

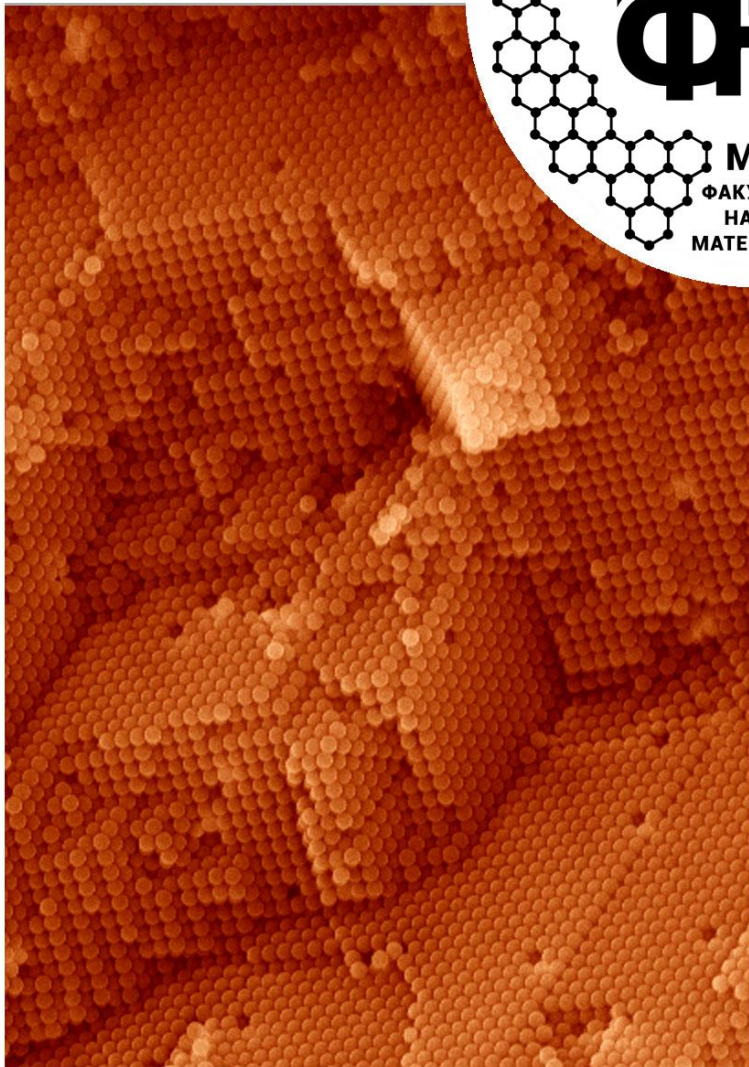
Материалы к
защитам
магистерских
выпускных
квалификационных
работ

2022



Факультет
наук о
материалах
МГУ

www.fnm.msu.ru
www.nanometer.ru



СОДЕРЖАНИЕ

О подготовке магистров на факультете наук о материалах МГУ	3
Состав Государственной экзаменационной комиссии	6
Расписание защит магистерских квалификационных работ	8
24 мая (вторник)	8
25 мая (среда).....	10
26 мая (четверг)	11
27 мая (пятница)	12
Аннотации магистерских квалификационных работ.....	13
Кендин М.П.....	13
Вахрушев Н.Е.	18
Абрамович М.С.	21
Клименко М.М.....	23
Гиршевич С.М.	25
Никитина Е.А.....	27
Родина А.А.	29
Лэй Ц.....	32
Зоирова З.О.	34
Шакирова Ю.Д.....	37
Галстян А.А.....	39
Кузнецов А.С.	41
Сейпиев А.К.....	44
Апостолова М.О.	46
Белокозенко М.А.	48
Гашигуллин Р.А.....	50
Шевченко А.А.....	52
Сизов Г.Н.....	55
Юй Х.....	57
Раимов К.Ш.....	59
Юлдошев Дж.З.....	61
Кун Ш.	63

О ПОДГОТОВКЕ МАГИСТРОВ НА ФАКУЛЬТЕТЕ НАУК О МАТЕРИАЛАХ МГУ

Факультет наук о материалах – это междисциплинарное учебное заведение, задачей которого является подготовка высококвалифицированных специалистов, способных проводить исследования в смежных областях химии, физики и механики. За время обучения на ФНМ студенты приобретают усиленную общенаучную подготовку и хорошие навыки экспериментальной работы.

