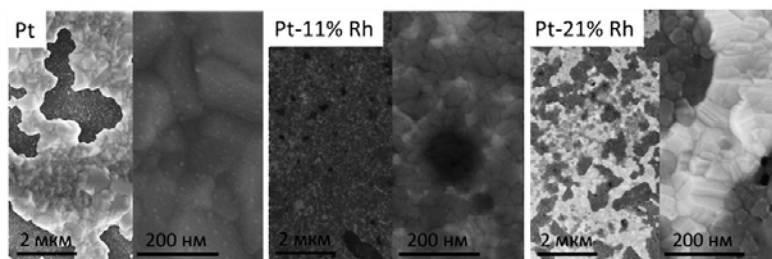


Рис. 1. Морфология пленок Pt и Pt-Rh после отжига при 810 °С в течение 12 часов.

## НОВЫЕ ЭФФЕКТИВНЫЕ ЭМИТТЕРЫ ДЛЯ OLED НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ЕВРОПИЯ, ТЕРБИЯ И ИТТЕРБИЯ

Студент 3 курса Козлов М.И.

Руководитель д.х.н. Уточникова В.В.

Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова  
*makariy.kozlov@gmail.com*

Координационные соединения (КС) лантанидов являются перспективными материалами для эмиссионных слоёв органических светоизлучающих диодов (OLED), поскольку они используют триплетные экситоны, а также обладают узкими эмиссионными полосами (до 10 нм), что гарантирует высокую чистоту света. В настоящее время среди различных КС лантанидов, обладающих электролюминесцентными свойствами, наибольшей оптической стабильностью отличаются ароматические карбоксилаты. В нашей группе был предложен способ увеличения электрон-транспортных свойств КС лантанидов за счёт введения в состав комплексов нейтральных лигандов, обладающих электронной подвижностью носителей заряда и способных сенсibilизировать люминесценцию ионов лантанидов (Рис.1). Следующим этапом развития данного подхода стало увеличение дырочно-транспортных свойств комплексов за счёт использования ароматических карбоксилатов с электронно-донорными фрагментами в качестве анионных лигандов (Рис.1). Наконец, объединяя два способа повышения подвижности носителей заряда, мы пришли к направленному дизайну КС лантанидов, где анионные и нейтральные лиганды выбраны в качестве лигандов, повышающих дырочно- и электронно-транспортные свойства, соответственно.

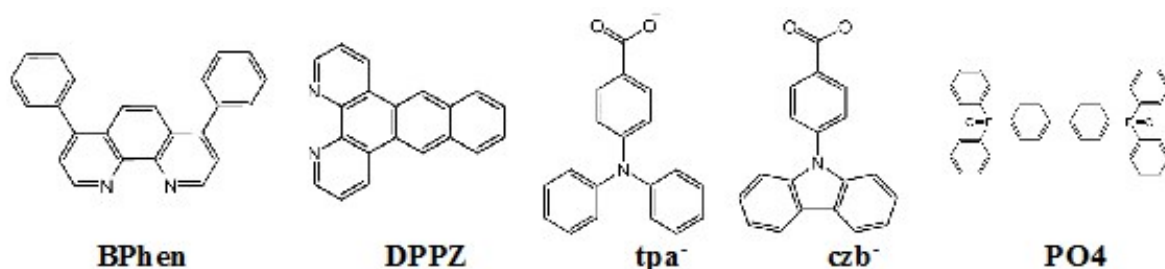


Рис.1 Используемые в работе лиганды.

Таким образом, в качестве объектов исследования были выбраны моно- и разнолигандные комплексы  $\text{Eu}(\text{pfb})_3(\text{BPhen})$ ,  $\text{Yb}(\text{pfb})_3(\text{DPPZ})$ ,  $\text{Tb}(\text{tpa})_3$ ,  $\text{Tb}(\text{czb})_3$ ,  $\text{Tb}(\text{tpa})_3(\text{PO}_4)$  и  $\text{Tb}(\text{czb})_3(\text{PO}_4)$ . Целью данной работы стало исследование перспективности предложенного дизайна комплексов европия, тербия и иттербия для использования в OLED.

Все комплексы были протестированы в OLED в качестве эмиссионных слоев (EML) с гетероструктурой ИТО/PEDOT:PSS/poly-TPD/EML:CBP/TPBi/LiF/Al. Показано, что спектры электролюминесценции всех полученных OLED представляют собой набор узких эмиссионных полос соответствующих ионов лантанидов, а максимальная яркость электролюминесценции  $332 \text{ кд/м}^2$  при напряжении 15В была получена для OLED на основе комплекса тербия, что является одной из рекордных величин для OLED на основе комплексов лантанидов, нанесенных из раствора.

# ПОЛУЧЕНИЕ СВОБОДНОСТОЯЩИХ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЁНОК И ПРОЗРАЧНЫХ ПРОВОДЯЩИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА

Студенты 3 курса Лю С., Ли С.

Руководитель к.х.н. Поляков А. Ю.

*Факультет наук о материалах, Университет МГУ-ППИ в Шэньчжэне*

*Petery\_Liu@outlook.com*

Графен обладает уникальными электрическими, механическими, термическими и оптическими свойствами. Ожидается, что графеновые прозрачные проводящие слои станут основой следующего поколения электроники. Графен и его производные также являются универсальными блоками для построения функциональных нанокомпозитов. Большой интерес представляют мембраны и свободностоящие плёнки на основе оксида графена (ОГ) и восстановленного оксида графена (ВОГ), которые могут применяться в таких актуальных технологиях как очистка и опреснение воды, газоразделение, создание сенсоров. Широко используемым методом создания таких мембран является вакуумная фильтрация, однако она достаточно трудоёмка и не подходит для получения образцов большой площади и композитных материалов. Необходимы также новые методы получения проводящих графеновых покрытий на стекле.

Цель нашей работы – разработать и оптимизировать новые методы получения прозрачных электропроводящих покрытий и композитных свободностоящих плёнок на основе ОГ и ВОГ, а также охарактеризовать оптические свойства и проводимость полученных материалов.

Для синтеза ОГ использовалось химическое окисление и расщепление графита по методу Тура. Полученные коллоиды ОГ тщательно очищали, а затем наносили на вращающиеся стеклянные подложки методом спин-коутинга. Для самоорганизации свободностоящих плёнок концентрированные суспензии ОГ высушивали в сушильном шкафу, а затем в эксикаторе. Для получения композитных плёнок в суспензии добавляли наночастицы серебра и магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Слои ОГ на стекле и свободностоящие плёнки термически восстанавливали при  $400^\circ\text{C}$  в токе аргона.

Поперечные размеры полученных листов ОГ варьируются в диапазоне 800 нм – 4,5 мкм. По данным рентгеновской дифракции, межплоскостное расстояние в тщательно высушенных образцах ОГ составило 4,45-7,63 Å в зависимости от концентрации  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в реакционной смеси. Показано, что для нанесения плёнок ОГ методом спин-коутинга следует накапливать слой суспензии ОГ на неподвижное стекло, а затем запускать вращение подложки с нарастающей скоростью. Удаление крупных агрегатов ОГ достигается фильтрацией разбавленных суспензий ( $\approx 0,6$  мг/мл ОГ) через фильтр с размером пор 220 нм.

В данной работе *впервые* предложен метод получения композитных плёнок методом инкапсуляции функциональных наночастиц в самоорганизованных слоях, полученных высушиванием суспензий ОГ. Отжиг плёнок в инертной атмосфере позволяет сделать их электропроводящими (рост проводимости на 4 порядка). В данной работе этот подход был использован для получения композитных плёнок Ag-ОГ (перспективный материал для подложек с эффектом усиления комбинационного рассеяния света), магнитных плёнок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -ОГ и проводящих магнитных плёнок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -ВОГ. Термическое восстановление слоёв ОГ на стекле позволило получить проводящие покрытия с прозрачностью не менее 80% в диапазоне длин волн 400-800 нм.

*Авторы работы выражают благодарность Е.А. Ерёминой, Т.В. Филипповой, А.Е. Баранчикову, А.А. Петрову, А. Каплину и Ю. Хэ.*

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕЛЕВЫХ СВОЙСТВ ЛИТИЙ-ПРОВОДЯЩИХ ТВЁРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , СОДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ Nb и Al

Студент 4 курса Лялин Е.Д.

Руководитель к.х.н., н.с. Ильина Е.А

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

*efim.lyalin/2013@inbox.ru*

В настоящее время перспективным направлением исследований является поиск и разработка твёрдых электролитов, обладающих высокими значениями литий-ионной проводимости и химической устойчивостью к электродным материалам. На сегодняшний день известны твёрдые электролиты со структурой граната, которые идеально подходят на эту роль. К таким электролитам относится  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZ), а также соединения на его основе [1]. Стоит отметить, что до сих пор не прекращены работы по оптимизации материалов на основе LLZ с целью повышения их электропроводности и плотности [1-3]. Целью нашей работы был синтез твердых электролитов на основе LLZ при совместном содопировании ионами  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  менее энергозатратным по сравнению с традиционным твердофазным методом синтеза золь-гель методом, а также исследование фазового состава, морфологии и литий-ионной проводимости полученных образцов.

В данной работе с помощью золь-гель метода были получены твёрдые электролиты в системе  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_2-x\text{Nb}_x\text{O}_{12}$  ( $x=0-2.0$ ). Наибольшей проводимостью обладал состав  $x=0,25$  ( $4,0 \cdot 10^{-5}$  См  $\text{см}^{-1}$  при 25 °С). Для дальнейшего изучения концентрация Nb была зафиксирована на уровне 0,25 моль и образцы синтезировали с различным содержанием Al (0,05-0,25) в системе  $\text{Li}_{6.75-3y}\text{A}_y\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ . Твердые электролиты, согласно данным РФА, имели характерную кубическую структуру Ia-3d. Состав с  $y=0.05$  обладал максимальным значением проводимости ( $6,3 \cdot 10^{-4}$  См  $\text{см}^{-1}$  при 25 °С) и относительной плотностью ~98%. Согласно полученным данным, увеличение проводимости может быть связано с ростом относительной плотности или/и уменьшением энергии активации ионного транспорта за счёт создания дополнительных вакансий по литию при введении ионов  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ . Для исследования стабильности твердого электролита  $\text{Li}_{6.6}\text{A}_{0.05}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$  керамические образцы погружали в расплавленный металлический литий и выдерживали при 200°С в течение 72 ч. С помощью РФА установлено, что деградации поверхности образцов и образования продуктов взаимодействия не происходит. Таким образом, полученный твердый электролит может быть использован в низко- и среднетемпературных литиевых источниках тока.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК-1382.2019.3.*

## Литература

1. S. Ramakumar, C. Deviannapoorani, L. Dhivya, L.S. Shankar, R. Murugan, *Progress Mater. Sci.*, 2017, 88, 325.
2. S. Ohta, T. Kobayashi, T. Asaoka, *J. Power Sources*, **2011**, 196, 3342.
3. P. Zhao, Y. Xiang, Y. Wen, M. Li, X. Zhu et. al., *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2018**, 38, 5454.

# ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ДЫРОЧНО-ТРАНСПОРТНЫЕ СЛОИ НА ОСНОВЕ СОПРЯЖЕННЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ПЕРОВСКИТНЫХ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ

Студентка 3 курса Михеева А.Н.

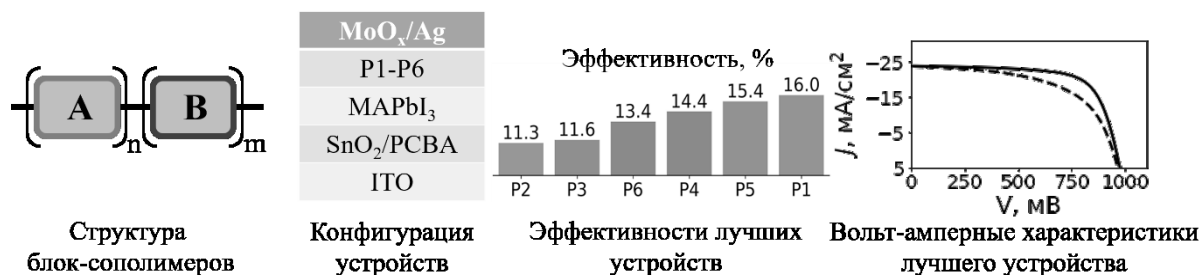
Руководитель аспирант Теплякова М.М.

Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева

sashulya-miheeva@mail.ru

В последние годы стремительное развитие получили перовскитные солнечные батареи (ПСБ) на основе комплексных галогенидов свинца. Эффективность преобразования света в ПСБ на сегодняшний день превысила 25%, что сравнимо с эффективностью солнечных батарей на основе монокристаллического кремния. Кроме того, благодаря использованию дешевых материалов и менее энергозатратных технологий для создания фотоактивного слоя, потенциальная стоимость энергии за ватт установленной мощности для ПСБ в десятки раз меньше [1]. Главным препятствием на пути коммерциализации ПСБ является недостаточная стабильность устройств.

Рекордные значения эффективности преобразования света получены с использованием дырочно-транспортных слоёв (ДТС), представленных органическими материалами. Низкие транспортные характеристики таких материалов обычно компенсируют при помощи дополнительного допирования гигроскопичными солями лития в присутствии кислорода. Наряду с улучшением эффективности, использование допантов приводит к понижению стабильности устройств [2]. В связи с этим, актуальным является поиск новых материалов р-типа для их применения в качестве ДТС без дополнительного допирования.



В данном контексте особенно интересны сопряженные блок-сополимеры из-за их способности самоорганизовываться в упорядоченные наноструктуры, что обеспечивает потенциально эффективный вертикальный перенос заряда [3]. В нашей работе был исследован ряд сопряженных блок-сополимеров в качестве ДТС в ПСБ классической n-i-p конфигурации. Морфология пленок блок-сополимеров, нанесенных на фотоактивный слой, была исследована методом атомно-силовой микроскопии. Рекомбинация зарядов на границе перовскит/блок-сополимер была изучена с помощью флуоресцентной спектроскопии. Лучшие устройства с блок-сополимерами в качестве ДТС показали значения эффективности выше 16%, что является хорошим результатом для систем без использования допантов.

## Литература

1. P. Zhang, J. Wu, T. Zhang, Y. Wang, D. Liu, H. Chen, S. Li, *Adv. Mater.*, **2018**, *30*, 1703737.
2. S. Wang, W. Yuan & Y.S. Meng, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, *7*, 24791.
3. C. Guo, Y.-H. Lin, M.D. Witman, K.A. Smith, C. Wang, A. Hexemer, R. Verduzco, *Nano Lett.*, **2013**, *13*, 2957.

# ФОТОАКТИВНЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА И ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub> КАК КОМПОНЕНТЫ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ ЯЧЕЕК

Студентка 4 курса Мозгова В.А.

Руководитель к.х.н., ст.н.с. Бичан Н.Г.

Ивановский государственный химико-технологический университет  
mozgova.varavara@mail.ru

Супрамолекулярные системы, содержащие в себе донор и акцептор, привлекают исследователей своей способностью к фотоиндуцированному разделению заряда, что перспективно с точки зрения их практического применения в области фотовольтаики. В ходе данной работы был проведен синтез фотоактивных супрамолекулярных систем на основе порфириновых комплексов кобальта (II) и производных фуллеренов C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, способных к фотоиндуцированному разделению зарядов. В докладе представлены данные по изучению реакций образования донорно-акцепторных комплексов на основе производных 5,10,15,20-мезо-тетрафенилпорфина кобальта (II) (CoTPP, CoTTPP, CoTVPP,) и пирролидино-фуллеренов (PyC<sub>60</sub>, ImC<sub>60</sub>, Py<sub>2</sub>C<sub>70</sub>) (Рис. 1).

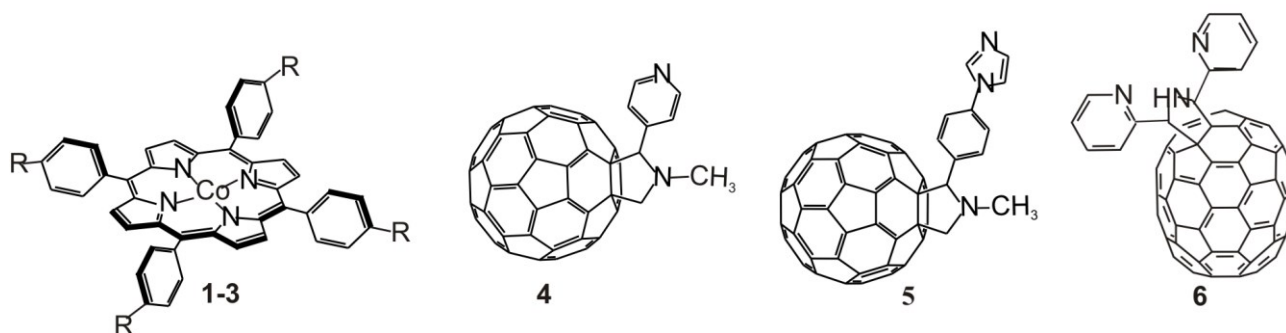


Рис. 1. Химические структуры объектов исследования: порфирины кобальта (II)- формулы 1-3, где R - H, -CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; пирролидино-фуллерены: 4- PyC<sub>60</sub>, 5- ImC<sub>60</sub>, 6- Py<sub>2</sub>C<sub>70</sub>.

Реакции были изучены спектрофотометрическим методом молярных отношений в среде толуола при 298К при постоянных концентрациях комплексов кобальта (II) и различных концентрациях пирролидино-фуллеренов. Установлено, что конечными продуктами реакций кобальта(II)порфиринов с PyC<sub>60</sub>/ImC<sub>60</sub> являются донорно-акцепторные триады состава 2:1. А конечными продуктами кобальта(II)порфиринов с Py<sub>2</sub>C<sub>70</sub> являются донорно-акцепторные диады состава 1:1. Константы устойчивости ( $\beta$ , л<sup>2</sup> моль<sup>-2</sup>) для систем с фуллере[60]пирролидинами можно расположить в ряд:  $(1,34 \pm 0,12) \cdot 10^{10}$  ((PyC<sub>60</sub>)<sub>2</sub>CoTVPP) >  $(4,69 \pm 1,23) \cdot 10^9$  ((PyC<sub>60</sub>)<sub>2</sub>CoTTPP) >  $(3,21 \pm 0,95) \cdot 10^9$  ((PyC<sub>60</sub>)<sub>2</sub>CoTPP) >  $(2,05 \pm 0,35) \cdot 10^9$  ((ImC<sub>60</sub>)<sub>2</sub>CoTTPP). Образование супрамолекулярных систем подтверждено данными ИК, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C ЯМР спектроскопии и циклической вольтамперометрии. Исследование фотоактивности TiO<sub>2</sub>-электрода, модифицированного донорно-акцепторными триадами, показало, что фотоэлектрохимические характеристики не зависят от природы растворителя (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, толуол), из которого получены слои модификаторов. Наибольшими значениями плотности фототока обладают пленки на основе супрамолекулярных систем с кобальт(II)порфиринами, содержащими на периферии электронодонорные заместители.

Автор благодарит РФФИ и Правительство Ивановской области за финансовую поддержку исследований (грант № 18-43-370023). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований» и Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».



# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ РАЗРЯДА В МАГНИЙ-КИСЛОРОДНЫХ ЯЧЕЙКАХ С АПРОТОННЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

Студент 2 курса Назаров М.А.

Руководитель аспирант Иноземцева А.И.

*Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова*

*MikhailNazaroff@icloud.com*

В настоящее время активно ведутся разработки металло-воздушных химических источников тока (ХИТ) на основе Li, Zn, Mg и Al, способных обеспечить плотность энергии, в несколько раз превышающую таковую для наиболее энергоёмких сейчас литий-ионных аккумуляторов. Это может оказаться востребованным, например, для увеличения длины пробега электромобилей без подзаряда. Одним из наиболее привлекательных среди металло-воздушных аккумуляторов является магний-воздушный ХИТ благодаря высоким значениям теоретического напряжения и ёмкостных характеристик, а также использованию безопасных и недорогих компонентов.

В перезаряжаемой Mg-O<sub>2</sub> ячейке с апротонным электролитом в процессе разряда происходит растворение магниевых анодов, а на катоде протекает восстановление молекулярного кислорода с образованием нерастворимых соединений магния, среди которых, согласно литературным данным, могут присутствовать Mg(OH)<sub>2</sub>, MgO, MgO<sub>2</sub> или Mg(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Осаждение этих продуктов на электроде блокирует дальнейшее протекание электрохимических процессов в ячейке, а также существенно затрудняет процесс заряда. Для решения этой проблемы было предложено вводить в состав электролита йодный медиатор, который, по некоторым данным, способен растворять продукт разряда (предположительно MgO). В настоящее время этот эффект малоизучен и требует дополнительных исследований, включающих в себя установление химического состава продуктов и природу элементарных стадий разряда, в том числе в присутствии йодного медиатора.

Таким образом, целью работы являлось установление химического состава продуктов разряда Mg-O<sub>2</sub> ячейки с электролитом на основе ДМСО, а также исследование влияния йодного медиатора на продукты разряда. Результаты исследования свидетельствуют о том, что в отсутствие йодного медиатора продуктом разряда Mg-O<sub>2</sub> ячейки является MgO<sub>2</sub>; при этом среди продуктов отсутствуют MgO и Mg(OH)<sub>2</sub>. Кроме того, методы РФЭС и ЦВА указывают на возможное присутствие Mg(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> среди продуктов разряда.

Согласно результатам циклической вольтамперометрии, при восстановлении O<sub>2</sub> в электролите (0.1 М Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в ДМСО) наблюдается образование Mg(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> с дальнейшим восстановлением до MgO<sub>2</sub>. В присутствии I<sub>2</sub> наблюдается также процесс обратимого восстановления йода до I<sup>-</sup> через промежуточную стадию образования I<sub>3</sub><sup>-</sup>, что не оказывает существенного влияния на электрохимические процессы с участием кислорода.

Для исследования растворимости MgO<sub>2</sub> в йодных растворах в ДМСО на основании сравнения различных способов предложена оптимальная методика с использованием MgSO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Состав продукта подтверждён соответствием экспериментальной дифрактограммы с расчётной. С использованием методов спектрофотометрии и РФА установлен факт растворения предполагаемых продуктов разряда (MgO, MgO<sub>2</sub>) в растворах I<sub>2</sub> в ДМСО при комнатной температуре.

# КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(\text{Sr,Gd})_{n+1}\text{Fe}_n\text{O}_{3n+1}$

Студентка 4 курса Савельева О.А.

Руководитель к.х.н., доцент Волкова Н.Е.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина  
olka\_saveleva@mail.ru

Перовскитоподобные сложные оксиды на основе РЗЭ и 3-d-металлов широко применяются в различных отраслях промышленности, например, в качестве материалов катодов топливных элементов, газовых сенсоров и кислород-ионных проводников [1-3]. Свойства данных соединений зависят от степени замещения и кислородной нестехиометрии.

Целью настоящей работы является оптимизация условий синтеза, изучение кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и физико-химических свойств перовскитоподобных оксидов  $(\text{Sr,Gd})_{n+1}\text{Fe}_n\text{O}_{3n+1}$ .

Согласно данным рентгенофазового анализа, сложные оксиды  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  образуются в интервалах составов  $0.05 \leq x \leq 0.30$  (кубическая структура, пр.гр.  $Pm\bar{3}m$ ) и  $0.80 \leq x \leq 1.00$  (орторомбическая структура, пр. гр.  $Pbnm$ ).

Рентгенограмма феррита стронция  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ , закаленного от  $1100^\circ\text{C}$  до комнатной температуры, была проиндексирована для тетрагональной ячейки (пр. гр.  $I4/mmm$ ) с параметрами  $a = 10.942(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.707(1) \text{ \AA}$ .

В качестве примера для твердых растворов с  $x = 0.8 - 1.0$  на Рис. 1 приведены рентгенограмма и структурная модель элементарной ячейки соединения  $\text{Sr}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}\text{FeO}_{3-\delta}$ , кристаллизующегося в орторомбической ячейке (пр. гр.  $Pbnm$ ) с параметрами элементарной ячейки:  $a = 5.377(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.561(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.678(1) \text{ \AA}$ .