Факультет наук о материалах проводит обучение студентов по двухступенчатой (бакалавр-магистр) системе подготовки специалистов. В 2009 году прошел выпуск первых магистров по направлению 020100 – «Химия» (магистерская программа «Химия твердого тела»). С 2013 года выпускались магистры, прошедшие подготовку по указанной программе, реализуемой в рамках собственного образовательного стандарта МГУ (ОС МГУ) по направлению «Химия». С 2015 года подготовка магистров ведется по направлению «Химия, физика и механика материалов», и в 2017 году впервые выпущены студенты, подготовленные по этой программе.

Программа подготовки магистров включает в себя базовую часть, состоящую из цикла общекультурной подготовки («Философские вопросы естествознания», «Основы научного перевода», «Компьютерные технологии в науке и образовании»), а также профессионального цикла («Перспективные неорганические материалы со специальными функциями», «Современные проблемы материаловедения», «История и методология науки о материалах», «Методика преподавания естественнонаучных дисциплин», спецпрактикум «Методы диагностики материалов», 4 зач.ед./80 часов лабораторных занятий, в рамках которого знакомятся с основными принципами работы современных приборов, применяемых при исследовании физико-химических и механических свойств материалов). Вариативная часть подготовки содержит лекционные курсы дисциплин магистерской программы (такие как, «Супрамолекулярная химия», «Бионеорганическая химия», «Координационная химия. Современные аспекты», «Нанохимия», «Металлоорганическая химия», 6 зач.ед.), спецкурсы по выбору студента (5 зач.ед.), а также практические занятия, позволяющие студентам освоить разнообразные методы синтеза веществ и материалов в рамках «Кафедрального спецпрактикума» (5 зач.ед., 108 часов лабораторных занятий). Магистранты второго года обучения проходят заключительную, расширенную часть спецпрактикума по современным приборам для диагностики материалов (так называемый «Приборный практикум», 18 зач.ед./180 часов лабораторных занятий), основной задачей которого является подготовка высококвалифицированных пользователей (операторов) для самостоятельной работы на сложном научном оборудовании. Следует отметить, что объектами аналитического исследования в ходе выполнения задач спецпрактикумов являются, в значительной мере, вещества и материалы, создаваемые в рамках приоритетных для фа-

культета научных направлений, развиваемых на факультетских кафедрах наноматериалов (зав. кафедрой – чл.-корр. РАН, проф., д.х.н. Е.А. Гудилин) и междисциплинарного материаловедения (зав. кафедрой – академик РАН, проф., д.ф.-м.н. В.М. Иевлев), а также в лаборатории новых материалов для солнечной энергетики (зав. лабораторией – к.х.н. А.Б. Тарасов).

Студенты ФНМ имеют уникальную возможность осуществлять научную деятельность и выполнять квалификационные работы не только в подразделениях Московского университета, но и в крупнейших научных центрах России, в зарубежных научных центрах. Наладить научные контакты позволяют стажировки, которые в рамках научно-производственной практики проходят все магистранты первого года обучения. Такие стажировки позволяют студентам знакомиться с работой ведущих научных коллективов, развивать свои навыки материаловедов-исследователей в рамках разных научных школ, а во время зарубежных стажировок – еще и практиковаться в общении на иностранных языках. Во время практики студенты обогащаются научными идеями, закладывают фундамент своей научной репутации для следующих уровней образования (аспирантура, докторантура).

Магистранты-выпускники 2022 года проходили практику в таких крупных учебно-научных и научных центрах России как Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН, НИЦ «Курчатовский институт», Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Российский университет дружбы народов, ООО «Медицинские нанотехнологии», ОАО «Спектроскопические системы».

Важным фактором, способствующим развитию творческой активности студентов, является то, что научная работа входит в учебный план. Форма отчетности – обязательные студенческие конференции, которые проводятся по окончании каждого семестра. О высокой научной активности студентов свидетельствует большое количество публикаций в научных журналах, а также участие студентов в российских и международных научных конференциях. Общее число публикаций выпускников магистратуры за 2013-2021 годы представлено в таблице.

	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021
Число студентов, защищавших диплом	23	18	19	12	22	22	23	22	21
Число работ, выполненных в институтах РАН	1	0	3	0	1	2	1	1	4
Число студентов, имеющих публикации	21	16	19	11	21	20	23	20	18
Общее число публикаций, из них статей, заявок на патент патентов	247 54 0 0	132 29 1 0	196 32 7 3	85 16 3 0	236 40 7 0	270 60 1 2	151 18 2 0	223 50 0 4	182 45 0 2
Число оценок «отлично»	20	14	17	11	19	15	22	22	17
«хорошо»	1	3	2	1	3	6	1	0	3
«удовлетв.»	2	1	0	0	0	1	0	0	1
«неудовл.»	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Число работ, отмеченных ГЭК	5	5	5	4	5	8	7	5	9
Число дипломов с отличием	15	7	7	5	10	15	15	17	12
Число выпускников, поступивших в аспирантуру ФНМ	10	11	12	10	10	12	9	14	7

В 2022 году магистерские квалификационные работы будут защищать 22 выпускника. Общее число их публикаций составляет 145, из них 26 статей. Магистерские работы выполнялись на кафедрах неорганической химии, электрохимии, физической химии, общей химии, высокомолекулярных соединений, органической химии, химической технологии и новых материалов химического факультета МГУ, на кафедрах наноматериалов и междисциплинарного материаловедения факультета наук о материалах МГУ, в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Федеральном исследовательском центре химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Московском физико-техническом институте, Казахском национальном университете имени Аль-Фараби.

Оценивать работы будет высококвалифицированная и объективная комиссия, возглавляемая членом-корреспондентом РАН, доктором технических наук Колмаковым Алексеем Георгиевичем. В состав Комиссии, наряду с преподавателями ФНМ и химического факультета, входят представители университетов и Российской академии наук, ведущие специалисты институтов РАН. Секретарь ГЭК – кандидат химических наук, ассистент кафедры наноматериалов ФНМ Семенова Анна Александровна.

СОСТАВ ГОСУДАРСТВЕННОЙ ЭКЗАМЕНАЦИОННОЙ КОМИССИИ

по направлению 04.04.02 «Химия, физика и механика материалов»

1	Колмаков Алексей Георгиевич (председатель)	член-корреспондент РАН, д.т.н., заведующий лабораторией прочности и пластичности металлических и композиционных материалов и наноматериалов, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
2	Бузник Вячеслав Михайлович	академик РАН, д.х.н., гл.н.с. Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, директор Инновационно-технологического центра РАН «Черноголовка», советник Генерального директора Всероссийского научно-исследовательского института авиационных материалов
3	Гаршев Алексей Викторович	к.х.н., доцент, факультет наук о материалах МГУ, заместитель декана химического факультета МГУ по программе развития МГУ и функционированию центров коллективного пользования
4	Горбунова Юлия Германовна	член-корреспондент РАН, д.х.н., профессор, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, заместитель декана факультета фундаментальной физико-химической инженерии МГУ по взаимодействию с институтами РАН
5	Гудилин Евгений Алексеевич	член-корреспондент РАН, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой неорганического материаловедения химического факультета МГУ, заведующий кафедрой наноматериалов и заместитель декана факультета наук о материалах МГУ по инновационной деятельности
6	Добровольский Юрий Анатольевич	д.х.н., профессор, руководитель группы специальных материалов, Институт проблем химической физики РАН
7	Еремин Вадим Владимирович	д.ф.-м.н., профессор, кафедра физической химии, химический факультет МГУ
8	Жижин Константин Юрьевич	член-корреспондент РАН, д.х.н., профессор, заместитель директора по научной работе Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
9	Иванов Владимир Константинович	член-корреспондент РАН, д.х.н., директор Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
10	Иевлев Валентин Михайлович	академик РАН, д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой междисциплинарного материаловедения, факультет наук о материалах МГУ