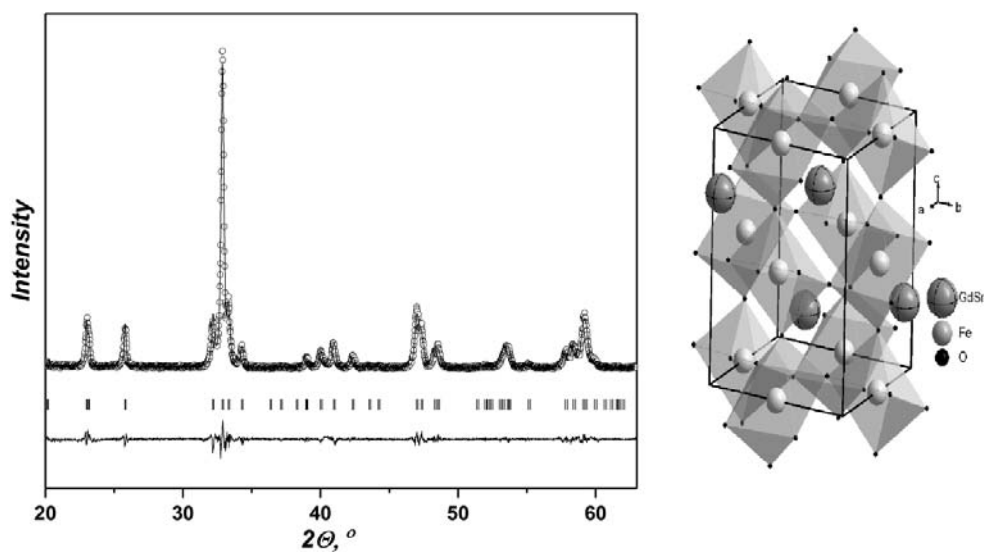
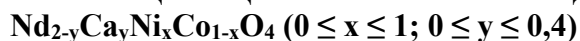


Рис. 1. Рентгенограмма и структурная модель элементарной ячейки твердого раствора  $\text{Sr}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}\text{FeO}_{3-\delta}$ .

## Литература

1. А.Н. Reshak, *Renewable Energy*, **2015**, 76, 36–44.
2. J. Blasco, *J. Solid State Chem.*, **2006**, 179, 898–908.
3. C. Moure, *Prog. Solid State Chem.*, **2015**, 43, 123–148.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАНИЦ СУЩЕСТВОВАНИЯ ТВЕРДОГО РАСТВОРА



Студент 2 курса Тимофеев Г.М.

Руководители в.н.с., д.х.н. Шляхтин О.А., асп. Малышев С.А.

Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет  
*timofeevg@inbox.ru*

Одним из наиболее перспективных методов конверсии метана в синтез-газ является его парциальное окисление молекулярным кислородом. В качестве многообещающих катализаторов парциального окисления метана (ПОМ) зарекомендовали себя композиты, являющиеся продуктами восстановительного разложения сложных оксидов кобальта и никеля со структурой перовскита и близкой к нему структурой  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ . Для того чтобы выяснить оптимальное соотношение компонентов в таких композитах, необходимо синтезировать соединения-прекурсоры с различным соотношением между катионами и сравнить между собой каталитические свойства продуктов их восстановления. В настоящее время проведению такого исследования препятствует недостаток информации о границах существования твердых растворов  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_4$ , поскольку все компоненты прекурсора должны входить в состав единого оксидного соединения.

В данной работе с помощью криохимического метода впервые синтезированы соединения  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ , где значения  $x$  варьировались от 0 до 1, а значения  $y$  – от 0 до 0,4, соответственно. Осуществлен анализ процессов термического разложения солевых прекурсоров, из которых впоследствии получены анализируемые оксидные порошки. При помощи метода РФА показано, в каких пределах можно изменять соотношение катионов в этом соединении при сохранении однофазности. В результате данной работы уточнена и существенно дополнена информация о концентрационных границах области гомогенности  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  (Рис. 1). По результатам профильного анализа дифрактограмм рассчитаны значения параметров элементарных ячеек для различных членов ряда твердых растворов. Согласно данным растровой электронной микроскопии, полученные порошки состоят из агрегированных кристаллитов средним размером около 800 нм.

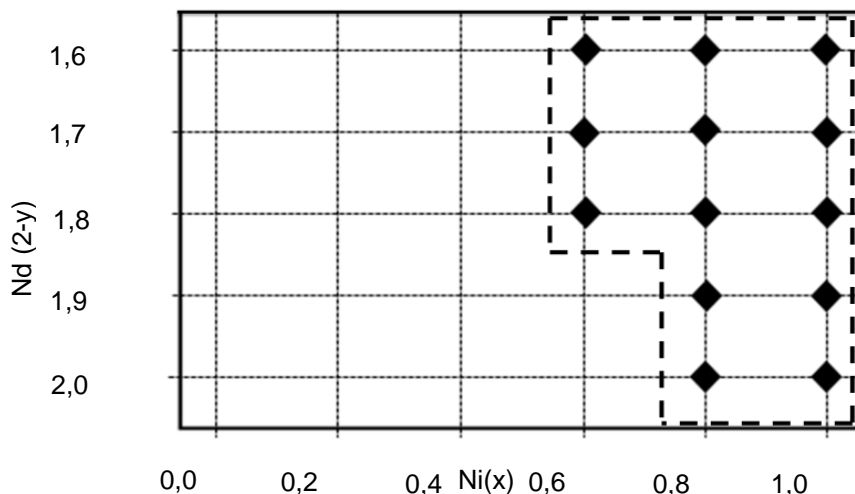


Рис. 1 Границы области гомогенности  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_4$  (выделены пунктиром)  
♦ - составы, соответствующие однофазным образцам.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №20-03-00723.

# СИНТЕЗ, ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ СЛОЖНЫХ ФТОРИДОВ НАТРИЯ-РЗЭ

Студентка 3 курса Ху Биин

Руководитель д.х.н., проф. Кауль А.Р.

Факультет наук о материалах, Университет МГУ-ППИ в Шэньчжэне

598319659@qq.com

Солнечные батареи широко используются во всем мире. Для повышения коэффициента полезного действия батарей предлагается использовать материалы, которые поглощают низкоэнергетическое ИК-излучение и испускают видимый свет, который может поглощаться солнечным элементом. Такое явление называется ап-конверсией. Ап-конверсионный материал поглощает 2 или 3 фотона некоторых энергий и испускает один фотон, который обладает большей энергией, чем каждый из поглощенных фотонов. Самые распространенные и эффективные материалы для ап-конверсии представляют собой инертную матрицу из оксидов или фторидов металлов, допированных люминесцентными ионами редкоземельных элементов (РЗЭ).

Целью работы было получение бета-модификации тетрафторида натрия-иттрия, допированного ионами тулия и иттербия, с ап-конверсионными свойствами методом химического осаждения из раствора органических соединений металлов.

На первом этапе работы были синтезированы перфторпропионаты металлов, затем из их растворов в изопропанолу получили гели с помощью добавления диглима. После разложения гелей и последующего отжига образовались фториды  $\text{NaY}_{0.8}\text{Yb}_{0.18}\text{Tm}_{0.02}\text{F}_4$ .

Результаты рентгенофазового анализа продуктов отжига при температуре 400 и 500°C показывают, что продуктом обоих синтезов является смесь  $\alpha\text{-NaLnF}_4$  и  $\beta\text{-NaLnF}_4$ . При облучении инфракрасным лазером полученные порошки испускают синий свет.

Существует несколько способов повысить выход  $\beta\text{-NaLnF}_4$ . Так как эта модификация является термодинамически более устойчивой, то повышение температуры отжига должно способствовать увеличению ее количества. В то же время при повышении температуры необходимо учитывать возможность протекания реакции пирогидролита и образования нежелательной фазы оксофторида РЗЭ. Эксперименты показали, что при увеличении температуры отжига наблюдается увеличение кристалличности продукта и весьма незначительное увеличение количества  $\beta\text{-NaLnF}_4$ ; образования оксофторидов при этом не наблюдалось.

Согласно литературным данным [1], фторид натрия и  $\beta\text{-NaLnF}_4$  образуют низкотемпературную эвтектику с температурой плавления около 650°C. В связи с этим мы решили вдвое увеличить количество натрия за счет фторида, чтобы при отжиге эвтектического состава с последующим охлаждением получить  $\beta\text{-NaLnF}_4$ . Действительно, в этом синтезе нам удалось получить  $\beta\text{-NaLnF}_4$ , без примеси  $\alpha\text{-NaLnF}_4$ , что подтверждает эффективность предложенной методики.

## Литература

1. B.P. Sobolev, The Rare Earth Trifluorides (Pt. 1), Barcelona, Institut d'Estudis Catalans, 2000.

# РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ИТТЕРБИЯ И ЕВРОПИЯ С АНИОНАМИ НАФТО[1,2]ТИАЗОЛ-2-КАРБОНОВОЙ И НАФТО[2,1]ТИАЗОЛ-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТ

Студентка 3 курса Чикинёва Т.Ю.

Руководитель д.х.н. Уточникова В.В.

Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова  
chikinevaty@gmail.com

Координационные соединения (КС) лантанидов имеют множество особенностей люминесцентных свойств, которые обуславливают возможности их применения в различных областях, например, в биовизуализации и в качестве эмиссионного слоя в OLED (organic light-emitting diode). Одним из наиболее перспективных классов КС являются ароматические карбоксилаты лантанидов. Они обладают высокой стабильностью, высокими значениями квантовых выходов, но являются практически нерастворимыми. Одним из способов увеличения растворимости является введение гетероатома в  $\alpha$ -положение относительно карбоксильной группы, что приводит не только к увеличению растворимости, но и к росту эффективности сенсбилизации. В то же время увеличение степени сопряжения приводит к увеличению коэффициентов поглощения, а также понижению уровня энергии триплетного возбужденного состояния и растворимости. Кроме того, для вытеснения из координационной сферы лантанида молекул-гасителей люминесценции ( $H_2O$ ) предлагается синтезировать разнолигандные комплексы с батофенантролином (Bphen) и трифенилфосфиноксидом (TPPO).

Настоящая работа направлена на изучение совместного влияния степени сопряжения и гетероатома на примере КС лантанидов с анионами нафто[1,2]тиазол-2-карбоновой (H(ntlz)) и нафто[2,1]тиазол-2-карбоновой (H(ndz)) кислот (Рис. 1).

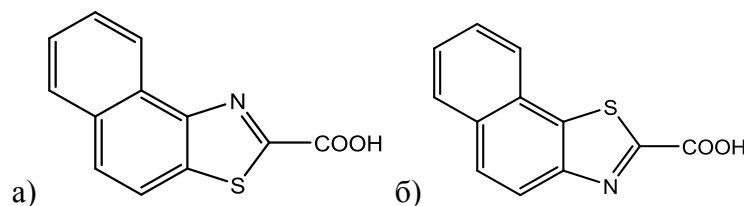
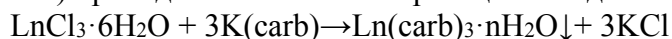
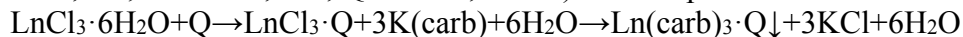


Рис. 1. Структурные формулы а) нафто[1,2]тиазол-2-карбоновой б) нафто[2,1]тиазол-2-карбоновой кислот

Синтез КС некоторых лантанидов состава  $Ln(carb)_3 \cdot 4H_2O$  ( $Ln = Eu, Yb$  и  $Gd$ ; carb= ntlz, ndz) проводили по обменной реакции в воде:



Синтез разнолигандных КС лантанидов с нейтральными лигандами состава  $Ln(carb)_3 \cdot Q$  ( $Ln = Eu, Yb$ ; carb= ntlz, ndz,  $Q = BPhen, TPPO$ ) также проводили по обменной реакции в воде:



Состав полученных КС был установлен в результате сопоставления данных РФА, термогравиметрического, элементного анализ, ИК и ЯМР спектроскопии.

Изучение фотофизических свойств показало, что полученные КС демонстрируют яркую ионную люминесценцию. В сочетании с достаточной растворимостью и высокой подвижностью носителей заряда, которая обеспечена наличием сопряженного гетероароматического лиганда, это позволило успешно провести тестирование синтезированных соединений в качестве материалов для эмиссионного слоя OLED и в качестве люминесцентных термометров.

# КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОРИСТЫХ ПЛЁНОК АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В ФАЗУ КОРУНДА

Студент 2 курса Ширин Н.А.

Руководитель н.с., к.х.н. Росляков И.В.

Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет  
*shirin.nikita@mail.ru*

Плёнки анодного оксида алюминия (АОА) – широко используемый пористый материал, структуру которого можно представить в виде набора вертикальных цилиндрических каналов, расположенных перпендикулярно поверхности плёнки. К существенным недостаткам АОА следует отнести низкую химическую стабильность в кислых и щелочных растворах, а также разрушение (спекание) пористой структуры при кристаллизационном отжиге выше определённых температур. Целью данной работы является разработка методики термической обработки АОА для получения пористых плёнок корунда с малым диаметром каналов, а также аттестация их химической и термической стабильности.

Плёнки АОА получены анодированием алюминиевой фольги в 0,3 М растворе серной кислоты при напряжении 25 В. По результатам синхронного термического анализа определены температуры двухступенчатой кристаллизации исходного аморфного материала. На основе полученных данных разработана программа отжига АОА, которая предусматривает медленный нагрев при температурах кристаллизации материала с последующей изотермической выдержкой для завершения процессов.

По данным рентгенофазового анализа, при температуре  $\sim 900^\circ\text{C}$  происходит кристаллизация смеси низкотемпературных полиморфных модификаций  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , которые превращаются в фазу корунда при температуре  $\sim 1200^\circ\text{C}$ . Статистическая обработка данных растровой электронной микроскопии (РЭМ) для исходного АОА и продукта его отжига при  $1200^\circ\text{C}$  (Рис. 1) свидетельствует о сохранении исходной морфологии пористых пленок в виде гексагональной упаковки каналов при контролируемой кристаллизации АОА в фазу корунда. Данный процесс сопровождается увеличением диаметра пор и пористости.

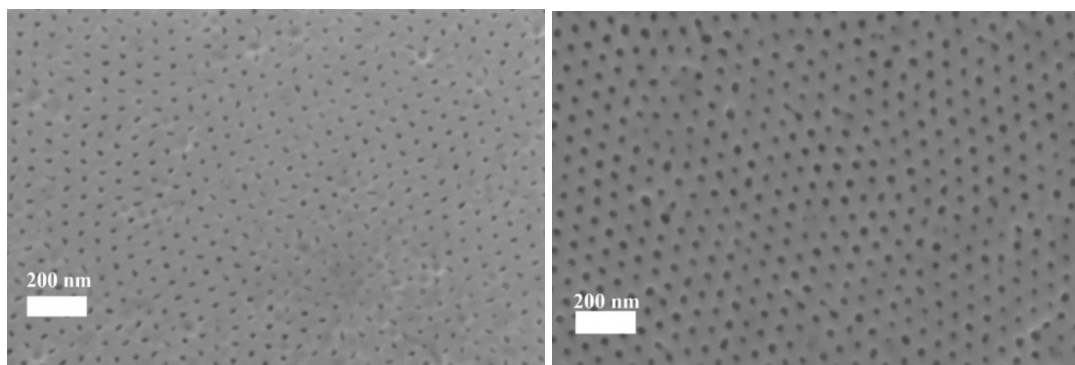


Рис. 1. Микрофотографии нижней поверхности исходного АОА после удаления барьерного слоя (слева) и после термической обработки при  $1200^\circ\text{C}$  (справа).

Исследование химической стабильности пленок АОА в 1М  $\text{HCl}$  после их термообработки при различных температурах проведено путем определения концентрации ионов  $\text{Al}^{3+}$  в растворе. Показано, что кристаллизация АОА в фазу корунда приводит к увеличению химической стойкости материала более чем на порядок по сравнению с термической обработкой при  $\sim 900^\circ\text{C}$ .

Секция «Органическая, биоорганическая и  
элементоорганическая химия»

# $\alpha$ -ДИАЗОЛАКТАМЫ КАК УДОБНЫЕ ИСХОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ $\alpha(\beta)$ -АРИЛ(АЛКИЛ)ТИОЛАКТАМОВ

Студентка 3 курса Бархатова Д.Д.

Руководитель Жуковский Д.Д.

Санкт-Петербургский Государственный Университет

darinasametti@gmail.com

Химия дазосоединений активно развивается уже более ста лет, но несмотря на это, на сегодняшний день многие классы дيازосоединений все еще остаются малоизученными. В частности, опубликовано небольшое количество работ по исследованию реакций  $\alpha$ -диазо- $\gamma$ -бутиролактамов. Это означает, что химия данного типа соединений требует более глубокого и детального изучения [1].  $\gamma$ -Бутиролактамы входят в состав фармацевтических препаратов и природных соединений, поэтому разработка общих методов получения различных функционализированных  $\gamma$ -бутиролактамов представляет собой очень важную и актуальную задачу. Одним из классов таких соединений являются  $\alpha$ -арил(алкил)тиолактамы, получение которых ранее представляло собой сложный многостадийный процесс. В то же время известно несколько биологически активных соединений, в структуре которых содержатся подобные фрагменты [2].

Большой научный интерес представляют также  $\beta$ -арил(алкил)тио- $\gamma$ -бутиролактамы, которые в перспективе могут выступать в качестве исходных реагентов для получения биологически активных соединений.

В ходе данной работы были успешно разработаны универсальные методы получения  $\alpha$ -арил(алкил)тио- $\gamma$ -бутиролактамов и  $\beta$ -арил(алкил)тио- $\gamma$ -бутиролактамов из  $\alpha$ -диазо- $\gamma$ -бутиролактамов. Получение  $\alpha$ -арил(алкил)тиолактамов было реализовано с помощью реакции каталитического разложения  $\alpha$ -диазо- $\gamma$ -бутиролактамов с формальным внедрением металлкарбеноидов в связь S-Нтиолов (Рис. 1, а).  $\beta$ -Арил(алкил)тио- $\gamma$ -бутиролактамы были синтезированы в две стадии. На первой стадии из  $\alpha$ -диазо- $\gamma$ -бутиролактамов были получены 3-пирролин-2-оны, которые без дополнительной стадии очистки далее вводились в реакцию присоединения по двойной связи с тиолами (Рис. 1, б).

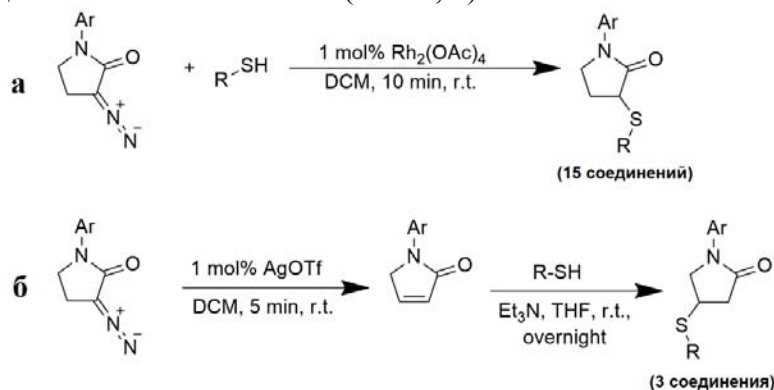


Рисунок 1.

Работа выполнена за счет гранта РФФИ 19-33-90016.

## Литература

1. A. Ford, H. Miel, A. Ring, C. N. Slattery, A. R. Maguire and M. A. McKervey, *Chem. Rev.*, **2015**, 115, 9981.
2. D. Barkhatova, D. Zhukovsky, D. Dar'in and M. Krasavin, *Eur. J. Org. Chem.*, **2019**, 33, 5798-5800.



# **Pd-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ АМИНИРОВАНИЕ В СИНТЕЗЕ НОВЫХ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ СЕНСОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ФРАГМЕНТ 2,2'-ДИАМИНОБИНАФТАЛИНА**

**Студент 1 курса Гусев Д.И.**

Руководители м.н.с. Григорова О.К. д.х.н., в.н.с. Аверин А.Д.

*Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева*

*danya.gusev@gmail.com*

При помощи Pd(0)-катализируемого аминирования [1] получена серия хиральных азот- и кислородсодержащих макроциклических соединений, содержащих в своем составе C2-хиральный 2,2'-диаминобинафталиновый фрагмент, фрагменты кликсацена, либо 4,10-диаза-15-краун-5-эфира [2]. Были применены две синтетические стратегии – для получения макроциклического производного диазакраунэфира исходный 4,10-диаза-15-краун-5-эфир был некаталитически модифицирован двумя *мета*-бромбензильными заместителями по атомам азота, с последующей каталитической модификацией хиральным 2,2'-диаминобинафталином. Для получения производных каликсацена каталитические условия использовались на обеих стадиях процесса – исходный диамин был модифицирован двумя бромфенильными заместителями по атомам азота, далее соединения были введены в реакции каталитической макроциклизации с двумя различными диаминокаликсаценами. Некоторые полученные макроциклы были введены в реакции с дансилхлоридом и 4-бромметил-7-метоксикумарином для получения флуоресцентных макроциклических хемосенсоров на малые хиральные органические молекулы. Проведено исследование возможностей детектирования катионов переходных металлов [3] и некоторых малых полярных хиральных органических молекул [4] синтезированными макроциклами.

*Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 15-03-04698 и 18-03-00709*

## Литература

1. B.H. Yang, S.L. Buchwald, *Journal of Organometallic Chemistry*. **1999**, 576, 125.
2. O.K. Grigorova, D.I. Gusev, A.D. Averin, O.A. Maloshitskaya, I.P. Beletskaya, *Russian Chemical Bulletin*. **2019**. vol 68,4, 848-854.
3. А.Н. Углов, А. Bessmertnykh-Lemeune, R. Guillard, А.Д Аверин, И.П. Белецкая, *Успехи химии*, **2014**, 83, 196.
4. Lin Pu. *Chemical Reviews*, **2004**, 104, 1687.

# СИНТЕЗ ИЗОБЕНЗОФУРАНОВЫХ ПОЛИКЕТИДОВ МОРСКИХ АКТИНОБАКТЕРИЙ

Студентка 1 курса Иконникова В.А.

Руководитель к.х.н., с.н.с. ИБХ РАН Михайлов А.А.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,

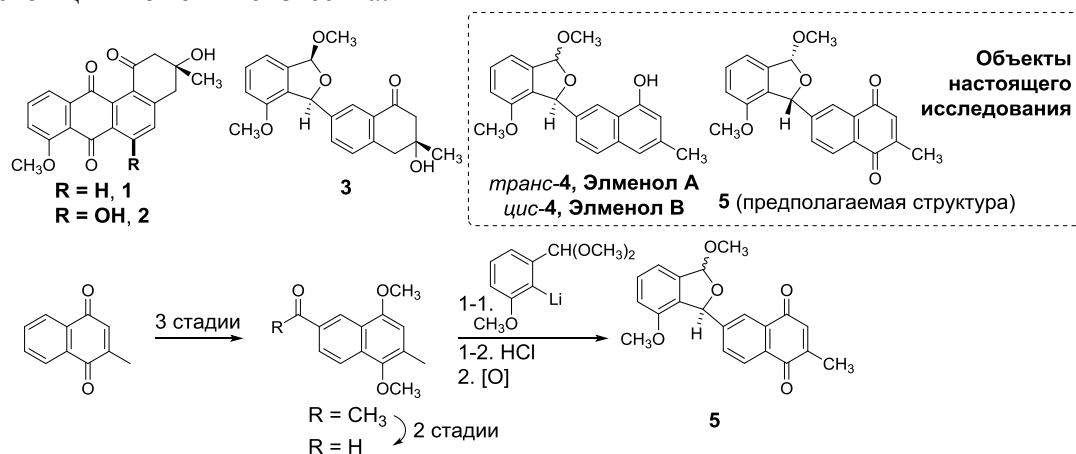
Высший химический колледж РАН; Институт биоорганической химии

им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН

victoriaikonnikova@yandex.ru

Многие метаболиты бактерий, в особенности актинобактерий, обладают высокой биологической активностью и служат объектами для биологических и медицинских исследований. Примерно половина известных на настоящий момент классов антибиотиков была выделена из культурных сред бактерий.