11	Кнотьюко Александр Валерьевич	д.х.н., профессор, кафедра междисциплинарного материаловедения, факультет наук о материалах МГУ
12	Нифантьев Николай Эдуардович	член-корреспондент РАН, д.х.н., профессор, заведующий лабораторией химии гликоконъюгатов Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
13	Путляев Валерий Иванович	к.х.н., доцент, кафедра неорганической химии химического факультета МГУ, кафедра междисциплинарного материаловедения факультета наук о материалах МГУ
14	Румянцева Марина Николаевна	д.х.н., профессор, лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ
15	Тананаев Иван Гундарович	член-корреспондент РАН, д.х.н., профессор, заместитель генерального директора по научной и инновационной работе ФИЦ Кольский научный центр РАН; начальник Центра наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН; советник генерального директора по молодежной политике ПО Маяк; заместитель директора по науке ОТИ НИЯУ МИФИ; директор департамента ядерных технологий ДВФУ; г.н.с. ИФХЭ РАН
16	Тарасов Алексей Борисович	к.х.н., заведующий лабораторией новых материалов для солнечной энергетики, факультет наук о материалах МГУ
17	Цивадзе Аслан Юсупович	академик РАН, д.х.н., профессор, научный руководитель Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
18	Шаталова Татьяна Борисовна	к.х.н., доцент, заместитель декана факультета наук о материалах МГУ по учебной работе
19	Шевельков Андрей Владимирович	д.х.н., профессор, заведующий кафедрой неорганической химии и заведующий лабораторией направленного неорганического синтеза, химический факультет МГУ
20	Яшина Лада Валерьевна	д.х.н., в.н.с., кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ

РАСПИСАНИЕ ЗАЩИТ МАГИСТЕРСКИХ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ

24 мая (вторник)

Время	Магистрант	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель/-и	Рецензент
11:00 – 11:05	Вступительное слово Председателя Государственной экзаменационной комиссии				
11:05 – 11:50	Кендин Михаил Павлович	Координационные полимеры на основе пропионатов s-, d- и f-элементов: направленный синтез, кристаллическая структура и фазовые переходы	Лаборатория химии координационных соединений, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., с.н.с. Цымбаренко Дмитрий Михайлович	к.х.н., доц. Луконина Наталья Сергеевна НИЛ термохимии, кафедра физической химии, химический факультет МГУ
11:50 – 12:35	Вахрушев Николай Евгеньевич	Синтез порошковых систем Al_2O_3 и ZrO_2 с различной структурированностью и исследование их адсорбционной и каталитической активности	Лаборатория физикохимии баротермических процессов (№30), Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН; НИЛ катализа и газовой электрохимии, кафедра физической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., в.н.с. Подзорова Людмила Ивановна; к.х.н., с.н.с. Фионов Александр Викторович	к.х.н., м.н.с. Чуклина Софья Гариковна Кафедра физической и коллоидной химии, РУДН
12:35 – 13:20	Абрамович Максим Сергеевич	Редокс-активные координационные соединения меди с производными пирокатехина для биомедицинского применения	Лаборатория биологически активных органических соединений, кафедра органической химии, химический факультет МГУ	д.х.н., проф. Белоглазкина Елена Кимовна; м.н.с. Барская Елена Сергеевна	к.х.н., с.н.с. Дубинина Татьяна Валентиновна НИЛ Биоэлементоорганической химии, кафедра медицинской химии и тонкого органического синтеза, химический факультет МГУ
13:20 – 13:50	Перерыв				
13:50 – 14:35	Клименко Мария Михайловна	Изучение анионных замещений в люминофорах на основе ванадата кальция	Лаборатория технологии функциональных материалов, кафедра химической технологии и новых материалов, химический факультет МГУ	к.х.н., доц. Дейнеко Дина Валерьевна; к.х.н., техник 1 кат. Титков Владимир Вячеславович	к.г.-м.н., зав. лаб. Аксенов Сергей Михайлович Лаборатория арктической минералогии и материаловедения, Федеральный исследовательский центр "Кольский научный центр РАН"