В недавних работах показано [1–3], что некоторые виды морских стрептомицетов, производят, наряду с известными ангуциклиновыми антибиотиками **1** и **2**, соединения принципиально новой структуры – изобензофурановые производные **3–5**. Их биологическая функция на настоящий момент неизвестна.



В данной работе мы поставили перед собой задачу синтезировать и изучить биологическую активность соединений **4** и **5**, чтобы установить их функциональную роль, а также синтезировать и исследовать биологическую активность их структурных аналогов. Мы предполагаем, что такие соединения могут обладать антибактериальной и антифунгальной активностью.

Нами был разработан и успешно осуществлен семистадийный синтез нафтохинона **5**, ключевой стадией которого стало нуклеофильное присоединение литированного производного диметилацетала 3-метоксибензальдегида к замещенному нафтиловому альдегиду. Было обнаружено, что рацемический продукт **5** обладает умеренной противогрибковой активностью.

Аналогичным образом мы планируем получить соединение **4** и ряд замещенных аналогов, изучить их антибактериальные и противогрибковые свойства. В докладе будут представлены последние достижения на этом пути.

## Литература

1. Z.P. Xie, H.Y. Zhang, F.C. Li, B. Liu, S.X. Yang, H.P. Wang, Y. Pu, Y. Chen, S. Qin, *Ch. Chem. Lett.* **2012**, 23, 941–944.
2. Y. Ixizhuoma, K. Tsukahara, K. Toume, N. Ishikawa, M.S. Abdelfattah, M. Ishibashi, *Tetrahedron Lett.* **2015**, 56, 6345–6347.

# ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ЭТЕРИФИКАЦИЯ 5-ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Студент 3 курса Козлов К.С.

Руководитель к.х.н. Ромашов Л.В.

Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет  
kirill.99.kozlov@gmail.com

Одним из основных направлений использования продуктов конверсии биомассы является синтез полимеров на их основе. Ключевыми продуктами конверсии 5-гидроксиметилфурфурола (5-ГМФ) считаются производные фуран-2,5-дикарбоновой кислоты, в частности диметил фуран-2,5-дикарбоксилат (ДМФД), являющийся предшественником полиэтиленфураноата (ПЭФ) применяемого как аналог ПЭТ.

В нашей работе был предложен метод окислительной этерификации 5-ГМФ, фурфурола и их производных с использованием простой системы  $MnO_2/NaCN$  (Рис. 1). Разработанный метод позволяет проводить селективное превращение 5-ГМФ в ДМФД с выходом 83% без необходимости выделения свободной кислоты. Добавление воды в окислительную систему регулирует ее реакционную способность и позволяет получать ранее труднодоступный метил-5-гидроксиметилфуран-2-карбоксилат в одну стадию непосредственно из незащищенного 5-ГМФ без хроматографического разделения.

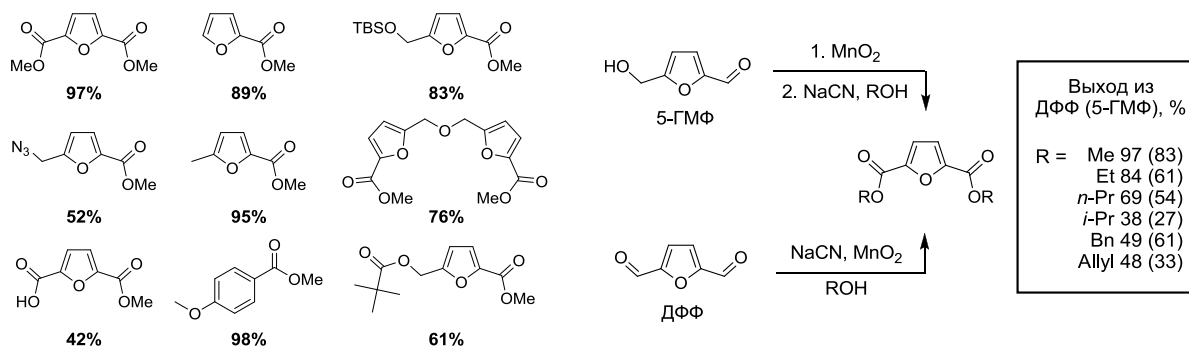


Рис. 1. Продукты окислительной этерификации производных 5-ГМФ

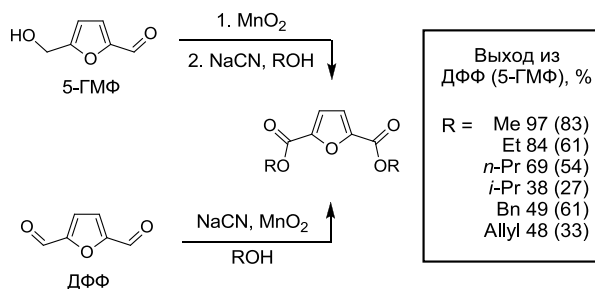


Схема 1. Окислительная этерификация 5-ГМФ и ДФФ с различными спиртами

Применимость данной системы была показана на различных спиртах (схема 1). В качестве исходных субстратов использовали 5-ГМФ и диформилфуран (ДФФ). Соответствующие диэфиры были получены с хорошими выходами для первичных (MeOH, EtOH, n-PrOH) и вторичных (i-PrOH) спиртов. Даже легко окисляемые бензиловый и аллиловый спирты дали удовлетворительные результаты в этой реакции.

Диоксид марганца, используемый в качестве окислителя, может быть легко регенерирован. При повторном использовании  $MnO_2$  не наблюдается существенного снижения конверсии.

Процесс цианид-прототируемой окислительной этерификации также может быть осуществлен с использованием в качестве окислителя молекулярного кислорода на гетерогенных катализаторах таких как: Pd/C, Pt/C, Pt/BaSO<sub>4</sub>, Pd/CaCO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

## Литература

K.S. Kozlov, L.V. Romashov, V.P. Ananikov, *Green Chem.*, **2019**, 21, 3464-3468.

# НОВЫЕ ПОДХОДЫ К РЕШЕНИЮ ПРОБЛЕМЫ ПРЯМОГО ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО АМИНИРОВАНИЯ АРЕНОВ

Студентка 4 курса Лавриненко А.К.

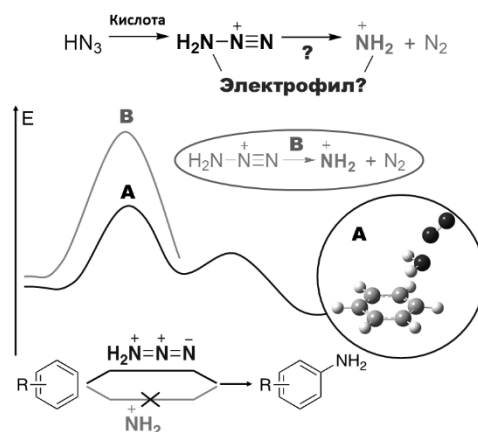
Руководитель профессор Филимонов В.Д.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
lav.asy@mail.ru

Получение анилинов путем прямого электрофильного введения аминогруппы в ароматическое кольцо под действием азотистоводородной кислоты ( $\text{HN}_3$ ) является привлекательной альтернативой многостадийным способам аминирования [1,2]. Однако, возможные принципиальные маршруты ароматического аминирования, а также детали механизмов этих реакций остаются малоизученными.

Целью настоящей работы является исследование возможных путей протекания реакций электрофильного ароматического аминирования под действием азотистоводородной кислоты с использованием квантово-химических расчетов (DFT).

В работе методом DFT (B3LYP/aug-cc-pvdz) мы впервые показали, что прямое аминирование аренов при помощи азотистоводородной кислоты следует классическому механизму  $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$  с катионом аминодиазония  $\text{H}_2\text{N}_3^+$  в качестве электрофила, при этом скорость реакции определяется ранним переходным состоянием между  $\pi$ - и  $\sigma$ -комплексами [3].



Возможные маршруты реакций прямого ароматического аминирования.

Полученные результаты объясняют накопленные экспериментальные данные и открывают перспективу для разработки новых аминирующих агентов, работающих в более мягких условиях. В качестве такого аминирующего реагента нами впервые была получена соль трифторметансульфонатаминодиазония  $\text{H}_2\text{N}_3^+\text{TfO}^-$ , которая показала аминирующую способность по отношению к бензолу и толуолу при проведении реакций аминирования в неполярных растворителях.

## Литература

1. L. Legnani, B. Bhawal and B. Morandi, *Synthesis*, **2017**, 49, 776–789.
2. G.K.S. Prakash, L.Gurung, E.R.Marinez, T. Mathew and G.A. Olah, *Tetrahedron Lett.*, **2016**, 57, 288–291.
3. K.S. Stankevich, A.A. Bondarev, A.K. Lavrinenko and V.D. Filimonov, *Chemistry Select*, **2019**, 4, 2933–2940.

# РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ГАЛОГЕНИРОВАНИЯ 1,2-ОКСАЗИН-N-ОКСИДОВ

Студент 3 курса Малыхин Р.С.

Руководитель в.н.с. д.х.н. Сухоруков А.Ю.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет  
roma.malihin@gmail.com

Одним из наиболее популярных методов CN-функционализации ароматических N-оксидов является электрофильная активация N-O-фрагмента, сопровождающаяся нуклеофильным галогенированием CN-связи.

Данная стратегия применима для широкого круга ароматических субстратов. Однако, для N-оксидов частично насыщенных гетероциклов, в частности шестичленных циклических нитронатов, она практически не изучалась. Нами разработан общий метод синтеза 3-галоген-1,2-оксазинов Б2 и N-ацилированных 3-бромметил-1,2-оксазинов Б1 с использованием стратегии электрофильной активации N-оксидного фрагмента циклического нитроната, облегчающей атаку галогенидов по 3 положению оксазинового цикла (схема 1).

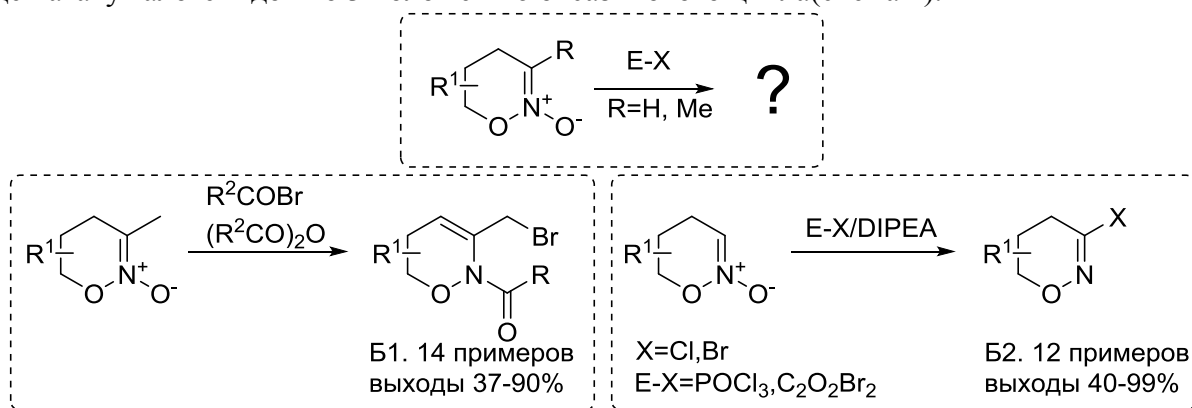


Схема 1

Синтетический потенциал бромидов Б1 был показан на примере синтеза на их основе различных биологически активных веществ и неприродных аминокислот [1]. В то же время для галогенидов Б2 до сих пор не существовало общего метода синтеза, и вследствие этого их реакционная способность оставалась неизученной. Поэтому на модельных субстратах были проведены исследования реакции нуклеофильного замещения галогена на циано-, меркапто- и азидо-группы. В последнем случае нуклеофильное замещение сопровождалось циклизацией, приводящей к образованию ранее неизвестной гетероциклической системы 7,8-дигидро-6Н-тетразоло[1,5-b][1,2]-оксазина[2].

## Литература

1. R.S. Malykhin et al., *European Journal of Organic Chemistry*, **2019**, 26, 4139-4148.
2. R.S. Malykhin et al., *The Journal of organic chemistry*, **2019**, 84, 21, 13794-13806.

# НОВЫЙ ТИП NO-ДОНОРНЫХ ФОТОПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ АЗОФУРОКСАНОВ

Студент 2 курса Полковниченко М.С.

Руководитель с.н.с., к.х.н. Ферштат Л.Л.

Институт Органической химии имени Н.Д. Зелинского,

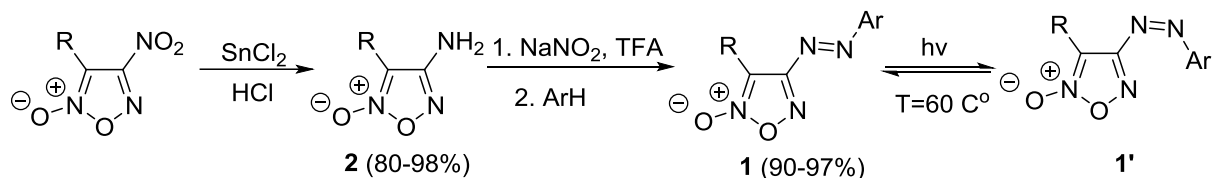
Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет

aaaa0000www4444@yandex.ru

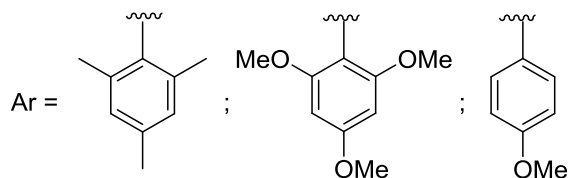
Повышение концентрации NO в крови понижает кровяное давление и расслабляет гладкую мускулатуру. Поэтому синтез соединений, способных донировать NO в кровь, сохраняет высокую актуальность в фармакологии и медицинской химии. Помимо нитроглицерина, который на данный момент является самым распространённым соединением, повышающим концентрацию NO, известны производные азофуроксанов с высокой способностью донирования оксида азота (II).

Для более тщательного управления свойствами лекарств в последние годы активно развивается фотофармакология. Наиболее изученными на данный момент соединениями, обладающими высокой способностью к фотопереключению, являются производные азо(гет)аренов. Целью данной работы является синтез и изучение свойств производных арилазофуроксанов (1,2,5-оксадиазол-2-оксидов). Была предложена методика синтеза изучаемых соединений, представленная на схеме 1. В результате была синтезирована обширная серия соединений **1**. Предложенный подход позволяет успешно вводить в реакцию аминифуроксаны **2**, содержащие различные ароматические, алифатические и функциональные заместители. Во всех случаях целевые азосоединения **1** были получены с высокими выходами. Некоторые синтезированные арилазофуроксаны **1** оказались склонны к фотоизомеризации при облучении видимым светом, причем во всех случаях протекала селективная изомеризация N=N связи ( $E \rightarrow Z$ ), в то время как изомеризации N-оксидного фрагмента фуроксанового цикла не наблюдалось. Наилучшие результаты достигались при использовании в качестве источника излучения дешёвых и доступных компактных люминесцентных ламп.

Схема 1



R = Ph, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Me, CO<sub>2</sub>Me, 2-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>



# ТАНДЕМНЫЕ РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ-ПЕРЕГРУППИРОВКИ В СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ФУРОКСАНА

Студент 2 курса Тесленко Ф.Е.

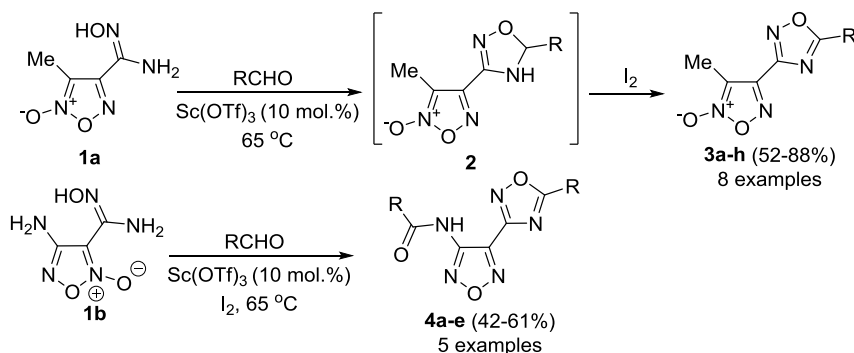
Руководитель к.х.н. Ферштат Л.Л.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

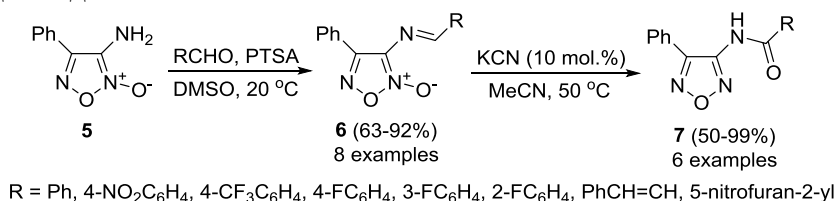
Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет  
fete01@mail.ru

Производные 1,2,5-оксадиазол-2-оксидов (фуроксанов) являются перспективными фармакологически активными веществами из-за своего свойства выделять оксид азота (NO), обуславливающего их антипаразитарную, цитотоксическую и сосудорасширяющую активность [1]. С другой стороны, 1,2,5-оксадиазолы (фуразаны), не содержащие N-оксидного фрагмента, являются потенциальными противораковыми и антипролиферативными агентами. Известные методы синтеза, основанные на взаимодействии высокоактивных веществ, таких как хлорангидриды карбоновых кислот, не отличаются высокими выходами [2], и поэтому целью нашей работы явилась разработка новых путей конструирования фармакологически активных веществ на основе производных фуроксана.

Нами был разработан метод синтеза (1,2,4-оксадиазолил)-1,2,5-оксадиазолов **3** и **4**, основанный на циклоконденсации фуроксаниламидоксимов **1a,b** с альдегидами с образованием (1,2,4-оксадиазолинил)фуроксанов, окисляющихся до 1,2,4-оксадиазолов молекулярным иодом.



Также был разработан метод синтеза фуразанилкарбоксамидов **7** из аминоксидов **5**, включающий конденсацию с альдегидами на первой стадии с образованием ранее не описанных (фуроксанил)иминов **6** и их последующей перегруппировкой в конечные продукты под действием цианид-аниона.



## Литература

1. L.L. Fershtat, N. N. Makhova, *Chem Med Chem*, **2017**, *12*, 622.
2. F. Porta, A. Gelain, D. Barlocco, N. Ferri, S. Marcianò, V. Capello, L. Basile, S. Guccione, F. Meneghetti, S. Villa, *Chem. Biol. Drug Des*, **2017**, *90*, 820.

# ДИЗАЙН НОВЫХ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ИНГИБИТОРОВ ИОННОГО КАНАЛА M2 ВИРУСА ГРИППА НА ОСНОВЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СУБСТРАТОВ КАРКАСНОГО СТРОЕНИЯ

Студентка 3 курса Шишкина М.С.

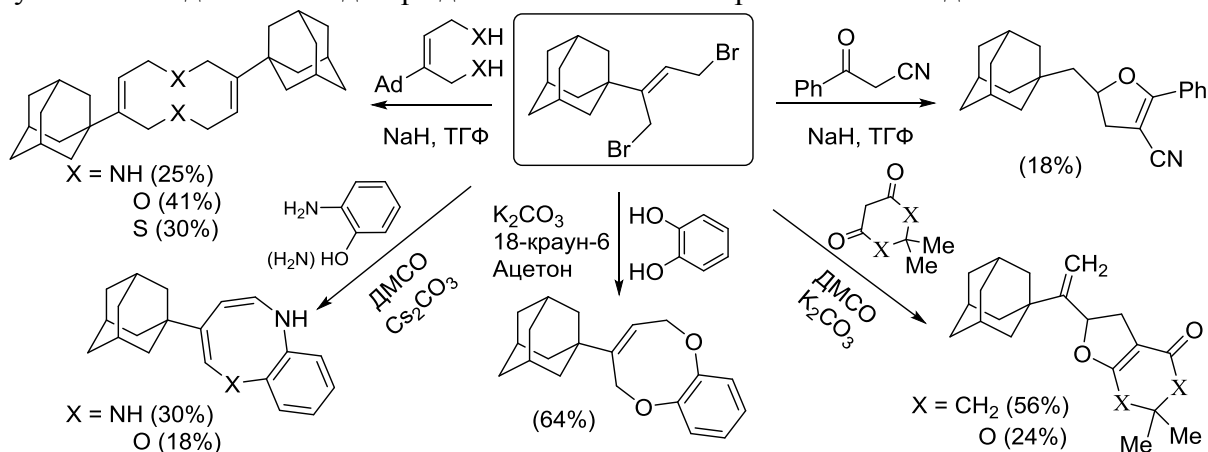
Руководитель к.х.н., доцент Баймуратов М.Р.

Самарский государственный технический университет

wildhedgehog-m223@yandex.ru

За последние годы возросло количество публикаций посвященных поиску веществ обладающих противовирусной активностью в ряду каркасных соединений, что подтверждает актуальность данного направления исследований и важность сложившейся проблемы [1-3]. Каркасные соединения уже давно зарекомендовали себя в качестве эффективных средств в отношении очень широкого спектра РНК- и ДНК-геномных вирусов: гриппа, саркомы птиц, герпеса, бешенства, гепатита, аденовирусов, ортопоксвирусов, полиомиелита, вируса болезни Ньюкасла, Коксаки и др. [2]. Целью данного исследования является разработка новых подходов в создании низкомолекулярных ингибиторов вирусной репродукции, включающих совместное применение виртуального скрининга *in silico* и оригинальных синтетических методов.

Для успешного поиска новых соединений, обладающих заданными свойствами, и предсказания селективности низкомолекулярных ингибиторов была создана библиотека каркасных соединений, различающихся расположением и комбинацией функциональных групп в боковой цепи, а также наличием или отсутствием ароматических, или гетероароматических фрагментов. Затем проведен молекулярный докинг библиотеки соединений к ионным каналам M2WT, M2S31N и M2V27A вируса гриппа и выявлено 6 лигандов, которые показали сильное взаимодействие с ионными каналами всех типов и 3 соединения, показавшие высокую ингибирующую активность только в отношении мутантного ионного канала M2V27A. Далее были разработаны методы получения новых потенциальных низкомолекулярных вирусных ингибиторов, отобранных по результатам виртуального скрининга. В качестве ключевых субстратов использовались непредельные субстраты адамантанового ряда. Структуры полученных соединений подтверждены комплексом современных методов анализа.



## Литература

1. E. Littler, B. Oberg, *Antiviral Chemistry & Chemotherapy*, **2005**, *16*, 155.
2. L. Wanka, K. Iqbal, P. R. Schreiner, *Chem. Rev.*, **2013**, *113*, 3516.
3. J. Liu, D. Obando, V. Liao, T. Lifa, R. Codd, *Eur. J. Med. Chem.*, **2011**, *46*, 1949.



# УНИВЕРСАЛЬНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ 1,2-ДИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РЕЗУЛЬТАТЕ ЗОЛОТОКАТАЛИЗИРУЕМОГО ОКСИГЕНИРОВАНИЯ АЛКИНОВ

Студент 4 курса Щербаков Н. В.

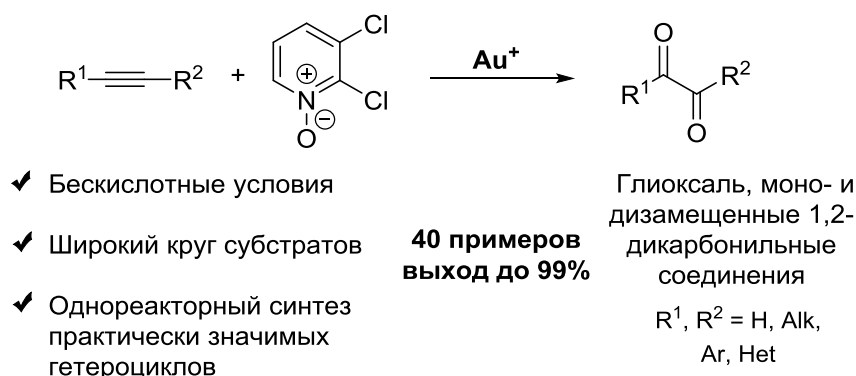
Руководитель научный сотрудник, к.х.н. Дубовцев А. Ю.

Санкт-Петербургский государственный университет

st055677@student.spbu.ru

В последние годы стремительный рост популярности катализа соединениями золота, в ряде публикаций образно ассоциируют с «золотой лихорадкой» [1]. Особое внимание исследователей привлекают реакции золотокатализируемого нуклеофильного оксигенирования алкинов [2]. Однако такие методы, зачастую, обладают рядом недостатков, главным из которых является необходимость использования сильных кислот, как вспомогательных реагентов [3,4]. Это, в свою очередь, снижает синтетический потенциал данных реакций в синтезе ценных продуктов.

Нами разработан универсальный метод получения 1,2-дикарбониллов с использованием алкинов в качестве исходных соединений. Обнаруженный новый нуклеофильный оксигенирующий реагент – 2,3-дихлоропиридин-*N*-оксид, позволяет получать целевые продукты без необходимости применения кислот в качестве вспомогательного реагента. Окисление с участием 2,3-дихлоропиридин-*N*-оксида оказалось эффективным для широкого круга субстратов: терминальных и интернальных алкинов (с разнообразными функциональными заместителями, включая защитные группы), инамидов, алкиниловых эфиров и тиоэфиров (40 примеров; выходы до 99%). Примечательно, что метод применим даже для превращения газообразного ацетилена в глиоксаль. Золотокатализируемое оксигенирование успешно интегрировано в одnoreакторные синтезы практически значимых гетероциклических соединений ряда хиноксалина, триазина и пиразина.



## Литература

1. С.Б. Алябьев, И.П. Белецкая, *Успехи химии*, **2017**, 689.
2. L. Zhang, *Acc. Chem. Res.*, **2014**, 877.
3. S. Shi, T. Wang, W. Yang, M. Rudolph, A.S.K. Hashmi, *Chem. Eur. J.*, **2013**, 6576.
4. A.Yu. Dubovtsev, D.V. Dar'in, M.Krasavin, V.Yu. Kukushkin, *Eur. J. Org. Chem.*, **2019**, 1856.

## Номинация 2

Исследования по химической технологии

Секция «Общая химическая технология,  
основной и нефтехимический синтез»

# ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ФЕНОЛА ЭКСТРАКТИВНОЙ РЕКТИФИКАЦИЕЙ

**Студент 2 курса магистратуры Гаганов И.С.**

Руководитель доцент Фролкова А.В.

*МИРЭА – Российский технологический университет*

*ivan.gaganov@yandex.ru*

Работа посвящена оптимизации функционирования установки экстрактивной ректификации (ЭР) выделения фенола, получаемого кумольным методом (исходная смесь в количестве 12600 кг/ч имеет состав: фенол – 92,888; ацетон – 1,36; вода 0,9; изопропилбензол – 2,426;  $\alpha$ -метилстирол – 2,426 % масс.). На основе анализа результатов функционирования действующего узла выделения фенола (таблица 1) выявлена причина его неэффективной работы: подача исходной смеси и возвратного разделяющего агента, содержащего 20% фенола и 80% диэтиленгликоля (ДЭГ), осуществляется на один уровень в колонну ЭР, что приводит к снижению экстрактивного эффекта ДЭГ.

Таблица 1. Результаты расчета процесса ректификации в программном комплексе AspenPlusV.10.0 по исходным данным (техническое задание)

Колонна ( $P_{\text{дист}}$ - $P_{\text{куб}}$ , мм рт. ст.)	$F_{\text{ЭА}}$ , кг/ч	Число тарелок	Тарелка питания	Флегмовое число	$Q$ , кВт	$\Sigma Q$ , кВт
1 (56-200)	25000	40	3	1,25	2210	4701
2 (30-100)	–	35	7	0,92	2491	

За счет структурной и параметрической оптимизации двухколонной установки (рисунок 1, таблица 2) удалось повысить эффективность работы схемы выделения фенола товарного качества [1] без кардинальной перестройки действующего производства с сохранением диэтиленгликоля в качестве разделяющего агента. Экономия энергозатрат по сравнению с исходным вариантом разделения составила 40%.

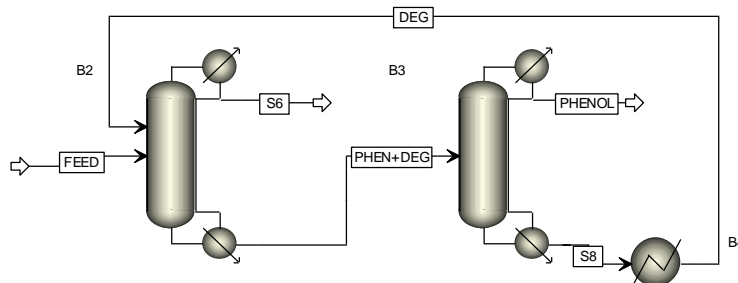


Таблица 2. Параметры работы колонн, полученные после оптимизации

Колонна ( $P_{\text{дист}}$ - $P_{\text{куб}}$ , мм рт. ст.)	$F_{\text{ЭА}}$ , кг/ч	Число тарелок	Тарелка пит. смеси (ДЭГ)	Флегмовое число	$Q$ , кВт	$\Sigma Q$ , кВт
1 (45-200)	10000	30	10 (3)	1,0	735	2887
2 (30-100)	–	16	7	0,3	2152	

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 19-19-00620.*

## Литература

- ГОСТ 23519-93, Фенол синтетический технический, Технические условия.

# ПЕРЕРАБОТКА ВЫСОКОВЯЗКОЙ ОБВОДНЕННОЙ НЕФТИ

Студент 1 курса магистратуры Гребенников Н.С.

Руководитель к.т.н. Егорова Е.В.

МИРЭА – Российский технологический университет

*niko.grebennikov@gmail.com*

В настоящее время в условиях истощения традиционных энергетических ресурсов все большее значение в мировой экономике приобретает необходимость вовлечения в хозяйственный оборот нетрадиционного углеводородного сырья, в первую очередь тяжелых нефтей и природных битумов. Особенно это актуально сейчас для России, где месторождения легкой нефти выработаны более чем наполовину, а практически весь прирост запасов происходит за счет высоковязкой нефти [1]. При добыче такого сырья чаще всего используются методы паротеплового воздействия, из-за чего нефть с водой образует водонефтяную эмульсию, почти неподвергающуюся обезвоживанию традиционными методами. Поэтому основной целью исследования является разработка методов термо- и термokatалитической переработки нефти без предварительного обезвоживания. Для этого проводилось сравнение эффективности пиролиза и гетерогенного катализа в процессе крекинга. Процесс переработки нефти пиролизом инициирован малым количеством (2-3 % масс.) кислорода воздуха (окислительный термолиз). В качестве катализаторов были использованы оксидные каталитические системы: Co,Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni,Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и углеродные нанотрубки, содержащие Co и Fe. Исследования проводили на лабораторной установке периодического режима в заранее выявленном оптимальном температурном диапазоне 550°C – 700°C для пиролиза, 450°C – 500°C для каталитического крекинга. Такое технологическое решение позволяет интенсифицировать процесс, избегая при этом нежелательного переразложения светлых продуктов за счет их своевременной эвакуации из зоны реакции, а также регулировать фракционный состав отгона. В ходе эксперимента было установлено, что помимо жидких продуктов образуются и газы, обладающие высокой теплотворной способностью, которая в зависимости от системы варьируется от 20 до 50 МДж/м<sup>3</sup>. Установлено, что наличие в составе каталитической системы кобальта приводит к получению газа, обогащенного метаном. В присутствии никеля преимущественно образуются водород и предельные углеводороды C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>. Наличие в катализаторе железа способствует повышению выхода олефинов. Для получения преимущественно жидких продуктов наибольшей эффективностью обладает каталитическая система с Co и Mo, в присутствии которой образуется катализат с плотностью 0,7084 г/см<sup>3</sup> (при 20°C) и молекулярной массой - 367, что существенно ниже чем исходная эмульсия обладающая плотностью равной 1029 кг/м<sup>3</sup> (36°C) и молекулярной массой равной 847. При разгонке продуктов крекинга (катализата) было установлено, что выход фракции, выкипающей до 300°C, достигает 30% об., молекулярная масса которой составляла 199. Таким образом установлена возможность переработки высоковязкой обводненной нефти процессом каталитического крекинга без предварительного обезвоживания.

## Литература

1. Е. Данилова, *The Chemical Journal*, **2008**, 12, 34–37.

# ТЕПЛОЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ИНТЕГРАЦИЯ ПРОЦЕССА ВАКУУМНОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ МАЗУТА НА АВТ-А12/6

Студентка 3 курса Дерезинова С.С.

Руководитель профессор Ульев Л.М.

Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева

sderebizova@gmail.com

В работе выполнен пинч-анализ [1] процесса вакуумной ректификации мазута на установке первичной переработки нефти АВТ А12/6, мощностью переработки 6 млн тонн сырой нефти в год. Были обследованы технологическая схема и регламент установки, построена потоковая таблица, которая представляет цифровой образ технологических потоков рассматриваемого процесса, включенных в тепловую интеграцию. Впервые для процесса вакуумной ректификации построены составные кривые технологических потоков, которые позволили определить полезные мощности горячих –  $Q_{Hmin}$  и холодных утилит –  $Q_{Cmin}$ , потребляемых процессом в настоящее время, которые равны 18,7 МВт и 36,0 МВт, соответственно (рис. 1а).

Определено оптимальное значение минимальной движущей силы теплообмена для раз-

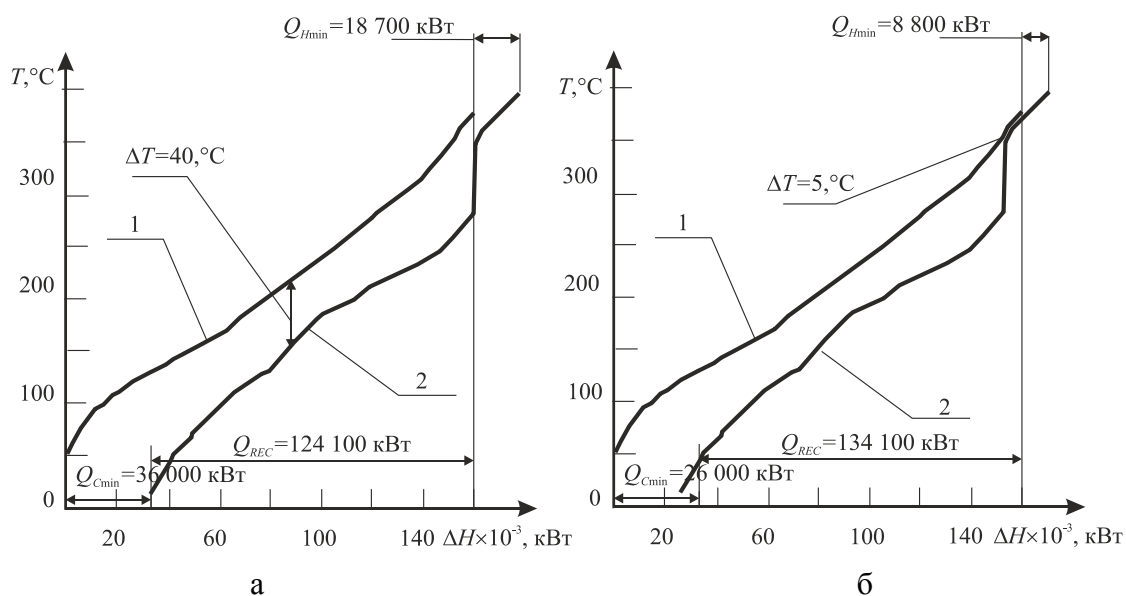


Рис.1. Составляющие кривые процесса вакуумной дистилляции мазута. 1 – Составная кривая горячих технологических потоков; 2 – холодных.

работки проекта пинч-реконструкции системы теплообмена, которое равно  $5^\circ\text{C}$ . Для этого значения построены составные кривые, показывающие значительное уменьшение энергопотребления (рис. 1б), определены температуры пинча холодных и горячих потоков и синтезирована технологическая схема проекта реконструкции блока вакуумной дистилляции мазута. В результате внедрения проекта потребление первичных энергоресурсов в печи блока снизится на 53 %, а потребление холодных утилит (электричества) снизится на 28 %. Выбросы вредных веществ в атмосферу от печи установки также снизятся на 53 %.

Срок окупаемости предлагаемого проекта равен 2-м годам.

## Литература

1. Р. Смит, Й. Клемеш, Л.Л. ТОВАЖНЯНСКИЙ, П.А. Капустенко, Л.М. Ульев, Основы интеграции тепловых процессов. Харьков, НТУ «ХПИ», 2000, 458 с.

# КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОПРОЦЕССОВ. ИССЛЕДОВАНИЕ ПУТИ СУЛЬФИДИРОВАНИЯ И РЕГЕНЕРАЦИИ

Студентка 3 курса Макурина А.И.

Руководитель д.х.н., доцент Шакирова О.Г.

*Комсомольский-на-Амуре Государственный университет*

*Makurina.Anya@mail.ru*

В настоящее время сложно представить нефтеперерабатывающее производство без применения гидропроцессов. Без них невозможно получить стабильные высокооктановые бензины, улучшить качество дизельных, котельных топлив и смазочных масел. Основными гидрогенизационными процессами на сегодняшний день являются процессы гидроочистки и гидрокрекинга. Оба этих процесса являются каталитическими [1].

В современном производстве российских нефтеперерабатывающих предприятий, в основном, применяют катализаторы следующих компаний: «KNTGROUP», выпускающей катализаторы марок КНТ-704М и КНТ-705М; АО «Промкатализ», специализирующегося на производстве катализаторов марок МА-15, АП-10Р, АП-15Р, СГ-3П, ПК-25; АО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза», выпускающего катализаторы марок СГК-1, СГК-5, ГИ-03М, ГКМ-21М и КДМ-10.

Был проведен экспресс-анализ имеющихся катализаторов, позволяющий упростить и ускорить процесс отбора наиболее подходящего катализирующего вещества. При сравнении основных характеристик катализаторов (диаметр гранул, насыпная плотность, коэффициент прочности, массовая доля основных компонентов и цена) выявлено, что наиболее эффективным катализатором гидрокрекинга является катализатор марки СГК-1, так как он превосходит другие катализаторы по большинству показателей [2].

Целью экспериментальной работы является исследование пути сульфидирования оксидного алюмоникельмолибденового катализатора гидроочистки марки КГШ-08 на лабораторной каталитической установке и влияния процесса сульфидирования на кинетику выгорания образующихся коксовых отложений на катализаторе гидроочистки топливных фракций.

В работе показано, что наиболее активным в процессе удаления коксовых отложений является катализатор КГШ-08, сульфидированный диметилдисульфидом (ДМДС). При значениях температур: 794,1 К при скорости нагрева 5 К/мин, 836,4 К при скорости нагрева 10 К/мин и 1039,4 К при 30 К/мин конверсия достигает 100 %. В то время как 100 %-ная конверсия на катализаторе, сульфидированном ди-*трет*-бутилполисульфидом (ТБПС), достигается при более высоких значениях температур: 807,3 К при скорости нагрева 5 К/мин, 894,2 К при скорости нагрева 10 К/мин и 1110,3 К при 30 К/мин. Полученные данные свидетельствуют о том, что в процессе регенерации в данных условиях удаляется значительное количество коксовых отложений из дезактивированного образца, что положительно сказывается на его активности.

## Литература

1. В. М. Капустин, Технология переработки нефти. Часть вторая. Деструктивные процессы, КолосС, 2007.
2. В. А. Устинов, Катализаторы нефтепереработки: учебное пособие, ФГБОУ ВО «КнАГТУ», 2016.

# ОДНОРЕАКТОРНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НОРБОРНЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Студентка 2 курса магистратуры Смирнова А.А.

Руководитель профессор, д.х.н. Флид В.Р.

МИРЭА – Российский технологический университет  
nastiya-smirn@yandex.ru

Реализация технологической цепочки по предложенной схеме: 1,3-циклопентадиен (ЦПД) – норборнадиен (НБД) – 5-аллилнорборнен-2 позволяет при помощи группы реакций аллилирования НБД получать уникальные карбоциклические соединения, содержащие несколько двойных связей с различной реакционной способностью. Одним из наиболее ценных мономеров является 5-аллилнорборнен-2 (Рис. 1). Он является конечным звеном технологической цепочки, базирующейся на использовании крупнотоннажного отхода нефтепереработки ЦПД, доля которого во фракции С5 продуктов термического пиролиза нефти достигает 15-20%. В этом отношении настоящая работа носит выраженный экологический характер.

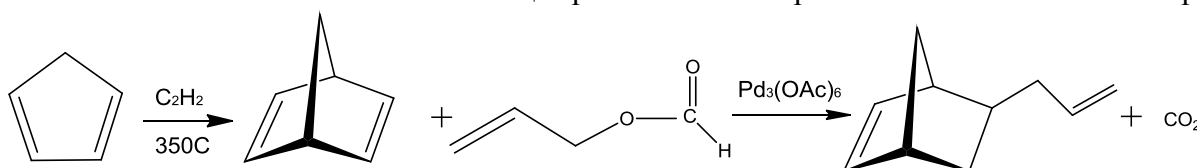


Рис.1. Схема получения 5-аллилнорборнена-2, базирующаяся на технологической цепочке квалифицированного использования ЦПД.

Целью работы является разработка новых гетерогенных палладиевых каталитических систем, изучение состава и строения, а также их скрининг в реакции аллилирования НБД и сравнение с гомогенными аналогами.

Ранее в реакции аллилирования НБД применялись только гомогенные каталитические системы, которые обладают достаточно высокими показателями удельной активности и селективности [1]. Однако их практическое использование ограничено проблемами технологического характера, такими как выделение и регенерация катализатора, невозможность применения проточных схем. Разработка эффективных гетерогенных катализаторов создает реальные предпосылки для реализации этого процесса в укрупненных масштабах.

В ходе работы получена серия новых высокотехнологичных гетерогенных палладиевых катализаторов на неорганической подложке – модифицированном аллилтриметоксисиланом силикагеле. Их состав и строение, а также характер закрепления палладия на носителе подтверждены совокупностью спектральных методов. Скрининг катализаторов показал, что по показателям селективности и удельной каталитической активности они не уступают гомогенным аналогам. Оптимальный катализатор был многократно использован без дополнительной регенерации. Предложен реактор для масштабного осуществления процесса.

## Литература

1. В.Р. Флид, М. Л. Грингольц, Р. С. Шамсиев, Е. Ш. Финкельштейн, *Успехи химии*, **2018**, *87*, 12.

# ДИФФУЗИОННЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИАМИДА ДЛЯ ОЧИСТКИ УГЛЕВОДОРОДОВ

Студент 2 курса магистратуры Файков И.И.

Руководитель к.х.н. Пулялина А.Ю.

Санкт-Петербургский государственный университет

ifaykov@gmail.com

Мембранные процессы являются одними из наиболее эффективных методов разделения жидких и газовых сред ввиду малой энергоемкости, компактности оборудования и возможности масштабирования. Полимеры гетероароматической структуры представляются перспективными мембранными материалами благодаря высокой термической и химической устойчивости, возможности регулирования их структуры, а также хорошим пленкообразующим свойствам.

Цель нашей работы состояла в получении новых первапорационных мембран на основе ароматического полиамида (ПА) и комплекса полимер-металл (ПА-Cu), изучении их физико-химических свойств и оценке транспортных параметров в процессе очистки алканов как основы топлива.

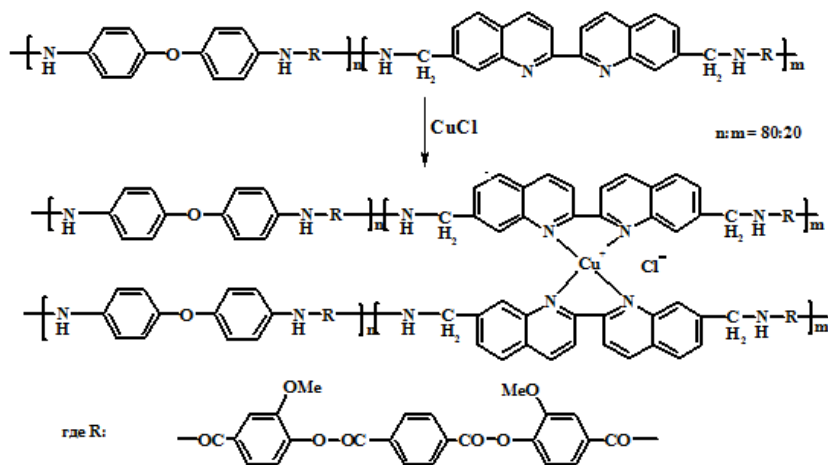


Схема превращения ПА в ПА-Cu.

Полученные полимеры были изучены в качестве мембранного материала при отделении *n*-гептана от примесей метанола. Выделение спиртов из их смесей с углеводородами – важная нефтехимическая задача, решение которой осложняется наличием азеотропов. Преимуществом первапорации в сравнении с традиционными методами разделения и очистки является возможность разделения близкокипящих жидкостей, термически неустойчивых и азеотропных смесей.

В ходе работы исследованы морфология, физические и механические свойства, а также проведены квантово-химические расчеты для характеристики мембран на основе ПА и ПА-Cu. Установлено, что создание комплекса полимер-металл приводит к изменению структуры мембраны, увеличению свободного объема и проницаемости. Высокая селективность мембран при выделении метанола из смесей с *n*-гептаном, а также термическая и химическая устойчивость определяют перспективность их применения для очистки углеводородов.

*Благодарность:* работа была выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 16-13-10164.



Секция «Технология неорганических веществ  
и материалов»

# ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖЕЛЕЗА В РЕЗУЛЬТАТЕ КОМБИНИРОВАННОГО ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ АРГОНА И КИСЛОРОДА

Студент 2 курса магистратуры Аверкиев И.К.

Руководитель к.ф.-м.н., с.н.с. Бакиева О. Р.

Удмуртский государственный университет, Ижевск  
*averkiev1997@mail.ru*

В работе рассматривается влияние последовательности облучения ионами аргон-кислород и кислород-аргон на изменение химического состава, электрохимических свойств и локальной атомной структуры сверхтонких (~20 нм) поверхностных слоев железа. Проведена серия экспериментов по облучению поверхности железа в импульсно-периодическом режиме ионами  $Ar^+$  энергией 30 кэВ, дозой  $5 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> и  $O^+$  энергией 30 кэВ, дозой  $10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> в различной последовательности.

Проведены электрохимические исследования, результаты которых показали, что облучение поверхности железа ионами кислорода, а также комбинированное облучение ионами аргона и кислорода приводят к образованию пассивационного слоя. Для установления механизма формирования этого слоя проведено исследование химического состава, топографии поверхности и локальной атомной структуры образцов с высокими электрохимическими показателями.

Методами рентгенофотоэлектронной спектроскопии, электронной Оже-спектроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии определены изменения химического и элементного состава. Показано, что в результате комбинированного облучения ионами аргона и кислорода на поверхности образуются нестехиометрические оксиды железа, при этом в поверхностных слоях присутствует аргон.

Изменение топографии поверхности до и после комбинированного облучения ионами исследовали с помощью атомно-силовой микроскопии. Обнаружено, что при различной последовательности облучения ионами формируются разные рельефы поверхности железа.

Исследование изменений локальной атомной структуры проведено XAFS-подобным методом – EELFS спектроскопией (EELFS – Electron Energy Loss Fine Structure) [1, 2]. Получены экспериментальные EELFS спектры за  $M_{2,3}$ -краем возбуждения железа и К-краем возбуждения кислорода. Анализ экспериментальных данных проведен методом Фурье-преобразования и с помощью решения обратной задачи. Получены параметры локальной атомной структуры ионно-модифицированных поверхностей – парциальные межатомные расстояния, параметры их дисперсии и координационные числа.