Время	Магистрант	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель/-и	Рецензент
14:35 – 15:20	Гиршевич Сергей Михайлович	Первапорация органических растворителей через мембраны на основе оксида графена	Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., с.н.с. Петухов Дмитрий Игоревич	к.х.н., в.н.с. Броцман Виктор Андреевич НИЛ термохимии, кафедра физической химии, химический факультет МГУ
15:20 – 16:05	Никитина Екатерина Алексеевна	Смешанные матричные мембраны на основе политрициклононов с внедренными двумерными материалами	Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ; лаборатория "Кремнийорганических и углеводородных циклических соединений" (№ 10), Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН	асп. 2 г/о ФНМ Садилев Илья Сергеевич; к.х.н., н.с. Алентьев Дмитрий Александрович	д.х.н., проф. Клямкин Семен Нисонович Кафедра химической технологии и новых материалов, химический факультет МГУ

25 мая (среда)

Время	Магистрант	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель/-и	Рецензент
11:00 – 11:05	Вступительное слово Председателя Государственной экзаменационной комиссии				
11:05 – 11:50	Родина Анфиса Андреевна	Легированные слоистые гидроксиды гадолиния и иттрия: синтез и возможности применения в биомедицине	Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН	к.х.н., н.с. Япрынцев Алексей Дмитриевич; к.х.н., асс. Росляков Илья Владимирович	к.х.н., в.н.с., и.о. зав. лаб. Кузнецов Сергей Викторович Лаборатория технологии наноматериалов для фотоники, Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН
11:50 – 12:35	Лэй Цзяюнь	Композитный полимер-керамический твердый электролит для литий-металлических аккумуляторов	Лаборатория химических источников тока, ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семенова РАН; лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., с.н.с. Иткис Даниил Михайлович; асп. 4 г/о ФНМ Рулев Алексей Антонович	к.х.н., зав. лаб. Визгалов Виктор Анатольевич Лаборатория пост-литий-ионных электрохимических систем, МФТИ
12:35 – 13:20	Зоирова Зухро Одиловна	Магнитные композиты на основе гиалуроновой кислоты и наночастиц маггемита, наполненные доксорубицином	Лаборатория нанобиоструктур, кафедра высокомолекулярных соединений, химический факультет МГУ	к.х.н., доц. Спиридонов Василий Владимирович	к.т.н., с.н.с. Фомин Александр Сергеевич Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
13:20 – 13:50	Перерыв				
13:50 – 14:35	Шакирова Юлия Данифовна	Системы на основе сульфонов как потенциальные растворители в литий-ионных аккумуляторах	Лаборатория химической термодинамики, кафедра физической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., н.с. Белова Екатерина Васильевна	к.х.н., в.н.с. Семенихин Олег Александрович Кафедра электрохимии, химический факультет МГУ
14:35 – 15:20	Галстян Арсен Арменович	Фазовые равновесия в водно-солевых системах на основе фосфата кальция	Лаборатория химической термодинамики, кафедра физической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., доц. Коваленко Никита Андреевич; инж. Новиков Артем Андреевич	к.х.н., м.н.с. Евдокимов Павел Владимирович Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ
15:20 – 16:05	Кузнецов Александр Сергеевич	Получение микроструктур с субмикронной периодичностью методом двухфотонной 3D-печати с последующим отжигом	Лаборатория технологий 3D-печати функциональных микроструктур, МФТИ; кафедра междисциплинарного материаловедения, ФНМ МГУ	к.ф.-м.н., доц. Климонский Сергей Олегович; д.ф.-м.н., проф. Витухновский Алексей Григорьевич	к.ф.-м.н., с.н.с. Ежов Александр Анатольевич Кафедра квантовой электроники, физический факультет МГУ

26 мая (четверг)

Время	Магистрант	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель/-и	Рецензент
11:00 – 11:05	Вступительное слово Председателя Государственной экзаменационной комиссии				
11:05 – 11:50	Сейпиев Адильхан Кайратович	Получение и стабилизация частиц LiMnPO_4 с помощью высоко- и низкомолекулярных поверхностно-активных веществ	Лаборатория коллоидной химии, химический факультет, Казахский национальный университет имени Аль-Фараби; лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	д.х.н., проф. Тажибаева Сагдат Медербековна; к.х.н., доц. Дрожжин Олег Андреевич	к.х.н., доц. Бойцова Ольга Владимировна Кафедра междисциплинарного материаловедения, ФНМ МГУ
11:50 – 12:35	Апостолова Мария Олеговна	Влияние типа органических прекурсоров на основе сахаров на свойства неграфитизируемого углерода как анодного материала для натрий-ионных аккумуляторов	Лаборатория материалов для электрохимических процессов, кафедра электрохимии, химический факультет МГУ	к.х.н., в.н.с. Дрожжин Олег Андреевич; вед. инж. Бобылёва Зоя Владимировна	к.х.н., м.н.с. Кубарьков Алексей Владимирович Кафедра коллоидной химии, химический факультет МГУ
12:35 – 13:20	Белокозенко Маргарита Александровна	Одномерные фотонные кристаллы и оптические микрорезонаторы на основе анодного оксида титана	Лаборатория двойного слоя и электрохимической кинетики, кафедра электрохимии, химический факультет МГУ	к.х.н., н.с. Саполетова Нина Александровна; к.х.н., н.с. Кушнир Сергей Евгеньевич	к.х.н., доц. Колесник Ирина Валерьевна Кафедра наноматериалов, ФНМ МГУ
13:20 – 13:50	Перерыв				
13:50 – 14:35	Гашигуллин Руслан Айратович	Химическое осаждение тонких пленок никелатов и ферритов редкоземельных элементов из растворов лактатов металлов	Лаборатория химии координационных соединений, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., с.н.с. Цымбаренко Дмитрий Михайлович	к.х.н., технический директор Амеличев Вадим Анатольевич ООО "С-Инновации"
14:35 – 15:20	Шевченко Артём Александрович	Перфторкарбоксилаты натрия и редкоземельных элементов (РЗЭ): синтез, свойства и применение в качестве прекурсоров тонких плёнок сложных фторидов	Лаборатория химии координационных соединений, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., с.н.с. Цымбаренко Дмитрий Михайлович	к.х.н., м.н.с. Удалова Наталья Николаевна Лаборатория новых материалов для солнечной энергетики, ФНМ МГУ

27 мая (пятница)