*Работа была выполнена с использованием оборудования ЦКП «Поверхность и новые материалы» УдмФИЦ УрО РАН*

## Литература

1. M. De Crescenzi, *Surf. Sci. Rep.*, **1995**, 21, 89-175.
2. T. Fujikawa, Sh. Takatoh, S. Usami, *Jap. Journ. Of Appl. Phis.*, **1988**, 27, 348.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГИБРИДНЫХ ПОЛИМЕР-ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ТВЕРДОМ НОСИТЕЛЕ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ НЕСТАЦИОНАРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

Студентка 2 курса магистратуры Арискина Д.Н.

Руководитель доцент, к.т.н. Храменкова А.В.

Южно-Российский государственный политехнический университет

НПИ имени М.И. Платова, Новочеркасск

*ariskina.daria@mail.ru*

Интерес, проявляемый к гибридным материалам, связан, прежде всего, с возможностью создания уникальных структур с заданными физико-химическими свойствами – оптически, механическими, каталитическими. Причем свойства гибридных материалов являются не просто результатом суммы отдельных вкладов составляющих их компонентов, а синергии, обусловленной природой их взаимодействия [1].

Настоящая работа посвящена синтезу гибридных полимер-оксидных материалов на поверхности твердого носителя методом нестационарного электролиза и исследованию их физико-химических свойств.

Формирование гибридных полимер-оксидных материалов проводили на предварительно подготовленной по стандартной методике поверхности стали марки Ст3 при поляризации переменным асимметричным током промышленной частоты, представляющим собой две полусинусоиды разной амплитуды. Электрохимической ячейкой служил стеклянный термостатированный электролизер емкостью 200 мл, в который помещали рабочий электрод, противозлектрод и магнитную мешалку. В качестве рабочего электрода использовали макроэлектроды из Ст3 30x20x2 мм (с обеих сторон). Основными компонентами электролита являлись: сульфат железа(II); сульфат кобальта; гептамолибдат аммония; сульфат никеля; борная и лимонная кислоты; поливинилпирролидон. Соотношение амплитуд среднего за период катодного ( $I_k$ ) и анодного ( $I_a$ ) токов составляло 1,5:1; температура 65-70°C; pH раствора электролита составлял 4,0–5,1; продолжительность нанесения 40–60 мин. Данные рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии показали, что основными фазами разработанного гибридного полимер-оксидного материала являются оксиды молибдена  $MoO_3$ ,  $MoO_2$ ,  $Mo_{18}O_{52}$ , оксид железа(III)  $Fe_2O_3$ , а также сложные оксиды  $FeMoO_4$ ,  $NiMoO_4$ ,  $CoMoO_4$ , иммобилизованные в структуру полимерной матрицы поливинилпирролидона. Исследование топографии поверхности полученных методом нестационарного электролиза гибридных полимер-оксидных покрытий путем реконструкции 3D изображения и определение параметров высоты позволяют сделать вывод о ее достаточной развитости и однородности. Кроме того, показано, что разработанные гибридные полимер-оксидные материалы обладают высокой термической стабильностью в окислительной среде. Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод о возможности применения метода нестационарного электролиза для синтеза гибридных полимер-оксидных материалов на твердом носителе.

## Литература

1. M. Faustini, L.Nicole, E. Ruiz- Hitzky C. Sanchez, *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, 28.

# ВЛИЯНИЕ Ge-ЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА НА БИОПЛЕНКИ

Студент 1 курса магистратуры Ветохин В.Г.

Руководитель доцент Муханова Е.А.

Южный Федеральный Университет, Ростов-на-Дону

Slava\_vetokhin@mail.ru

1.

**Цель.** Система  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Ca}_2\text{GeO}_4$  достаточно подробно изучена высокотемпературными методами. А влияние германия на организм человека мало исследовано, но можно сделать ряд выводов. Целью данной работы стал синтез германоапатита и исследование его влияния на биопленки.

**Материалы и методы.** Ge-замещенный гидроксиапатит был получен самораспространяющимся высокотемпературным синтезом.

Проведено исследование токсичности и влияние германоапатита на биопленки с помощью биолюминесцентных бактерий [1].

**Результаты.** Ge-замещенный гидроксиапатит подавляет развитие биопленок, причем, чем больше концентрация вещества, тем сильнее выражен подавляющий эффект. При концентрации германоапатита равной 0,01 мг/мл, оптическая плотность исследуемых биопленок ниже значений контроля на 11 %, при 0,1 мг/мл – на 20,7%, при 1 мг/мл – на 68,8%.

Таким образом, Ge-замещенный гидроксиапатит подавляет развитие биопленок.

**Выводы.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез приводит к образованию структуры гидроксиапатита. Размеры частиц при этом составляют 100-900 нм.

Ge-замещенный гидроксиапатит обладает низкими растворимостью и токсичностью, но при этом способен разрушать биопленки *Vibrio aquamarinus*. Это делает его перспективным для использования в ортопедии, так как позволит снижать риск развития бактериальной инфекции

Литература

1. D. Delle Side et al., *R. Soc. Open Sci.*, **2017**, 4, 12.

# МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ КАК СПОСОБ ВЛИЯНИЯ НА ЕГО СТРУКТУРУ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Студент 2 курса магистратуры Гришин И.С.

Руководитель профессор Смирнов Н.Н.

*Ивановский государственный химико-технологический университет*  
*grish.in.03.97@gmail.com*

Активированный уголь (АУ) является одним из наиболее распространенных пористых углеродных материалов, которые более чем на 90% масс. состоят из углерода. Адсорбенты на основе АУ отличаются относительной дешевизной, термической устойчивостью, легкостью регенерации, стойкостью к воздействию кислых и щелочных сред. Такие преимущества обуславливают применение АУ для адсорбции широкого спектра химических соединений [1]. Потенциальным способом влияния на свойства АУ является механическая обработка. С точки зрения химической технологии механохимическое модифицирование имеет несколько значимых преимуществ: во-первых, дешевизна процесса, во-вторых – отсутствие стоков. В литературе [2-3] показывается, что механическая обработка положительно влияет на адсорбционные свойства различных материалов. Цель работы – определить влияние механической обработки на свойства АУ и оценить ее потенциал.

Исследование проводилось посредством измельчения образцов АУ в ролико-кольцевой вибромельнице VM-4 при варьировании времени процесса от 5 до 30 минут. Образцы изучались с применением таких методов как рентгеновская дифракция, инфракрасная спектроскопия, низкотемпературная адсорбция азота. Выполнено потенциометрическое титрование, а также титрование по методу Бема, проведен элементный анализ.

Выявлено, что интенсивные механические воздействия, в целом, оказывают разрушающее воздействие на пористую структуру АУ, приводя к уменьшению удельной поверхности. Тем не менее, кратковременная обработка наоборот, вызывает увеличение этого параметра. С увеличением времени механической обработки происходит уменьшение размера кристаллита с одновременным ростом величины микронапряжения в структуре АУ. Первое можно объяснить повышенной реакционной способностью атомов углерода на боковых гранях кристаллитов. Рост микронапряжения можно связать с процессом окисления, при котором образующиеся кислородсодержащие группы деформируют базисные плоскости, то есть механическая обработка АУ приводит к увеличению структурной разупорядоченности. Результаты титрований показали, что в процессе модифицирования увеличивались концентрации различных поверхностных функциональных групп. Был сделан вывод о том, что механохимическое модифицирование активированного угля в воздушной среде приводит к активному его окислению, результатом которого является образование новых кислородсодержащих групп, а также их разложение, что может использоваться как стадия в процессе получения адсорбентов с заданными химическими свойствами.

## Литература

1. H.T. Gomes, *J. Hazard. Mater.*, **2008**, 159, 2-3.
2. K.R. Kumrić, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013**, 52, 23.
3. A.G. San Cristóbal, *Appl. Clay Sci.*, **2010**, 49, 3.

# НЕСТАЦИОНАРНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ Nd И Pr МОНО-2-ЭТИЛГЕКСИЛОВЫМ ЭФИРОМ 2-ЭТИЛГЕКСИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Студент 2 курса магистратуры Дорожко В.А.

Руководитель доцент Афонин М.А.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт

(технический университет)

dorozhko.ti@gmail.com

**Цель работы:** Поиск решений для увеличения фактора разделения пары Nd/Pr ( $\beta_{Nd/Pr}$ ) при экстракционном разделении пары РЗМ, в условиях, схожих с реально существующим технологическим процессом.

Исследование посвящено развитию нестационарных экстракционных методов с использованием современных фосфорорганических экстрагентов. Предложено экстракционное разделение пары Nd/Pr в нестационарном режиме в хлоридной системе с экстрагентом моно-2-этилгексильным эфиром 2-этилгексилфосфоновой кислоты (НЕНЕП, РС-88А, Р507).

В работе обсуждены результаты, полученные на экспериментальной установке, которая позволяет в режиме «реального времени» отслеживать влияние на экстракцию циклического изменения физико-химических параметров в реакторе: изменения температуры и изменения значений pH в равновесной водной фазе. Проведено сравнение двух способов проведения экстракции в нестационарном режиме. Результаты некоторых экспериментов на установке представлены на рисунке в виде временных профилей основных параметров системы.

Предложен механизм экстракции металлов с катионообменным экстрагентом.

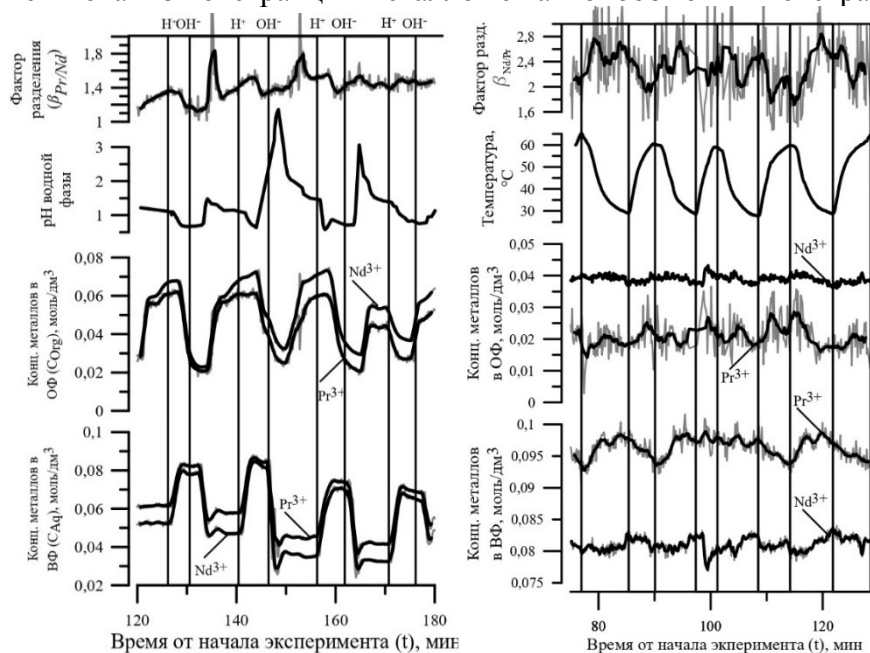


Рисунок – влияние циклического изменения параметров в реакторе на равновесную экстракционную систему: pH (слева) и температуры (справа)

В эксперименте с циклическим изменением температуры в экстракторе зарегистрировано увеличение  $\beta_{Nd/Pr}$  до 2,6. В качестве варианта организации реального нестационарного экстракционного процесса предложен режим «параметрического перекачивания», при котором извлечение в экстракт Nd на 40% больше, чем при насыщении экстрагента в стационарном режиме.

# ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Студентка 1 курса магистратуры Евдокимова А.В.

Руководитель д.х.н., профессор Агафонов А.В..

*Ивановский государственный химико-технологический университет  
anastasia.eudokimova@mail.ru*

Органо-неорганические гибридные материалы на основе природных/синтетических полимеров представляют собой не только новую область фундаментальных исследований, но также, благодаря своим замечательным свойствам и многофункциональной природе, открывают перспективы для многих новых применений в чрезвычайно разнообразных областях. Одним из динамично развивающихся направлений является применение наночастиц целлюлозы в виде устойчивых водных суспензий для получения модифицированных наночастицами жидкофазных и твердых материалов, обладающих не присущими целлюлозе свойствами, такими как бактерицидные, магнитные, каталитические и т.д. Благодаря антибактериальным свойствам, проявляемым наночастицами оксидов металлов, такие наноматериалы способны заполнить пробелы, в которых антибиотики часто терпят неудачу.

Целью данной работы являлась разработка гибридных многофункциональных наноматериалов в виде пленочных структур на основе наноразмерной целлюлозы и наночастиц оксида железа ( $Fe_3O_4$ ), обладающих фотоактивными свойствами, с перспективами дальнейшего применения в качестве бактерицидных агентов нового поколения [1]. Наноцеллюлоза получена посредством растворения исходного сырья в растворе тетракоординированного комплексного аммиаката меди на первой стадии, и последующим кислотным гидролизом на второй. Существенным преимуществом развитого подхода является получение при комнатной температуре и атмосфере воздуха наночастиц  $Fe_3O_4$  и гибридной пленки на их основе с помощью низкотемпературного растворного метода. Морфологические и структурные свойства полученных образцов исследованы с помощью современных инструментальных методов: динамического светорассеяния света (размер частиц, дзета потенциал), сканирующей электронной микроскопии, ЭДС анализа, рентгенофазового анализа, УФ/Вид- и ИК-спектроскопии, термогравиметрического анализа. Методом РФА и ИК-спектроскопии установлено увеличение степени кристалличности гибридного материала за счет модификации наночастицами. Проведено исследование адсорбционных и фотокаталитических свойств гибридной пленки в реакциях разложения водных растворов органического красителя Родамина Б под воздействием УФ-облучения и видимого света.

## Литература

1. О.Л. Евдокимова, А.Д. Федулова, А.В. Евдокимова, Т.В. Кусова, А.В. Агафонов, *Перспективные материалы*, **2019**, № 7, с. 34 – 41.

*Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку исследований (грант 18-33-00807 мол\_а). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ»*

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОРТОФОСФАТА ЛАНТАНА С ПРИМЕНЕНИЕМ МИКРОРЕАКТОРА СО СВОБОДНО СТАЛКИВАЮЩИМИСЯ СТРУЯМИ

Студентка 1 курса магистратуры Еникеева М.О.

Руководители доцент, к.х.н. Проскурина О.В., чл.-корр. РАН Гусаров В.В.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт*

*(технический университет)*

*odin2tri45678@gmail.com*

Одним из перспективных методов «мягкой химии» для синтеза наночастиц является использование микрореактора со сталкивающимися струями (МРСС). Микрореактор позволяет существенно интенсифицировать процесс смешения реагентов по сравнению с традиционными методами осаждения [1]. Целью работы было изучение характеристик нанокристаллического  $\text{LaPO}_4$ , полученного с использованием МРСС.

В качестве исходных компонентов использовались лантан азотнокислый 6-водный ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (хч) и аммоний фосфорнокислый, 1-замещенный ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) (хч). Микрореакторный синтез при комнатной температуре осуществлялся на установке, описанной в [1]. Для исследования полученных образцов фосфата лантана использовались такие методы, как РФА, РСМА, СЭМ, ПЭМ. Также было изучено реологическое поведение золь фосфата лантана в двух диапазонах скоростей сдвиговой деформации.

В результате синтеза был получен устойчивый золь из наностержней  $\text{LaPO}_4$  с гексагональной структурой рабдофана. Соотношение элементов  $\text{P} : \text{La}$  в образцах соответствовало стехиометрии  $\text{LaPO}_4$ . Результаты ПЭМ показывают, что наностержни имели толщину около 4-7 нм. Этот результат хорошо коррелирует с данными по распределению кристаллитов по размерам, полученным из анализа уширения линий рентгеновской дифракции. Данные СЭМ показали, что длина наностержней начинается от 25-30 нм и достигает нескольких сотен нм. Можно видеть ориентированное сращивание гексагональных наностержней по граням.

Реологическое исследование показало, что золи фосфата лантана являются структурированными системами, для которых характерно деформационное поведение, сопровождающееся сдвиговым разжижением. Были выявлены аномалии, связанные с неравновесностью течения при низких значениях скоростей сдвига, что косвенно свидетельствует о более прочном связывании частиц в структуре образцов, полученных микрореакторным синтезом.

Интенсивное смешение реагентов в микрореакторе позволяет рассеивать большое количество энергии в очень малых объемах. В таких условиях может сформироваться наночастица только одной фазы, имеющая размер, сопоставимый с размером критического зародыша. Вследствие этого практически полностью исключается образование побочных продуктов, отличающихся по составу от стехиометрии целевой фазы. Перечисленные причины свидетельствуют о перспективности использования МРСС для получения наночастиц различных веществ.

## Литература

1. О.В. Проскурина, И.В. Ноговицин, Т.С. Ильина, Д.П. Данилович, Р.Ш. Абиев, В.В. Гусаров, *ЖОХ*, **2018**, 88(10), 1699–1704.



# ПОЛУЧЕНИЕ ПЛОТНЫХ ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ С ИСПАРЯЮЩЕЙСЯ ДОБАВКОЙ

Студентка 1 курса магистратуры Козловская Е.А.

Руководитель к.т.н., доцент Лемешев Д.О.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева  
kozlovskaya@muctr.ru

Важным направлением развития керамической промышленности является производство прозрачной керамики из алюмомагниево-шпинели (АМШ), которая выступает в роли броневых окон гражданского и военного транспорта, смотровых окон зданий и забрал для шлемов. Основными направлениями исследований в данной сфере является разработка уникальных составов материалов для получения изделий с максимальной плотностью, которые смогут обеспечить светопропускание в ИК-области и видимой части спектра.

Получение высокоплотных материалов непосредственно связано со снижением пористости, которого добиваются, применяя уплотняющие добавки с различным механизмом действия. Одной из таких добавок является оксид бора  $B_2O_3$ , который испаряется в процессе высокотемпературной обработки [1].

Целью нашей работы является исследование влияния концентрации спекающей добавки на свойства изделий на основе алюмомагниево-шпинели.

Для получения прекурсора АМШ использован метод обратного гетерофазного соосаждения из водного раствора смеси нитратов магния и алюминия с последующим синтезом при температуре  $1200^\circ C$ . Рентгенофазовый анализ подтвердил образование алюмомагниево-шпинели как единственной фазы.

Добавку оксида бора вводили в диапазоне концентраций 5,0-7,0% масс. Результаты микроскопии показали, что добавка в порошке шпинели распределена равномерно.

Обжиг образцов проводился в вакуумной печи при температурах 1700 и  $1750^\circ C$ . После обжига определены значения открытой пористости и средней плотности и выделены образцы, которые обладают лучшими свойствами. Данные представлены в таблице.

Таблица. Свойства образцов АМШ

№ п/п	Концентрация $B_2O_3$ , мас. %	Температура обжига, $^\circ C$	Свойство	
			Открытая пористость, %	Средняя плотность, $г/см^3$
1	5,5	1700	9,6	2,78
		1750	4,5	3,37
2	6,0	1700	9,9	2,78
		1750	5,3	3,25

Выявлено, что образцы с концентрацией добавки 5,5 мас. % обладают наиболее удовлетворительными свойствами, а повышение температуры обжига на  $50^\circ C$  ведет к уменьшению открытой пористости с 9,6 до 4,5 % и увеличению средней плотности с 2,78 до  $3,37 г/см^3$ . Таким образом, можно сделать вывод о том, что введение добавки оксида бора с концентрацией 5,5 мас. % положительно сказывается на получении более плотных образцов из алюмомагниево-шпинели.

## Литература

1. L.B. Kong, Y. Huang, W. Que, T. Zhang, *Transparent Ceramics*, 2015.

# СИНТЕЗ ТИТАН-, ВАНАДИЙОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ НАНОТЕХНОЛОГИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ ДЛЯ ГАЗОВОЙ СЕНСОРИКИ

Студент 4 курса Корепанов И.В.

Руководитель к.х.н., доцент Захарова Н.В.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт

(технический университет)

kiv9001@yandex.ru

Нанотехнологические процессы играют огромную роль при создании новых функциональных материалов и покрытий, гетерогенных катализаторов, объектов водородной энергетики, элементов микро- и нанoeлектроники, в газовой сенсорике при создании химических резистивных датчиков и др. [1-2]. Необходимо разрабатывать современные подходы аппаратно-технологического оформления процессов, в основе которых лежат химические реакции. Одним из таких направлений является метод молекулярного наслаивания (МН), известный в работах зарубежных авторов под названием Atomic Layer Deposition (ALD). Основными достоинствами указанного процесса по сравнению с известными тонкопленочными технологиями является возможность формирования на поверхности твердых тел любой химической природы, геометрической формы и размеров конформных покрытий. Химический состав, строение и толщина таких покрытий задаются с точностью на атомно-молекулярном уровне благодаря самоорганизации на стадии образования мономолекулярного слоя [3].

Целью данной работы является конструирование и автоматизация нанотехнологической установки молекулярного наслаивания для синтеза двухкомпонентных титан-, ванадийоксидных покрытий на поверхности алюминийоксидных керамических элементов газовых сенсоров.

В рамках данной работы разработан алгоритм проведения технологических операций, реализованный с помощью аппаратно-программного средства системы автоматизации на языке C<sup>++</sup> подобном и отраженным интерфейсом на языке C# для автоматического управления синтезом по технологии молекулярного наслаивания. Алгоритм применим для получения двухкомпонентных титан-, ванадийоксидных покрытий на поверхности алюминийоксидных керамических элементов газовых сенсоров путем многократной и попеременной обработки носителя парами тетрахлорида титана, оксохлорида ванадия и воды при T=220°C. Получены данные сенсорного отклика экспериментальных образцов к газам-окислителям O<sub>2</sub> и NO<sub>2</sub> в диапазоне концентраций 4÷100 ppm и интервале температур детектирования 100÷300°C.

Проведенные исследования показывают перспективность применения нанотехнологических подходов синтеза бифункциональных покрытий методом ALD при разработке новых портативных газовых анализаторов для обеспечения безопасности труда в условиях производства и мониторинга экологической обстановки в крупных городах и на опасных производствах.

## Литература

1. В.В. Хатько, *Приборы и методы измерений*, **2014**, 2 (9), 5-16.
2. A.S. Mokrushin et al., *Applied Surface Science*, **2019**, 463, 197-202.
3. А.А. Малыгин, *Известия Академии наук, сер. химич.*, **2017**, 11, 1939-1962.

# ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА НА СОСТАВ ФАЗЫ ПИРОХЛОРА В СИСТЕМЕ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$

Студент 2 курса магистратуры Ломакин М.С.

Руководитель к.х.н., доцент Проскурина О.В.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет)*

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе  
lomakinmakariy@gmail.com*

Структура пирохлора –  $(A_2)B_2O_6(O^{\cdot})$  – образуется во многих оксидных системах и широко известна рядом интересных электрофизических свойств. Соединения со структурой пирохлора могут являться сегнетоэлектриками, ферромагнетиками, антиферромагнетиками, мультиферроиками, диэлектриками, полупроводниками, ионными проводниками, металлическими проводниками [1,2]. Пирохлоры часто являются фазами переменного состава и имеют «гибкую» кристаллическую структуру, что позволяет не только варьировать соотношение катионов  $A$  и  $B$  в структуре, но и производить их изоморфное замещение другими элементами [3]. Природа элементов, из которых образована структура пирохлора, так же как их относительное содержание и положение в структуре, определяют свойства соединения.

Цель настоящей работы заключается в поиске оптимального значения рН маточного раствора прекурсора до гидротермальной обработки для получения «чистой» фазы пирохлора с составом, заложенным по синтезу.

Комплексом методов физико-химического анализа был исследован состав, структура и свойства полученных образцов. Установлено, что значение рН заметно влияет как на валовый химический состав и фазовый состав продуктов синтеза, так и на состав фазы пирохлора, которая является основной в продуктах синтезов. При увеличении рН маточного раствора с 2 до 8, состав фазы пирохлора всё больше обогащается висмутом и, тем самым, всё больше отходит от состава, заложенного по синтезу. То есть фаза пирохлора образуется при любом из изученных значений рН, но её состав не соответствует стехиометрии синтеза. Это свидетельствует о том, что недостаточно взять прекурсоры в нужном соотношении, надо обеспечить также и определённое значение рН среды синтеза. Наибольшее соответствие валового состава и состава по синтезу наблюдается для образца с рН = 4, что определяет оптимальность значения этого параметра синтеза для получения «чистой» фазы пирохлора со стехиометрией элементов, заложенной по синтезу.

## Литература

1. M.S. Lomakin, O.V. Proskurina, D.P. Danilovich, V.V. Panchuk, V.G. Semenov, V.V. Gusarov, *J. Solid State Chem.*, 282 (2020) 121064.
2. B.P. Mandal, A.K. Tyagi, *Barc Newsletter*, 313, (2010), 6–13.
3. T.A. Vanderah, I. Levin, M.W. Lufaso, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 14, (2005), 2895–2901.

## ПОЛУЧЕНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ $Ti_3Al$ МЕТОДОМ ИНДУКЦИОННОЙ ПОТОКОВОЙ ЛЕВИТАЦИИ

Студент 2 курса магистратуры Марков А.Н.

Руководитель к.х.н. Воротынцев А.В.

*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева*

*markov.art.nik@gmail.com*

В современных исследованиях, где необходимо использовать металлические наночастицы, ставятся высокие требования по чистоте продукта, размеру частиц и их распределению. В работе предлагается конденсационный метод получения высокочистых наночастиц из объёмного металлического образца. Высокая чистота продукта достигается благодаря бесконтактному испарению атомов металла в состоянии левитации. Из-за высокого градиента температуры в области формирования наноразмерных структур, конденсация происходит почти мгновенно на инертном газе-носителе, за счет чего достигается монодисперсность частиц.

Получены интерметаллические наночастицы  $Ti_3Al$  методом индукционной потоковой левитации. Стехиометрический нанопорошок  $Ti_3Al$  был успешно синтезирован методом индукционной потоковой левитации. Изображения ПЭМ показывают, что наночастицы имеют сферическую форму, а размер частиц составляет от нескольких нанометров до 100 нм в диаметре. Синтезированные наночастицы имеют гексагональную структуру. Результаты ИСР показывают, что атомное отношение  $Ti/Al$  наночастиц составляет около 3:1. Наночастицы  $Ti_3Al$  содержат аморфный слой толщиной 2-3 нм, окружающий кристаллическое ядро после воздействия воздуха. Результаты измерения рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показывают, что аморфный слой наночастиц  $Ti_3Al$ , может быть смесью  $Al_2O_3$  и  $TiO_2$ . Эта работа демонстрирует простой и эффективный метод синтеза нанопорошков  $Ti_3Al$ , и имеет большой потенциал для использования в массовом производстве ультрадисперсного  $Ti_3Al$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 17-73-20275) и РФФИ (грант № 18-33-00914).*

# ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ SLS НА МИКРОТВЕРДОСТЬ НИКЕЛЕВЫХ КЭП, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НИКЕЛИРОВАНИЯ И УПРОЧНЕННЫХ НАНОПОРОШКОМ $Al_2O_3$

Студентка 1 курса магистратуры Мартынова Т.В.

Руководитель доцент Полушин Н.И.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»  
martynova.97@mail.ru

Разработка новых композиционных материалов с высокой износостойкостью, является перспективным направлением развития промышленности, что обусловлено возможностью их широкого применения: от покрытий в машиностроении до связок алмазного инструмента нового поколения для обработки материалов с высокоабразивной стружкой. Основной проблемой при создании композиционных материалов является сложность достижения однородного распределения армирующих элементов в матрице. Особо остро стоит проблема наномодифицирования покрытий в гальваностегии, где нанопорошок контактирует с электролитом, что приводит к его агломерации из-за концентрационной коагуляции [1]. Существующие методы дезагрегации воздействуют на наночастицы и электролит: введение поверхностно-активных веществ (ПАВ), ультразвуковая (УЗ) обработка и другие.

Основная идея работы заключается в изменении состава электролита в сторону уменьшения содержания солей для снижения концентрационной коагуляции при сохранении качества осаждаемых покрытий. Введение же ПАВ, например, лаурилсульфата натрия (SLS), в такой электролит даст значительно больший эффект, чем использование SLS в классических электролитах [2].

При введении в низкоконцентрированный электролит нанопорошка оксида алюминия микротвердость наносимых композиционных электрохимических покрытий (КЭП) увеличивается с 2,9 до 4,3 ГПа (Рис. 1) за счет дисперсного упрочнения и измельчения никелевого зерна, что подтверждается уменьшением размера крупных зерен в два раза и увеличением доли мелких зерен в покрытии, а также снижением размера ОКР никеля со 118 до 106 нм.

В результате проведенной работы был определен оптимальный состав низкоконцентрированного электролита никелирования с добавками нанопорошка оксида алюминия и лаурилсульфата натрия.

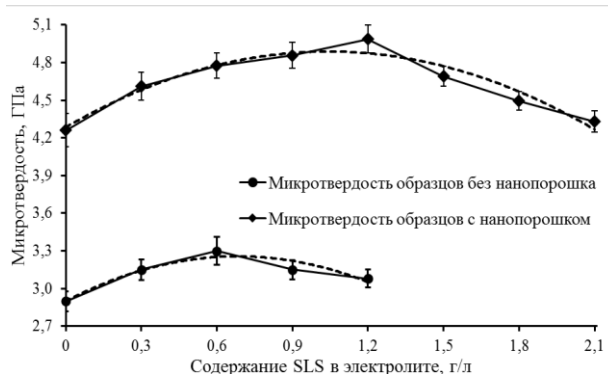


Рисунок 1. Зависимость микротвердости никелевых покрытий с нанопорошком и без него от содержания лаурилсульфата натрия в электролите.

## Литература

1. А.П. Беляев Физическая и коллоидная химия, **2018**, 752.
2. S.W. Jiang, *Surf&Coat Tech.*, **2016**, 286, 197.

**Студентка 5 курса Попова Ю.С.**

Руководитель д.ф.-м.н. Пуха В. Е.

*Факультет фундаментальной физико-химической инженерии*

*МГУ имени М.В. Ломоносова*

*popova14101997@gmail.com*

В докладе представлены результаты исследования особенностей взаимодействия ускоренных ионов  $C_{60}$  с поверхностью мишеней Si и Ti. Установлено, что при облучении с энергиями ниже 7–8 кэВ на чистой поверхности Si и Ti растет алмазоподобная (АП) углеродная пленка. Увеличение энергии ионов вызывает распыление материала обеих мишеней и образование карбида кремния и карбида титана соответственно. Обнаружено также, что при увеличении температуры мишени до 300 °С и выше на Si и Ti растет углеродная пленка. Определены структура, химические связи и механические свойства углеродных пленок, полученных вблизи порога распыления. Нанесение пленки фуллерита на поверхность существенно снижает распыление при высоких энергиях и на мишенях начинает формироваться АП пленка. Полученные наноструктуры с АП покрытием могут быть использованы для трибологических применений [1].

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-58-51016.*

#### Литература

1. M. Khadem, O.V. Penkov, V.E. Pukha, D.E. Kim, *RSC advances*, **2016**, 62, 56918-56929.

# НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ Pd-Pb КАК МОДИФИКАТОРЫ ПОВЕРХНОСТИ ВОДОРОДНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ Pd-Cu СПЛАВОВ

Студент 5 курса Скрынников А.А.  
Руководитель доцент Морозова Н.Б.  
Воронежский государственный университет  
e-mail: [aleks-skrynnikov@yandex.ru](mailto:aleks-skrynnikov@yandex.ru)

В настоящее время большинство разработок в области получения высокочистого водорода связано с исследованиями поверхностно-модифицированных сплавов на основе Pd. Целью данной работы является выявление роли толщины свинцово-палладиевого напыления на медно-палладиевую мембрану в процессах инъекции и экстракции атомарного водорода.

В работе изучены медно-палладиевые мембраны, модифицированные наноразмерными островковыми покрытиями сплава Pd-Pb. Эти образцы могут быть предложены в качестве материалов для глубокой очистки и получения высокочистого водорода. Методом магнетронного распыления получены медно-палладиевые пленочные электроды состава 56% ат. Cu и 44% ат. Pd толщиной ~4 мкм. Свинцово-палладиевые сплавы модификатора с содержанием Pb в сплаве 5% ат. наносили на исходные образцы также методом магнетронного распыления. Толщина полученных покрытий  $l$  изменялась от 2 до 10 нм [1].

Электрохимические измерения проводили в стеклянной трехэлектродной ячейке, с использованием потенциостата IPC-Compact, методами циклической вольтамперометрии и двухступенчатой катодно-анодной хроноамперометрии в деаэрированном водном растворе 0,1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Параметры водородопроницаемости рассчитаны с применением математической модели, описывающей потенциостатическую инъекцию и экстракцию атомарного водорода на образцах конечной толщины. Малая толщина ( $l \leq 10$  мкм) обеспечивает полное пересечение атомарным водородом образцов за время наводороживания ( $t_c = 10$  с) [2].

Установлено, что модификация поверхности Pd-Cu сплавов наноразмерными островковыми пленками сплава Pd-Pb существенно влияет на водородопроницаемость. Увеличение толщины осадка Pd-Pb приводит к росту, как скорости инъекции, так и скорости ионизации атомарного водорода. Выявлено, что уже небольшие (2 нм) добавки Pd-Pb сплава способствуют снижению как концентрации атомарного водорода в сплаве, так и величины коэффициента водородопроницаемости. В то же время, наблюдается двукратный рост коэффициента диффузии по сравнению с немодифицированным сплавом. Увеличение толщины и площади Pd-Pb сплава от 2 до 10 нм на поверхности подложки Pd-Cu, приводит к некоторому росту диффузионных параметров процессов инъекции и экстракции H, однако водородопроницаемость не достигает исходного уровня у немодифицированного сплава. Кинетический параметр – константа скорости экстракции – изменяется нелинейно по мере увеличения толщины покрытия.

## Литература

1. С.В. Горбунов, А.И. Донцов, Д.А. Синецкая, *Материаловедение*, **2019**, 5, 10 .
2. Н.Б. Морозова, А.В. Введенский, А.А. Максименко, А.И. Донцов, *Электрохимия*, **2018**, 54, 395.

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КЕРАМИКА $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ С ДОБАВКОЙ В СИСТЕМЕ $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Студент 1 курса магистратуры Хусаинов И.Н.

Руководитель ассистент Вершинин Д.И.

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

*I.N.Khusainov@mail.ru*

Для прогресса в области высокочастотных технологий беспроводной связи разработка диэлектриков с повышенными свойствами играет важную роль в обеспечении большей многофункциональности, производительности и миниатюризации электронных устройств [1].

Целью работы являлся синтез материала для технологии низкотемпературного со-обжига керамики (НСК) с температурой спекания ниже  $961^\circ\text{C}$  и высокими показателями диэлектрических свойств, а именно: диэлектрическая проницаемость  $\epsilon > 20$  и фактор диэлектрической добротности  $Q:f > 700$  МГц.

В нашей работе в системе  $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{TiO}_2$  выбрано соединение  $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  из-за его отличных диэлектрических свойств:  $\epsilon = 25,6$  и  $Q:f = 72\ 000$  ГГц (при частоте 1 ГГц) после обжига при  $1075^\circ\text{C}$  [2]. Тем не менее, температура спекания данного материала не позволяет использовать его в технологии НСК напрямую. Одним из наиболее эффективных способов снижения температуры спекания является использование эвтектических добавок, кристаллизующихся в ходе обжига [3, 4]. Для снижения температуры спекания материала использовали эвтектическую добавку в системе оксидов  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  в количестве 3,0% масс., а также исследовали ее влияние на микроструктуру и свойства керамики, такие как средняя плотность, пористость, предел прочности при изгибе, диэлектрическая проницаемость и фактор диэлектрической добротности.

В ходе исследования был изучен фазовый состав порошка в системе  $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{TiO}_2$ . Исследовано влияние введения модификатора состава  $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  на микроструктуру и свойства керамики на основе  $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . Показано, что введение 3,0% добавки положительно сказывается на процессе спекания и диэлектрических свойствах материала. Материал, полученный при температуре обжига  $950^\circ\text{C}$ , демонстрирует необходимый уровень диэлектрических свойств:  $\epsilon = 23,1$  и  $Q:f = 832$  МГц при частоте измерения 1 МГц. Высокие свойства и низкая температура обжига позволяют использовать данную керамику в технологии НСК в производстве материалов для микроволновой техники.

### Литература

1. S. George, P.S. Anjana, V.N. Deepu, P. Mohanan, M.T. Sebastian, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2009**, 92, 1244-1249.
2. S. George, M.T. Sebastian, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2010**, 93, 2164-2166.
3. Y. Imanaka, *Fujitsu Laboratories, Ltd*, **2005**, 252.
4. S.S. Ahmad, T.N. Ehsan, H.T. Seyed Ali, B.B. Hadi, *Springer Sc. Bus.*, **2003**, 25, 355-360.



# ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ZnO МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

Студентка 1 курса магистратуры Чернышова Е.В.

Руководитель профессор, д.ф.-м.н. Ховайло В.В.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»  
m152292@edu.misis.ru

Благодаря высокой термической стабильности и высокому коэффициенту термоЭДС термоэлектрические материалы на основе оксида цинка представляют большой интерес для исследования. Однако основным недостатком соединений на основе ZnO является высокая теплопроводность и низкая удельная электропроводность [1]. Одним из наиболее распространенных методов повышения термоэлектрической эффективности, ZT, является наноструктурирование, которое приводит к снижению теплопроводности, и легирование, позволяющее значительно повысить электропроводность за счет увеличения концентрации носителей заряда.

Объектом исследования в данной работе являлись объемные поликристаллические образцы химического состава  $Zn_{1-x}Al_xO$  ( $x = 0; 0,02; 0,04; 0,06$ ). Порошки были синтезированы методом химического соосаждения, средний размер частиц составил 130–160 нм. Для их консолидации использовалось два метода спекания: твердофазное спекание (ТФС) и искровое плазменное спекание с приложением одноосного давления (ИПС).

Было установлено, что спекание методом ИПС позволяет получить однофазные объемные образцы со средним размером зерен порядка 0,5–5 мкм, а средний размер зерен объемных образцов после спекания методом ТФС составлял более 10 мкм.

В ходе проведенного исследования было показано, что микроструктура полученных образцов значительно влияет только на теплопроводность при температурах ниже 650 К. Это вызвано увеличением вклада рассеяния фононов на границах зерен и ионах примеси в общее рассеяние, в то время как при температурах выше 650 К основным механизмом рассеяния фононов является фонон-фононное рассеяние.

Также было обнаружено, что замещение цинка алюминием приводит к снижению электросопротивления и коэффициента термоЭДС, что может быть обусловлено изменением концентрации основных носителей заряда [2]. Также важно отметить, что абсолютные значения коэффициента термоЭДС полученных образцов значительно выше по сравнению с литературными данными, что обусловлено большей подвижностью носителей заряда при том же уровне их концентрации [3].

По результатам полученных температурных зависимостей тепло- и электрофизических свойств, наибольшей термоэлектрической эффективностью обладает образец с  $Zn_{0,96}Al_{0,04}O$ , полученный методом химического соосаждения с последующим искровым плазменным спеканием, которая составила  $\sim 0,5$  при температуре 1100 К.

## Литература

1. D. Raoufi, *Renew. Energy*, **2013**, 50, 932.
2. D.-B.Zhang, *RSC Adv.*, **2017**, 7, 10855.
3. S. Rani, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, **2008**, 92, 1639.

# ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ГЕТЕРОФАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМАХ $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ И $\text{LaB}_6\text{-NbB}_2$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ПРЕКУРСОРОВ

Студентка 1 курса магистратуры Шаталкина И.В.

Руководитель доцент Вихман С.В.

Консультант аспирант Новоселов Е.С.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт*

*(технический университет)*

*iruska-2010@mail.ru*

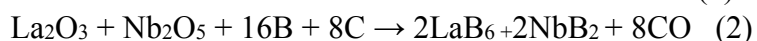
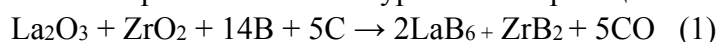
Применение двухфазных порошковых смесей для получения деталей эмиссионных устройств целесообразнее по сравнению с мономатериалами на основе  $\text{LaB}_6$  в связи с их улучшенными служебными характеристиками: плотность тока и термостойкость у двухфазных материалов около эвтектического состава в системах  $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$  выше, чем у  $\text{LaB}_6$ .

При получении порошковых смесей, на основе которых производятся материалы, обладающие повышенными свойствами, необходимы равномерное распределение фаз в смесях и минимальный размер зерен каждой фазы в смесях, что позволяет спекать материалы до плотного состояния при пониженных температурах. С этой целью синтез производится из предварительно растворенных солей металлов, так как в растворе перемешивание происходит на молекулярном уровне.

В раствор, содержащий катионы металлов, добавляли аморфные углерод и бор в соотношении, необходимом для восстановления оксидов (С) и боридов стехиометрического состава (В). Осаждение производили раствором аммиака в воде.

При синтезе порошковых смесей в системах  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  и  $\text{LaB}_6\text{-NbB}_2$  отношения солей  $\text{La:Zr}$  и  $\text{La:Nb}$  составили 69:31 и 57:43 соответственно.

Соотношение компонентов рассчитывали по уравнениям реакций:



В качестве источника ниобия был взят оксид  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , который растворяли в 45% плавиковой кислоте при подогреве. Соли  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  растворяли в подкисленном до  $\text{pH}=3$  азотной кислотой водном растворе. Для синтеза порошковой смеси состава  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  к раствору солей металлов добавляли углерод и бор при постоянном перемешивании. Применяя прямое и обратное осаждение из растворов, осаждали оксиды металлов на бор и углерод. Регулируя  $\text{pH}$  в пределах  $8 \div 9$  (1) и  $9 \div 10$  (2) получали смеси оксидов на частицах бора и углерода для проведения соответствующих реакций. Растворы отстаивали 72 часа, после чего промывали дистиллированной водой. Далее полученные порошковые смеси сушили и спекали в вакууме при  $1650^\circ\text{C}$  с выдержкой при конечных условиях 90 минут.

В ходе синтезов были получены порошковые смеси эвтектических составов  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  и  $\text{LaB}_6\text{-NbB}_2$  дисперсностью компонентов менее 5 мкм. При проведении синтезов масса бора была увеличена на 12 и 6 %, а масса углерода уменьшена на 13 и 8 % в соответствующих смесях для предотвращения образования фазы  $\text{LaB}_2\text{C}_2$ , которая характеризуется высокой реакционной способностью по отношению к влаге воздуха.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ, проект №18-33-20221.мол\_а\_вед.*

# Секция «Технология полимеров и материалов на их основе»

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МИКРОВОЛОКОН РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ НА СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Студентка 2 курса магистратуры Егорова С.А.

Руководители профессор Новопольцева О.М., инженер Крюкова Д.А.

*Волжский политехнический институт*

*филиал Волгоградского государственного технического университета*

*dasha.antarius@yandex.ru*

В настоящее время для огнетеплозащитных материалов (ОТЗМ) активно используются микроволокнистые наполнители, такие как углеродные, базальтовые и другие. Их наличие усиливает процессы коксообразования непосредственно на границе раздела матрица-волокно, и формирует более прочную структуру коксового слоя за счёт эффекта микроармирования. Однако влияние таких наполнителей на комплекс эксплуатационных свойств, а также происходящие в материале физико-химические процессы в полной мере не изучены. Поэтому перспективным направлением создания эластомерных эрозионностойких ОТЗМ является введение минеральных микроволокон, как правило, модифицированных элементоорганическими соединениями. Проведена обработка исследуемых микроволокон фосфорборсодержащим олигомером (ФБО), который является высокоэффективным ингибитором горения.

Целью данной работы является создание эластичного эрозионностойкого ОТЗМ, превосходящего по своим эксплуатационным характеристикам имеющиеся аналоги.

Одним из факторов, обеспечивающих требуемые прочностные характеристики, как самого материала, так и коксового слоя, образовавшегося в ходе высокотемпературного воздействия, является высокое адгезионное взаимодействие в системе каучук-волокно. Для предварительной оценки этих взаимодействий были проведены квантово-химические расчеты следующих структур: «фрагмент каучука – микроволокно» и «фрагмент каучука – модификатор – микроволокно». По оптимизированным значениям теплот образования этих комплексов установлено, что существует возможность взаимодействия каучука с поверхностью микроволокон через слой модификатора.

Исследовано влияние природы микроволокон (каолиновых, керамических, кварцевых, кремнезёмных, углеродных и асбестовых) на комплекс реологических, физико-механических, теплофизических и огнезащитных свойств эластомерных ОТЗМ на основе этиленпропилендиенового каучука СКЭПТ-40 с серной вулканизирующей группой. При введении микроволокон наблюдается некоторое снижение прочности вулканизатов, что обусловлено неравномерностью их распределения в полимерной матрице, при этом время прогрева увеличивается на 30-35% и снижается потеря массы образцов после высокотемпературного воздействия в 1,5-2 раза по сравнению с контрольным образцом, что можно объяснить эффектом микроармирования.

Модификация волокон приводит к повышению физико-механических показателей в среднем на 20% по сравнению с немодифицированными образцами, что вероятно можно объяснить увеличением степени взаимодействия волокон и эластомера. Огнетеплозащитные характеристики также повышаются – время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100°C увеличивается на 40-70 % и снижается скорость линейного горения в среднем на 30 %.

Таким образом установлено, что введение в состав эластомерных композиций микроволокон, модифицированных ФБО, приводит к улучшению теплозащитных характеристик (повышению времени прогрева необогреваемой поверхности образца до 100°C, снижению скорости линейного горения и потери массы после высокотемпературного воздействия) при сохранении упруго-прочностных свойств.

# МАКРОПОРИСТЫЙ СОПОЛИМЕР СТИРОЛА И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА С РЕГУЛИРУЕМЫМ РАЗМЕРОМ ПОР ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОЙ СОРБЦИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Студент 3 курса Загоскин П.С.

Руководитель профессор Королёва М.Ю.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
sulphurs@yandex.ru

В настоящее время остается актуальной проблема ликвидации аварийных разливов нефтепродуктов. Для удаления тонких нефтяных пленок с поверхности воды, которые остаются после первичной очистки водоёмов, могут быть использованы высокопористые полимерные материалы [1, 2]. Эффективность сорбентов определяется способностью поглощать нефтепродукты быстрее, чем воду.

В данной работе были получены высокопористые сополимеры стирола и дивинилбензола с регулируемым размером пор и исследованы их свойства по сорбции трансмиссионного масла (ТМ), керосина (К), смесей ТМ, К и воды. При увеличении доли К в смеси ТМ и К от 0 до 100% вязкость смеси уменьшалась от 5,7 до 0,6 мПа·с. На рис. 1 в качестве примера показаны зависимости скорости сорбции ТМ, смеси ТМ и К в объемном соотношении 1:1 и воды от размера пор в высокопористом сорбенте. По данным зависимостям были определены критические размеры пор, при которых начальные скорости сорбции воды и нефтепродуктов равны. В порах, меньше критического размера, скорость сорбции нефтепродуктов в начальный период времени выше скорости сорбции воды.

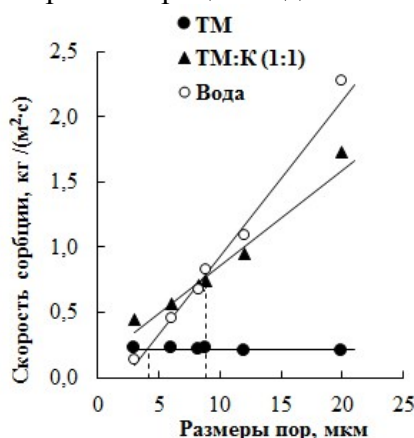


Рис. 1. Зависимость скорости сорбции в начальный момент времени от размера пор в высокопористом сополимере стирола и дивинилбензола

Было установлено, что критический размер пор резко уменьшался от  $15,4 \pm 1,0$  до  $3,2 \pm 0,2$  мкм с увеличением вязкости нефтепродукта от 0,6 до 5,7 мПа·с. Полученные закономерности позволяют определять оптимальный размер пор в высокопористом сополимере стирола и дивинилбензола для эффективной сорбции различных смесей нефтепродуктов с поверхности воды.

## Литература

1. A. C. Bejarano, J. Michel, *Environ. Pollut. Elsevier Ltd.*, **2016**, 218, 709.
2. M. Yu. Koroleva, S. A. Shirokikh, L. Kh. Khasanova, E. S. Babusenko, E. V. Yurtov, *Mend. Comm.*, **2019**, 29, 176.

# ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНИЛЕНДИАМИНОВ В КАЧЕСТВЕ ПРОТИВОСТАРИТЕЛЕЙ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Студентка 1 курса магистратуры Кутявина Л.Ю.

Руководитель доцент Шилов И.Б.

*Вятский государственный университет, Киров*

*kutyavina\_lyudmila@mail.ru*

Производные фенилендиаминов, IPPD и 6PPD, наиболее широко применяются в резиновой промышленности в качестве противостарителей. Однако наблюдается тенденция разработки и применения противостарителей с более высокой молекулярной массой [1]. Противостарители IPPD и 6PPD в настоящее время не производятся в России, поэтому задача создания новых эффективных противостарителей для эластомерных материалов актуальна.

Целью работы был синтез и исследование новых противостарителей с более высокой молекулярной массой с применением отечественного сырья.

Предлагаемые противостарители получали с применением лапроксидов, которые производятся в России. Молекулярную массу противостарителей увеличивали за счет использования лапроксидов с высокой молекулярной массой. Для установления строения полученных продуктов применяли ИК-спектроскопию. Определяли температуры плавления исследуемых продуктов.

Полученные соединения исследовали в качестве противостарителей в резинах на основе бутадиен-стирольного каучука в сравнении с известными противостарителями. Характеристики резин изучали согласно стандартизованным методикам, которые применяют в резиновой промышленности.

Исследование кинетики вулканизации резиновых смесей показало, что применение синтезированных продуктов в резиновых смесях приводит к незначительному уменьшению оптимума вулканизации и индукционного периода вулканизации в сравнении с резиновой смесью, содержащей известный противостаритель IPPD. У вулканизатов с синтезированными противостарителями определяли физико-механические характеристики до и после старения, остаточную деформацию сжатия. Упруго-прочностные свойства резин с исследуемыми продуктами были на уровне упруго-прочностных свойств резин с известным противостарителем IPPD. Величина остаточной деформации сжатия и изменения характерных показателей после термического старения у резин с исследованными противостарителями и у резин с известным противостарителем IPPD находилась на одном уровне.

Таким образом, синтезированные продукты по характеристикам не уступают известному импортному противостарителю резин IPPD.

## Литература

1. N.M. Huntink, R.N. Datta, and J.W.M. Noordermeer, *Rubber Chemistry and Technology*, **2004**, 77, 476-511.

# ВОДОРАСТВОРИМЫЕ СОЛИ ПОЛИПИРОМЕЛЛИТАМИДОКИСЛОТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОВОЛОКОН МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ

Студентка 4 курса Нестерова А.С.

Руководитель доцент де Векки Д.А.

*Институт высокомолекулярных соединений РАН,  
Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет)  
annest.2107@yandex.ru*

Технология получения нановолокон из растворов полимеров методом электроформования является перспективным направлением в области нанотехнологий применительно к современным композиционным материалам, находящим применение в различных областях науки, техники и медицины [1].

В настоящее время возрос интерес к водорастворимым солям полиамидокислот (СПАК) – перспективным эффективным прекурсорам для проведения электроформования с последующей имидизацией в производстве волокнообразующих полиимидных материалов [2-3]. Поэтому целью настоящей работы стал синтез водорастворимых солей поли-(4,4'-оксидифенилен)пиромеллитамидокислоты ПАК (ПМ-ДАДФЭ), базирующийся на использовании аммиака и триэтиламина в качестве солеобразующего агента.

Строение синтезированных полиамидокислот и солей на их основе подтверждено методами ЯМР- и ИК-спектроскопии. Изучение реологического поведения водных растворов полученных солей показало их большую стабильность во времени по сравнению с раствором ПАК, из которого они получены.

Исследование реологических свойств водных и спирто-водных растворов триэтиламонийной и аммиачной солей ПАК (ПМ-ДАДФЭ) и изучение процесса электроформования показало, что бездефектные субмикронные волокна соли ПАК со средним диаметром от 0,2 до 1,2 мкм получают из растворов, вязкость которых составляет 0,05-1,0 Па·с, поверхностное натяжение 28,1-29,3 мН/м при концентрации растворов 5-15% масс.; оптимальное напряжение электрического поля при электроформовании 20-26 кВ.

Полученные нетканые материалы солей ПАК были подвергнуты термической обработке (имидизации), контроль за которой осуществлялся методом ИК-спектроскопии.

Структурно-морфологическое исследование пленок и волокон СПАК методом сканирующей электронной микроскопии показало, что поверхностные характеристики зависят от концентрации исходных растворов и природы солеобразующего агента.

## Литература

1. D.H. Reneker, A.L. Yarin, E. Zussman, H. Xu, *Adv. Appl. Mech.*, **2007**, 41, 43.
2. S. Jiang, H. Hou, S. Agarwal, A. Greiner, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2016**, 4 (9), 4797.
3. H. Xu, S. Jiang, C. Ding, Y. Zhu, J. Li, H. Hou, *Mat. Lett.*, **2017**, 201, 82.

# РАЗРАБОТКА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ

Студентка 1 курса магистратуры Нестерова В.П.

Руководитель к.х.н. Пулялина А.Ю.

Санкт-Петербургский государственный университет

st049110@student.spbu.ru

В настоящее время в промышленности широко используются мембранные методы для выполнения задач разделения и концентрирования различных смесей. Ультрафильтрация (УФ) – баромембранный процесс для отделения коллоидных частиц и макромолекул – является перспективным методом разделения для промышленности, ввиду ее масштабируемости и простоте обслуживания. Поскольку ассортимент мембран с необходимыми характеристиками сильно ограничен, в настоящее время активно ведутся разработки новых мембранных материалов для УФ. Полимеры на основе полигетероариленов представляют собой перспективный материал, так как обладают высокой термической и химической устойчивостью, а также механической прочностью в сочетании с желаемыми транспортными характеристиками. Целью нашей работы – создание и изучение свойств новых ультрафильтрационных мембран на основе сополиамидокислоты (со-ПАК) и сополибензоксазинонида (со-ПБОИ) (Рис. 1).

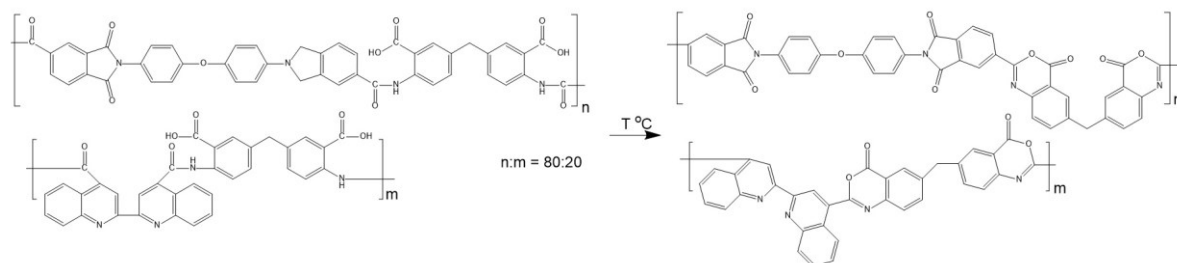


Рис. 1. Схема преобразования со-ПАК в со-ПБОИ.

В настоящей работе было проведено исследование механических и физико-химических свойств новых полимерных мембран. Было установлено, что разработанные мембраны обладают высокой механической прочностью и термической стабильностью. Транспортные характеристики мембран изучили в ходе ультрафильтрационных экспериментов с использованием модельных растворов белков разной молекулярной массы. Исследования растворов белков показали, что мембраны имеют хорошую задерживающую способность и способны разделять белки с разницей в молекулярных массах на 4 порядка. Таким образом, исследуемые мембраны представляют собой перспективные материалы для внедрения в промышленность.

## Благодарности

Исследование было проведено при поддержке гранта РФФ № 16-13-10164, а также было использовано оборудование Ресурсных центров СПбГУ: РЦ «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», Образовательный центр по направлению Химия, Криогенный отдел, Междисциплинарного РЦ по направлению «Нанотехнологии».



# ИННОВАЦИОННЫЙ ПОДХОД К ОСУЩЕСТВЛЕНИЮ СИНТЕЗА АНТИСЕПТИКОВ ГУАНИДИНОВОГО РЯДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОРЕАКТОРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Студент 2 курса магистратуры Норин А.М.

Руководитель к.фарм.н. Шаталов Д.О.

*МИРЭА – Российский технологический университет*

*norin.96@inbox.ru*

В настоящее время существует потребность в разработке новых антимикробных средств в связи с ростом резистентности патогенной микрофлоры. Гидросукцинат олигогексаметиленгуанидина (ОГМГсукц), относящийся к классу алкиленгуанидинов, является одним из перспективных средств, так как проявляет высокую антимикробную активность и обладает низкой токсичностью. Однако существующие способы его синтеза не способны дать продукт, качество которого позволит применять его в фармацевтических препаратах. В связи с этим целью данной работы является разработка способа получения субстанции ОГМГсукц с использованием микрофлюидных технологий. Её применение несёт ряд преимуществ перед традиционным синтезом в объёме.

Для получения ОГМГсукц необходимо провести синтез в несколько стадий. На первой стадии из гуанидина гидрохлорида (ГГХ) и гексаметилендиамина (ГМДА) с помощью проточного микрореактора получают полупродукт – гидрохлорид ОГМГ (ОГМГ-ГХ). Следующая стадия предполагает перевод ОГМГ-ГХ в основание ОГМГ, из которого с помощью янтарной кислоты получают целевое соединение – ОГМГсукц. Основной стадией, обеспечивающей качество конечного продукта, является получение ОГМГ-ГХ. Экспериментально был подобран наилучший вариант исполнения проточного синтеза, обеспечивающий наилучший выход. Также были подобраны оптимальные параметры синтеза – соотношение исходных реагентов, температура и время пребывания.

В работе описаны результаты анализа полупродукта и целевого соединения по следующим параметрам: молекулярно-массовые характеристики, определяемые с помощью  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии и содержание примесей с помощью ВЭЖХ. К субстанции ОГМГсукц, согласно ГФ XIV, предъявляются высокие требования чистоты, а именно низкое содержание исходных реагентов ГГХ и ГМДА. Предложенное в данной работе решение с использованием микрофлюидных технологий позволяет получить продукт с высокой степенью чистоты и необходимыми молекулярно-массовыми характеристиками, проявляющий высокую антимикробную активность.

Таким образом, использование проточной микрореакторной технологии позволяет получить ОГМГсукц надлежащего качества, пригодный для использования в качестве активного компонента при разработке лекарственных средств.

## Литература

1. А. Гербст, *Био- и нанотехнологии*, **2012**, 3 (16), 78-88.
2. В.А. Тарасевич, *Вестник фонда фундаментальных исследований*, **2015**, 4, 65-66.
2. Кам Ань Ха, Н.Э. Грамматикова, И.А. Василенко, С.А. Кедик, *Антибиотики и химиотерапия*, **2013**, 58, 1-2, 3-7.

# СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ ПЕНООБРАЗУЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИИМИДНЫХ ПЕНОМАТЕРИАЛОВ

Студент 4 курса Полотнянщиков К.С.

Руководитель доцент де Векки Д.А.

*Институт высокомолекулярных соединений РАН,*

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт*

*(технический университет)*

*kostya.polotn@gmail.com*

Развитие современной авиационной отрасли выдвинуло ряд новых требований к материалам [1], важнейшими из которых являются увеличение устойчивости, жесткости конструкций и в то же время снижение массы конструкций самолета, что может быть достигнуто благодаря использованию легких заполнителей, обеспечивающих большую устойчивость и жесткость материалов, а также хорошую обтекаемость изделий в условиях полета [2]. В последние годы в качестве легкого заполнителя трехслойных панелей в авиационной технике стали применять пенопласты: в странах Западной Европы, США и Японии – пенопласты на основе полиимидных смол, в России – на основе чистых или модифицированных каучуками фенолформальдегидных смол. Особый интерес представляют пенопласты из полиимидов, образуемых вспениванием предварительно получаемого форполимера. В основе синтеза пенообразующих форполимерных композиций лежит ацилирование диаминов кислотами диэфирами, которое включает стадию предварительного формирования Н-комплексов [3-4], образующих в ходе их термообработки полиимидные пеноматериалы.

Цель работы – исследование условий образования пенообразующих форполимеров и изучение влияния режима процесса имидизации форполимера на свойства получаемых пеноматериалов. Пенообразующую форполимерную композицию получали на основе диангида 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты, изопропилового спирта, 4,4'-диаминодифенилметана, гексаметилендиамина и четвертичной аммонийной соли с коммерческим названием К-9. Методом <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии было подтверждено образование Н-комплексов в форполимере. Процесс термической имидизации форполимера (получение полиимидного пеноматериала) проводили при двух температурных режимах – 190 и 195°C. Показано, что рост температуры имидизации при вспенивании образца форполимера приводит к увеличению жесткости материала и снижению его эластичности. Серия полученных пеноматериалов обладает хорошей термостойкостью (потеря массы наблюдается в интервале 450-600°C); их плотность составляет 8,89-12,30 кг/м<sup>3</sup>; прочность на сжатие (модуль Юнга) составляет 203-238 КПа, напряжение при разрушении – 20,65-23,73 КПа; размеры пор 200-500 нм.

## Литература

1. Е.Н. Каблов, *Металлы Евразии*, **2012**, 3, 10.
2. Н.И. Дорошенко, Л.В. Чурсова, *Авиационные материалы и технологии*, **2012**, 2, 16.
3. С.Ј. Johnston, А.В. Meador, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1987**, 25, 9.
4. D. Garcia, T.T. Serafini, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1987**, 25, 11.

## СУПЕРГИДРОФОБНЫЕ ПРИВИТЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ

Студентка 1 курса магистратуры Рысухина А.А.,

Студентка 1 курса магистратуры Груданова А.Д.

Руководитель доцент Климов В.В.

*Волгоградский государственный технический университет*

*arinagrudanowa@gmail.com*

Модифицирование приповерхностного слоя материалов позволяет изменять ряд характеристик на границе раздела, в том числе лиофильные свойства поверхности. Одним из актуальных направлений исследований является достижения крайних состояний смачивания: супергидрофобности (низкая поверхностная энергия) или супергидрофильности (высокая поверхностная энергия). Супергидрофобные покрытия способны препятствовать образованию водной пленки, обеспечивать быстрое удаление капель с поверхности и перспективны для выполнения антикоррозионной и антибиобрастающей функции.

Устойчивость к коррозии и высокая механическая прочность делают нержавеющую сталь востребованной. Она применяется в производстве бытовой техники, посуды, медицинских инструментов, конструкционных материалов в строительстве, деталях для автомобилей и авиационно-космической техники. Актуальной проблемой является точечная или питтинговая коррозия поверхности нержавеющей стали в агрессивных средах. Придание поверхности стали супергидрофобных свойств позволяет свести контакт с подобными средами к минимуму и придать новые специальные свойства. В работе для достижения супергидрофобных свойств образцы нержавеющей стали предварительно травяли в плавиковой кислоте с дальнейшим закреплением полимерных модификаторов.

В качестве модификаторов для снижения поверхностной энергии использовались сополимеры глицидилметакрилата и фторалкилметакрилатов с различной длиной алкильного или фторалкильного заместителя. Данные модификаторы характеризуются близкими составами, что позволяет провести сравнение супергидрофобных свойств образцов стали в зависимости от содержания функционального сомономера в сополимере и текстуры поверхности, полученной в результате травления.

Прививка сополимеров на предварительно текстурированную поверхность нержавеющей стали марки 304 обеспечивает достижение супергидрофобного состояния с начальными контактными углами до  $168^\circ$ . Экспериментально установлено, что полимерные модификаторы проникают по всей глубине иерархической текстуры поверхности стали 304, образуемой в результате травления в плавиковой кислоте. На основании эксперимента по изучению смачивания поверхности материалов в атмосфере насыщенных паров воды выявлено, что увеличение содержания фторалкилметакрилатов в модифицирующих сополимерах стабилизирует гетерогенный режим смачивания гидрофобных покрытий (углы смачивания выше  $155^\circ$  после непрерывного контакта с каплей воды в течение 48 часов). Полученные полимерные покрытия устойчивы к действию агрессивных сред различной кислотности (рН 2 – рН 12) и сохраняют супергидрофобное состояние более суток непрерывного контакта.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований № 18-33-00427.*

### Литература

1. В. В. Климов и др., *Известия ВолгГТУ*, 2019, 5 (228), 51-58.

# РАЗРАБОТКА ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ КОМПОЗИЦИЙ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ ОЛИГОМЕРОВ НА СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ

Студентка 2 курса магистратуры Солодовникова К.В.

Руководители д.т.н. Тужиков О.О., к.т.н. Сидоренко Н.В.

*Волгоградский государственный технический университет*

*solodovnikova.solo@yandex.ru*

Аддитивные технологии объединяют группу технологических методов получения готового изделия по данным цифровой модели путем послойного добавления материала. Фотополимеризация является основой методов 3D-печати, таких как SLA (англ. Stereolithography, лазерная стереолитография), DLP (англ. Digital Light Procession, цифровая обработка светом), LED-DLP (Light-Emitting Diode–Digital Light Procession, светодиодная цифровая обработка светом). Для формирования готового изделия применяются фотополимеризующиеся композиции, в основе которых лежит реакционноспособный олигомер или смесь олигомеров.

Цель работы – создание фотополимеризующихся композиций и изучение влияния структуры олигомеров на свойства полученных материалов. В работе исследована взаимосвязь структуры олигомера и физико-механических свойств материалов на его основе.

Основным фактором, влияющим на физико-механические свойства материалов, получаемых по аддитивному принципу из олигомерных композиций, является химическая структура выбранного олигомера. Поэтому, чтобы определить влияние структуры олигомера на физико-механические свойства полученных материалов, были выбраны различные диметакрилаты, у которых в структуре олигомера содержится фрагмент олигоэтиленгликоля различной длины.

Влияние структуры олигомеров оценивали по следующим характеристикам: прочность при растяжении, изгибающее напряжение, ударная вязкость, твердость по Шор Д и деформационная теплостойкость.

По результатам испытаний можно сделать вывод о том, что с увеличением длины фрагмента олигоэтиленгликоля, значения прочности при растяжении возрастают, а значения прочности на изгиб и твердости материала снижаются. Наибольшим значением деформационной теплостойкости обладает материал, на базе олигомера с наименьшей длиной цепи.

## Литература

1. С. К. Chua, WORLD SCIENTIFIC, **2017**, 280 p.
2. О.Э. Бабкин, Полимерные покрытия УФ-отверждения, Изд. СПбГУ КиТ, **2012**, 47 с.
4. А.А. Берлин и др., Акриловые олигомеры и материалы на их основе, М., Химия, **1983**.

## РАЗРАБОТКА СОРБЕНТА ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА

Студентка 1 курса магистратуры Строганова Ю.И.

Руководитель профессор Никифорова Т.Е.

*Ивановский государственный химико-технологический университет*

*jstroganova04@gmail.com*

Известно, что тяжелые металлы вносят наибольший вклад в возникновение злокачественных опухолей, болезней эндокринной системы и органов пищеварения, крови и кроветворных органов; они могут оказывать канцерогенное и мутагенное воздействие на организм [1].

Большой интерес представляет разработка сорбентов на основе побочных продуктов или отходов сельского хозяйства и промышленности. Особое внимание заслуживает хитин – второй (после целлюлозы) по распространенности в природе полисахарид и его производное хитозан. Материалы на основе хитозана имеют низкую стоимость, доступны и просты по способам утилизации, обладают высокими сорбционными характеристиками по широкой гамме металлов-загрязнителей и являются экологически чистыми [2]. Однако недостатками хитозана являются низкая устойчивость в кислой среде и высоких температурах, а также невысокие площади удельной поверхности и пористость [3]. Модифицирование хитозана может устранить эти недостатки.

Целью нашей работы является разработка сорбента на основе модифицированного хитозана с улучшенными сорбционными свойствами для очистки водных растворов, являющегося безопасным по отношению к очищаемым средам (в том числе, пищевым системам).

Разработаны 4 способа получения гранулированного композиционного сорбента на основе сшитого хитозана и модифицирующего агента. Обнаружено, что модифицированные сорбенты показывают лучшие сорбционные свойства по сравнению с исходным хитозаном.

Установлено, что предельная сорбционная емкость (моль/кг) модифицированного хитозана возрастает при использовании модифицирующих агентов в ряду: исходный сорбент (0,78) < углеродные нанотрубки + пектин (2,44) < углеродные нанотрубки (2,48) < диоксид кремния + топинамбур (2,88) < диоксид кремния + пектин (3,08).

Проведена оценка безопасности исследуемых образцов хитозана по отношению к водным средам методом биотестирования. Результаты показали, что все образцы модифицированных полисахаридных сорбентов не обладают острой токсичностью.

### Литература:

1. И.С. Витол, А.В. Коваленок, А.П. Нечаев, Безопасность продовольственного сырья и продуктов питания. Учебник. М., ДеЛи принт, **2013**, 352 с.
2. G.L. Dotto, S.P. Campana, L.A. de Almeida, *Bentham eBooks imprint*, **2017**, 3, 314.
3. I. Younes, M. Rinaudo, *Mar. Drugs*, **2015**, 13, 1133–1174.

# ОЧИСТКА БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ НЕФТИ ОТ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПРИМЕСЕЙ

Студент 2 курса магистратуры Татауров М.В.

Руководитель к.х.н. Пулялина А.Ю.

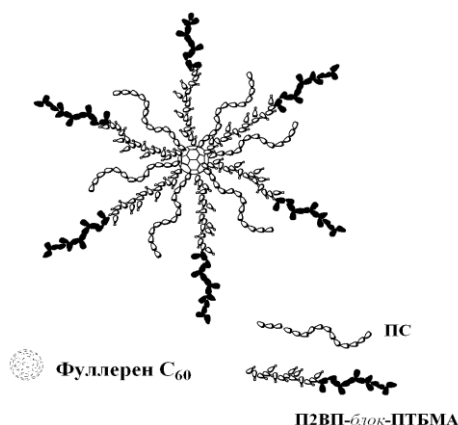
Санкт-Петербургский государственный университет

*maksimuspiter@gmail.com*

В настоящее время во всем мире наблюдается заметное ухудшение экологического состояния и одной из важнейших задач является переход на более экологичные и малоотходные способы получения и очистки веществ. Мембранные методы обладают большими преимуществами в сфере выделения веществ из жидких и газовых смесей по сравнению со стандартными методами разделения. С каждым годом увеличивается количество производственных задач в химической и биохимической промышленности, которые эффективно решают мембранные методы.

Основным материалом для промышленных мембран являются органические полимеры вследствие их низкой стоимости и хороших пленкообразующих свойств. Но у них есть недостатки, связанные с невысокой селективностью разделения и низкой термической и физико-химической стабильностью. Поэтому многие исследования в области мембранных процессов направлены на получение новых материалов с регулируемыми механическими и транспортными свойствами.

Первапорация является одним из способов десульфурации топлив, позволяющих извлечь серосодержащие примеси. В настоящей работе для первапорационного разделения модельной смеси тиофен/н-октан были разработаны гибридные мембраны на основе поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида и модификатора. В качестве модификатора использовали гибридные звездообразные макромолекулы, содержащие шесть лучей полистирола и шесть лучей диблоксополимера поли-2-винилпиридин-блок-поли-трет-бутилметакрилата на общем центре ветвления фуллерен C<sub>60</sub>. Структура мембран была исследована методами сканирующей и атомно-силовой микроскопии. Термические свойства изучены методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Показано, что введение модификатора увеличивает эффективность извлечения серосодержащей примеси из октана, являющегося основным компонентом топлив.



**Рис. 1.** Схема гетеролучевой звездообразной макромолекулы.

*Экспериментальная часть была выполнена с финансовой поддержкой Российского научного фонда (РНФ), грант 18-79-10116*

# СОЗДАНИЕ ГИБРИДНЫХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ИХ ОСНОВЕ

Студент 2 курса магистратуры Феклисов П.Д.

Руководитель д.т.н., профессор Наумова Ю.А.

МИРЭА — Российский технологический университет

*feklisov.pavel@yandex.ru*

Современные требования, предъявляемые к изделиям медицинского назначения, включают комплекс показателей, достижение которых невозможно достичь за счет использования композиционных материалов на основе индивидуальных полимеров или их смесей. Для изготовления специальных изделий медицинского назначения, сочетающих высокую газонепроницаемость и инертность при контакте со средой организма, эффективным решением является создание гибридных материалов, представляющих собой многослойные полимерные композиты, получаемые на основе полимеров разной природы [1].

В работе проведена отработка рецептурных решений и технологии изготовления гибридного полимерного композита, состоящего из двух или более слоев эластомерных материалов на основе силоксановых и карбоцепных каучуков. Силоксановые резины по праву занимают лидирующие позиции при производстве изделий медицинского назначения [2]: гипоаллергенность и биологическая инертность делают их незаменимыми в изделиях, длительно контактирующих с организмом человека. Однако недостаточные упруго-прочностные показатели и высокая газопроницаемость силоксановых резин требует применения армирующих элементов в конструкциях ряда медицинских изделий [3].

Были разработаны слоистые композиты конструкционного назначения, в которых армирующий элемент, обеспечивающий такие необходимые характеристики материала, как прочность, жесткость, газонепроницаемость и т.д., был изготовлен на основе изопренового каучука, а защитный слой, отвечающий за совместимость будущего изделия с организмом человека – из силоксановой резины.

Изготовление опытных образцов осуществлялось через растворные и латексные технологии. Применяемые эластомерные материалы получены с использованием ингредиентов, предназначенных для изделий медицинского назначения.

Была проведена разработка технологического процесса получения гибридных материалов. Особое внимание было уделено обеспечению требуемой толщины изделия, времени вулканизации каждого элемента конструкции, управлению процессами взаимодействия на границе раздела слоев разнородных эластомерных материалов, природа и интенсивность которых определяет работоспособность и безопасность изделия. Был выполнен комплекс исследований, включающий в себя ИК-спектроскопию методом НПВО, электронно-зондовый рентгеноспектральный анализ, которые позволили провести оценку качества получаемых образцов, и показали перспективность их применения на практике.

## Литература

1. Joung Y. H. *International neurourology journal*, **2013**, 17, 3, 98.
2. A. Rahimi, A. Mashak, *Plastics, Rubber and Composites*, **2013**, 42, 6, 223-230.
3. R. Yoda, *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, **1998**, 9, 6, 561-626.

# СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ТЕТРАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ БИОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА ПО ОТНОШЕНИЮ К ПАЛЛАДИЮ

Студентка 1 курса магистратуры Шакирова А.А.

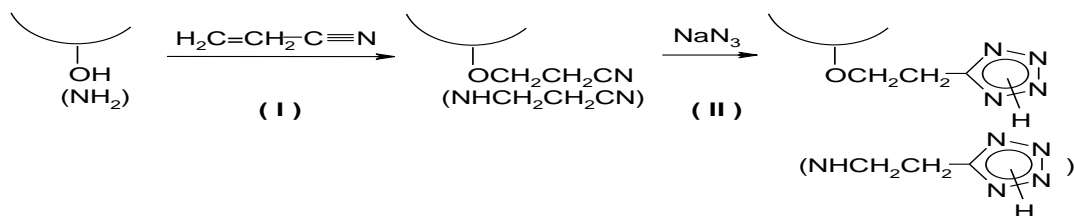
Руководитель к.х.н. Шаулина Л.П.

Иркутский государственный университет

anna.shakirova28@gmail.com

Сорбционные методы активно используются для извлечения ионов благородных металлов, как из природных объектов, так и из вторичного сырья. Несмотря на имеющиеся достижения в области синтеза и применения синтетических сорбентов возрастает интерес к новому типу соединений – биополимерам на основе хитозана [1,2].

Цель данной работы – исследование сорбционных свойств тетразолсодержащих хитозанов – ХТЗ-1 и ХТЗ-2 по отношению к тетрахлоридному комплексу палладия. Биополимеры синтезированы деацетилированием хитина (ХТЗ-2 получен с использованием горячего раствора гидроксида натрия) с дальнейшим модифицированием цианоэтилированием их гидроксигрупп акрилонитрилом (I) с последующей трансформацией нитрильных фрагментов в тетразольный цикл (II):



Сорбционное извлечение тетрахлоридного комплекса палладия из кислых растворов исследовалось в статических условиях для порошковой формы сорбента с контролем концентрации палладия атомно-абсорбционным методом. Установлена зависимость извлечения палладия от природы и концентрации кислот, наиболее эффективна сорбция при pH 3 и 2 для ХТЗ-1 и ХТЗ-2, соответственно. Предполагается, что извлечение [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> связано с образованием твердофазного комплекса за счёт ионно-обменного и координационного взаимодействия ионных форм металла с активными группами полимера. Для подтверждения химизма взаимодействия использованы данные элементного анализа и ИК-спектроскопии.

Время установления равновесия при сорбции [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> из солянокислых растворов составляет 60 (ХТЗ-1) и 30 (ХТЗ-2) мин. Сорбционная ёмкость и коэффициенты распределения, рассчитанные из кривых равновесного распределения при оптимальных условиях кислотности среды и временного фактора, составляют 300 и 600 мг·г<sup>-1</sup>, 2,0·10<sup>3</sup> и 7,5·10<sup>5</sup> г·см<sup>3</sup> для ХТЗ-1 и ХТЗ-2, соответственно. Сорбенты способны к регенерации солянокислым раствором тиомочевины. Показана возможность количественного извлечения палладия из растворов, содержащих ионы железа и цветных металлов. Применение ХТЗ-2 для сорбционно-атомно-абсорбционного определения палладия исследовано на примере анализа нефтехимического катализатора на основе оксида алюминия с предварительным кислотным разложением.

## Литература

1. Q. Xie, T. Lin, F. Chen, D. Wang, B. Yang, *Hydrometallurgy*, **2018**, 178, 188-194.
2. A. Pestov, S. Bratskaya, *Molecules*, **2016**, 21 (3), 330.



Секция «Технология биологически  
активных соединений»

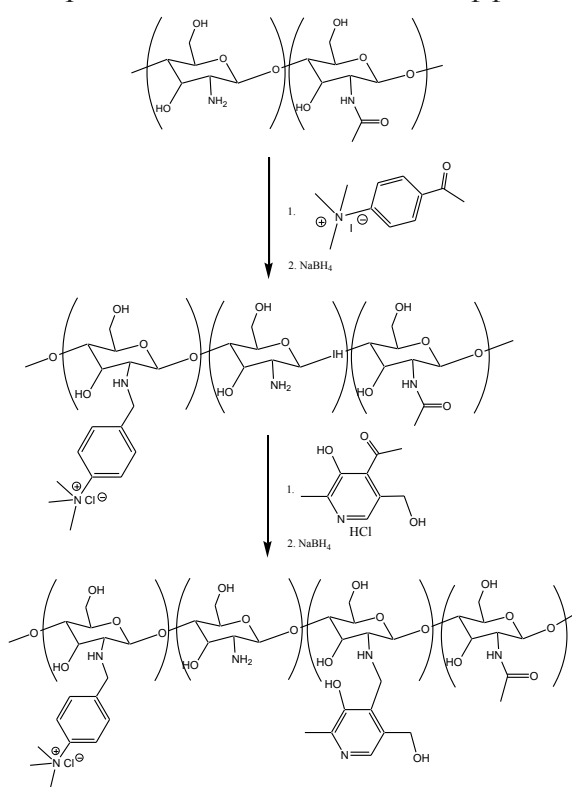
# СИНТЕЗ НОВЫХ КАТИОННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХИТОЗАНА И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ТРАНСФЕКЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ IN VITRO

Студентка 2 курса магистратуры Бадажкова В.Д.

Руководители к.х.н., доцент Лалаев Б.Ю., к.х.н, доцент Скорик Ю.А.

Санкт Петербургский государственный химико-фармацевтический университет,  
Институт высокомолекулярных соединений РАН  
badazhkova96@mail.ru

Генная терапия является одним из самых перспективных и активно развивающихся направлений в современной медицине. Применение нуклеиновых кислот (НК) в терапевтических целях основано на их влиянии на экспрессию генов. Однако для доставки НК в клетку требуется безопасный носитель, обладающий необходимыми параметрами. Среди всех существующих векторов наиболее выгодно выделяются катионные полимеры природного происхождения. Преимущество катионных полимеров заключается в разнообразии их химических структур и возможности химической модификации для придания вектору определенных свойств. К таким полимерам относится хитозан – катионный линейный полисахарид, состоящий из статистически распределенных звеньев N-ацетилглюкозамина и глюкозамина. Основными достоинствами хитозана являются низкая токсичность и биodeградируемость. К недостаткам хитозана относятся низкая растворимость в воде при физиологическом значении pH и относительно низкая эффективность трансфекции. Однако эти недостатки могут



быть устранены путем химической модификации [1]. Ранее было установлено [2], что N-[4-(N',N',N'-триметиламмоний)бензил]хитозан хлорид (ТМАБХ), катионное производное хитозана с четвертичной аминогруппой, обладает более высокой катионной плотностью и улучшенной трансфекционной активностью по сравнению с исходным хитозаном. В настоящей работе для увеличения буферной емкости катионного вектора N-[4-(N',N',N'-триметиламмоний)бензил]-хитозан хлорид (ТМАБХ) был вовлечен в реакцию с пиридоксалем (одна из форм витамина В6) и изучена трансфекционная активность полученного производного – N-[4-(N',N',N',N'-триметиламмоний)бензил]-N-[(3-гидрокси-5-(гидроксиметил)-2-метилпиридин-4-ил)метил]хитозан хлорида (ТМАБПХ) по отношению к клеткам HEK293 (клетки почки человеческого эмбриона).

## Литература

1. А.С. Криченков, С. Андрановиц, Ю.А. Скорик, *Russian Chemical Reviews*, **2017**, 86, 231.
2. S.V. Raik, D.N. Poshina, T.A. Lyalina, D.S. Polyakov, V.B. Vasilyev, A.S. Kritchenkov, Y.A. Skorik, *Carbohydrate Polymers*, **2018**, 181, 693.

# ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДА МУЛЬТИПЛЕКСНОГО АНАЛИЗА НА БИОЧИПЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМЕРНОГО ТРАНСКРИПТА *NUP98-NSD1* ПРИ ОСТРОМ МИЕЛОИДНОМ ЛЕЙКОЗЕ

Студентка 1 курса магистратуры Бессонова А.А.

Руководитель профессор Наседкина Т.В.

*МИРЭА — Российский технологический университет*

*abessonova1705@gmail.com*

Острый миелоидный лейкоз (ОМЛ) – это клональное опухолевое заболевание гемопоэтических стволовых клеток, при котором происходит неконтролируемая пролиферация, вызывающая появление большого количества бластных клеток в циркулирующей крови. Около 15-20 % всех детских лейкозов составляют ОМЛ. Хромосомные транслокации, приводящие к слиянию различных генов, являются важным фактором развития заболевания. Образование химерного гена *NUP98-NSD1* происходит в результате транслокации t(5;11), которая встречается при ОМЛ. Данная транслокация является криптической и не может быть выявлена при стандартном цитогенетическом исследовании [1].

При экспрессии химерного гена образуется *NUP98-NSD1*, в котором 12 экзон гена *NUP98* N-концом соединяется с 6 экзоном C-конца гена *NSD1*. Данная транслокация приводит к образованию химерного белка, в котором одна часть аминокислотной последовательности относится к белку нуклеопорину 98 (*NUP98*), а другая часть принадлежит белку гистоновой метилтрансферазы *NSD1*. В некоторых случаях *NUP98-NSD1* присутствует в паре с химерным геном *NSD1-NUP98*, что говорит о неблагоприятном прогнозе [2].

Целью данной работы является оптимизация метода определения химерного транскрипта *NUP98-NSD1* методом обратной транскрипции-полимеразной цепной реакции (ОТ-ПЦР) и гибридизации на биочипе.

Определение транслокаций с использованием технологии гидрогелевых биочипов основано на реакции обратной транскрипции, двухэтапной полимеразной цепной реакции и дальнейшей гибридизацией на биочипе. В зависимости от полученных картин гибридизации можно сделать вывод о наличии или отсутствии транслокаций в образце [3].

Разработанная нами тест-система на основе технологии биологических микрочипов позволяет за короткий срок выявить и идентифицировать транскрипт *NUP98-NSD1*, не затрачивая при этом большие финансовые ресурсы. Далее планируется включить разработанную нами систему в панель уже имеющегося биочипа для определения 13 значимых транслокаций «ЛК-биочип».

## Литература

1. I. De Kouchkovsky, *Blood cancer journal*, **2016**, 7, 441.
2. N. Cerveira et al., *Leukemia*, **2003**, 11, 2244.
3. Д.А. Грядунов, Д.В. Зименков, В.М. Михайлович, Технология гидрогелевых биочипов и ее применение в медицинской лабораторной диагностике, Медицинский алфавит. **2009**.

# МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КАК АДСОРБЕНТЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ВИНМАТЕРИАЛОВ

Студентка 2 курса магистратуры Вакарюк Д.

Руководитель: к.х.н., доц. Найденко Е.В.

*Ивановский государственный химико-технологический университет*  
*da--sha@mail.ru*

Вопросами изучения сорбционных свойств материалов естественного и искусственного происхождения занимаются ученые многих стран мира, в виду важности процессов сорбции в химии и химической технологии.

Требования к качеству виноматериалов определяют необходимость совершенствования технологии их производства, контроля экстракционных процессов с целью извлечения оптимальных количеств красящих и других групп фенольных веществ, предотвращения окисления и появления грубых тонов и излишней терпкости, а также обеспечивающих достижение желаемой окраски.

Вино содержит в своем составе многие ценные соединения, такие как флавоноиды, антоцианы и т.д. Эти вещества можно использовать в качестве полезных биологически активных добавок и натуральных пищевых красителей. Для их извлечения применяют различные сорбенты. Некоторые из них являются дорогостоящими и требуют дополнительной обработки. Таким образом, актуальной задачей является разработка недорогих нетоксичных сорбентов с высокой активностью и стабильностью.

В настоящее время набирает популярность новый вид адсорбентов – металлоорганические каркасные соединения (МОКС). МОКС – это пористые материалы, которые имеют высокую удельную поверхность, низкую плотность, регулируемые размер и объем пор.

В нашей работе были проанализированы физико-химические свойства МОКС: (рентгенофазовый, термогравиметрический анализы, БЭТ, атомно-силовой микроскопия, ИК спектроскопия), а также изучена возможность использования металлоорганических каркасных соединений на основе различных лигандов (терефталевой и пиромеллитовой кислот) в качестве эффективных и легко регенерируемых адсорбентов в винной промышленности.

Установлено, что МОКС сохраняют высокую сорбционную активность в течение не менее пяти циклов после регенерации путем обработки 3% раствором пероксида водорода. Также необходимо отметить, что эти соединения практически нетоксичны, и существуют богатые возможности модификации составных частей их каркаса [1].

Результаты работы свидетельствуют о перспективности применения МОКС, которые могут быть рекомендованы к использованию в качестве эффективных и легко регенерируемых адсорбентов для выделения биологически активных соединений из виноматериалов.

Литература:

1. R. Ricco, W. Liang, S. Li et al., *ASC Nano*, 2018, 9, 13 – 23.

## ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ТИТАНОВЫХ ИМПЛАНТАТОВ КАК НОСИТЕЛИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ

Студентка 2 курса магистратуры Гусейнова М.А.

Руководитель д.х.н. Смирнова Л.А.

Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского

MashaGuseinova@mail.ru

Ежегодно в мире от травм страдает огромное количество людей, поэтому ведутся интенсивные исследования по разработке имплантатов на основе биodeградируемых полимерных материалов как синтетических, так и природных. Однако при проведении операций по остеосинтезу по-прежнему наиболее широко используются имплантаты на основе титана и его сплавов. При этом имеет место риск инфицирования и образования на поверхности имплантата токсичной биопленки. Это предполагает повторное хирургическое вмешательство по извлечению имплантата [1].

Актуальность и новизна предлагаемого в настоящей работе подхода заключается в разработке качественных однородных покрытий на основе полусинтетического биополимера хитозана, содержащих антибактериальные препараты (в частности ионы, наночастицы серебра или антибиотик) для титановых имплантатов с высокой адгезионной прочностью и способных предотвращать биообрастание (рис. 1).

В ходе исследования изучен процесс формирования полимерной биоразлагаемой матрицы на основе полимера хитозана, комплексно связанного с антибиотиком, на поверхности титановых пластин и ее свойства в зависимости от концентрации полисахарида, природы и концентрации кислоты.

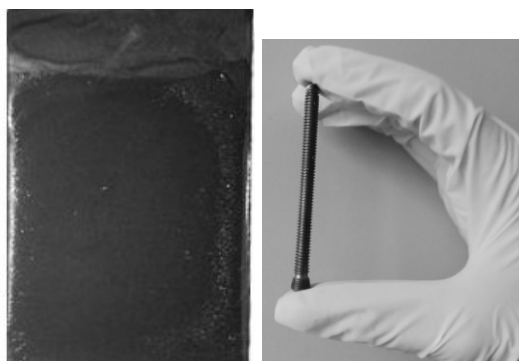


Рис. 1. Полимерное покрытие на основе хитозана:  
слева – на титановой пластине, справа – на титановом винте

В результате было установлено значительное влияние концентрации хитозана и его молекулярной массы на адгезионную прочность покрытий. Изучены антибактериальные свойства покрытий титановых пластин по отношению к *Staphylococcus aureus* и *Pseudomonas aeruginosa*.

### Литература

1. C. Von Eiff et al., *Drugs*. **2005**, 65, 179

# РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ ЛИПОГЛИКОПЕПТИДНОГО АНТИБИОТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА ГАУЗЕМИЦИНА

Студентка 2 курса магистратуры Кравченко Т.В.

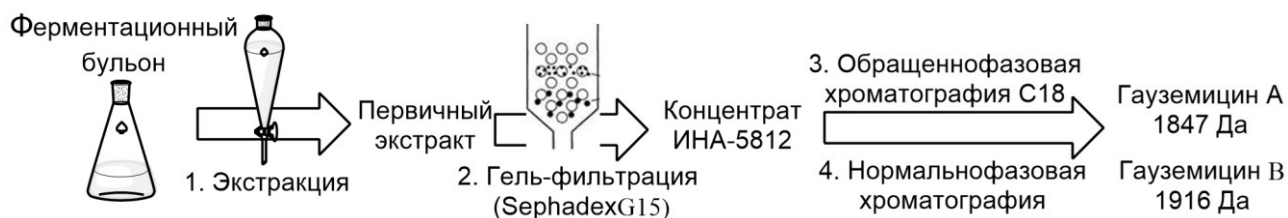
Руководитель м.н.с. Алферова В.А.

МИРЭА – Российский технологический университет,  
НИИ по изысканию новых антибиотиков им. Г.Ф. Гаузе  
tanyakravchenko2309@gmail.com

После открытия антибиотиков в медицине считалось, что скоро человечество навсегда избавится от большинства инфекционных заболеваний. Все оказалось не так просто, так как в последние годы значительно снижается эффективность существующих антибиотиков. В настоящее время существуют организмы с множественной лекарственной резистентностью (multidrug-resistant organisms), например, метициллин-резистентный золотистый стафилококк и нечувствительные к ванкомицину энтерококки, представляющие существенную угрозу [1].

В НИИ по изысканию новых антибиотиков им. Г.Ф. Гаузе обнаружен штамм, продуцирующий антибиотический комплекс ИНА-5812, в котором присутствуют более 20 химически родственных веществ [2]. Он активен в отношении грамположительных бактерий, в том числе метициллин-резистентного золотистого стафилококка. Выделение и установление структуры и спектра биологической активности компонентов антибиотического комплекса, помимо перспектив клинического применения, позволит существенно расширить представления о взаимосвязи структуры и активности в данном структурном семействе антибиотиков.

Разработанная в настоящей работе технологическая схема (Рис. 1), состоящая из экстракции и хроматографии с использованием различных стационарных фаз, позволила очистить и выделить два основных компонента (с молярными массами 1847 и 1916 Да) антибиотического комплекса в индивидуальном виде.



**Рис. 1.** Схема выделения и очистки индивидуальных компонентов антибиотического комплекса ИНА-5812.

В сотрудничестве с коллегами была изучена структура компонентов комплекса. Данные соединения обладают высокой структурной новизной и могут представлять собой новый класс пептидных антибиотиков. Компоненты с молярными массами 1847 Да и 1916 Да были названы Гауземицином А и Гауземицином Б соответственно в честь советского микробиолога Г.Ф. Гаузе.

Работа выполнена в рамках Государственного задания (№АААА-А18-118011650008-9) и гранта РФФИ № 20-33-7021.

## Литература

1. E. Tacconelli et. al, *Lancet Inf. Dis.*, **2017**, 4, 18.
2. O. Lapchinskaya et. al, *Russ. J. Bioorgan. Chem.*, **2016**, 42, 664.

# ФИТОСТИМУЛИРУЮЩИЙ ЭФФЕКТ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ПРОРАСТАНИЕ СЕМЯН РАСТЕНИЙ

Студентка 2 курса магистратуры Смирнова А.А.

Руководитель профессор Никифорова Т.Е.

*Ивановский государственный химико-технологический университет  
smirnovanastyan@mail.ru*

Целью работы являлся синтез наночастиц серебра с использованием экстрактов растений и плодов методом "зеленой химии" и оценка влияния полученных наночастиц серебра на прорастание семян растений.

За последние несколько лет наблюдается повышенный интерес к синтезу и применению наночастиц (НЧ) в электронике, пищевой промышленности, медицине, косметике и др. Применение нанотехнологий в биологии, для проращивания семян растений или генетической модификации до сих пор остается недостаточно изученной областью исследований [1].

Проблема ингибирующего/стимулирующего эффекта наночастиц серебра (AgNPs) на прорастание семян и рост и развитие растений далека от убедительного решения. Эти исследования проводятся в течение недостаточно большого срока для выяснения всех аспектов проблемы биобезопасности. В литературе имеются противоречивые данные о влиянии наночастиц серебра на растения, что, по-видимому, объясняется различиями в условиях экспериментов, включая неодинаковые размеры наночастиц, их концентрации, длительность воздействия на растения и др.

Наночастицы, как факторы, влияющие на торможение/стимуляцию регенерации и последующий рост корней, представляют собой интересную область исследований. В настоящей работе были получены наночастицы серебра с использованием фитоэкстрактов и исследовано их влияние на рост корней, а также рост и развитие растений. Показано фитостимулирующее действие биохимических синтезированных AgNPs при проращивании семян растений. Все тестируемые концентрации наночастиц серебра (125-250 мг/л) способствуют росту корней, что было определено при помощи программы ImageJ. Воздействие AgNPs также способствовало появлению листьев растений и значительно увеличило содержание в них хлорофилла и каротиноидов [2].

Синтезированные наночастицы характеризовались методами спектроскопии в видимой области, сканирующей электронной микроскопии и динамического рассеяния света. Установлено, что полученные AgNPs имеют сферическую форму со средним диаметром от 20 до 40 нм и максимумом поглощения в области 420 нм. Было выяснено, что при проращивании семян биологическим методом и дальнейшем росте корней и листочков растений, серебро не накапливается, что подтверждается анализом элементного состава образцов.

Настоящее исследование обосновывает потенциальную роль биосинтезированных наночастиц серебра в стимулировании роста корней без каких-либо токсических эффектов, обычно связанных с продуктами химического синтеза наночастиц серебра.

## Литература

1. А.А. Смирнова, Т.Е. Никифорова, Ю.И. Строганова, И.А. Афонина, *Менделеев (Электронный журнал)*, 1(5), 4-7.
2. S. Dutta Gupta, A. Agarwal, S. Pradhan, *J. Ecotoxicology and Environmental Safety*, 161, 2018, 624.



**СБОРНИК ТЕЗИСОВ**  
**XXX МЕНДЕЛЕЕВСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ**  
**МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ**

Типография «РПК Медиа холдинг»  
115093, Москва, Партийный пер., д. 1, к.58  
Тел.: (495) 205-37-25, (812) 642-82-08  
Подписано к использованию 27.10.2020.  
Объем 5 Мбайт. Электрон. текстовые данные. Заказ 781.