Время	Магистрант	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель/-и	Рецензент
11:00 – 11:05	Вступительное слово Председателя Государственной экзаменационной комиссии				
11:05 – 11:50	Сизов Георгий Николаевич	Критерий мезоионности и физические свойства мезоионных соединений	Лаборатория органического синтеза, кафедра органической химии, химический факультет МГУ	д.х.н., проф., в.н.с. Бабаев Евгений Вениаминович	к.х.н., с.н.с. Лавров Мстислав Игоревич НИЛ медицинской химии, кафедра медицинской химии и тонкого органического синтеза, химический факультет МГУ
11:50 – 12:35	Юй Хунтао	Синтез и исследование новых комплексов титана (IV) с фторированными и нефторированными алифатическими феноксииминовыми лигандами в качестве катализаторов полимеризации олефинов	Лаборатория химии высоких давлений, кафедра химической технологии и новых материалов, химический факультет МГУ	д.х.н., проф., г.н.с. Бульчев Борис Михайлович; к.х.н., в.н.с. Гагиева Светлана Черменовна	к.х.н., н.с. Богданов Вячеслав Сергеевич Лаборатория металлокомплексной активации малых молекул, Институт элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
12:35 – 13:20	Раимов Козимжон Шухрат Угли	Экспериментальное исследование и термодинамическое моделирование фазовых равновесий в тройной системе In–Pd–Sn	НИЛ химии неорганических композиционных материалов, кафедра общей химии, химический факультет МГУ	к.х.н., доц. Кабанова Елизавета Генриховна; вед. электроник Павленко Александр Сергеевич	к.х.н., с.н.с. Восков Алексей Леонидович Лаборатория химической термодинамики, кафедра физической химии, химический факультет МГУ
13:20 – 13:50	Перерыв				
13:50 – 14:35	Юлдошев Джахонгир Замонович	Сложные бромиды в тройных системах CsBr–AgBr–InBr ₃ и CsBr–CuBr–InBr ₃	Кафедра наноматериалов, ФНМ МГУ	к.х.н., доц. Григорьева Анастасия Вадимовна	к.х.н., с.н.с. Ковалев Иван Александрович Лаборатория № 4, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
14:35 – 15:20	Кун Шуанцюн	Люминесцентные материалы на основе сложных галогенидов меди(I)	Кафедра наноматериалов, ФНМ МГУ	к.х.н., доц. Григорьева Анастасия Вадимовна	к.х.н., с.н.с. Япрынцев Алексей Дмитриевич Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
15:20 – 16:00	Подведение итогов				

АННОТАЦИИ МАГИСТЕРСКИХ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ

Координационные полимеры на основе пропионатов s-, d- и f-элементов: направленный синтез, кристаллическая структура и фазовые переходы

Кендин М.П.

Руководитель: к.х.н., с.н.с. Цымбаренко Д.М.

Дизайн координационных полимеров (КП) – стремительно развивающееся направление координационной химии. В последние годы в дизайне КП большое развитие получила концепция вторичных строительных блоков, подразумевающая генерацию олигоядерных металлосодержащих структурных единиц и их связывание лигандами-линкерами в протяженную структуру. С другой стороны, ионы s- и f-элементов, характеризующиеся высокими КЧ, самопроизвольно образуют полимерные структуры с большинством лигандов, в том числе с низшими алифатическими карбоксилатами. Более того, катионы s- и f-металлов могут насыщать координационную сферу за счет присоединения d-металлосодержащих блоков, что открывает перспективы направленного синтеза гетерометаллических КП, содержащих жесткие структурные блоки в неизменном виде. Хотя данный подход к дизайну КП описан в литературе, сообщения о нем немногочисленные. Таким образом, объектами исследования настоящей работы были выбраны сольваты пропионатов РЗЭ и гетерометаллические КП на основе пропионата (Prop) меди – источника вторичных строительных блоков типа «китайский фонарик», и пропионатов s- и 4f-металлов.

Цель настоящей работы – разработать методики направленного синтеза координационных полимеров путем сочетания распространенных структурных фрагментов на основе пропионатов меди и металлов s- и 4f-блоков, а также выявить способность результирующих координационных полимеров к структурным фазовым переходам. Поставленной цели отвечают взаимосвязанные задачи синтеза и установления состава и структуры вышеуказанных соединений.

Сольваты пропионатов РЗЭ общего состава $\text{LnProp}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{HProp}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}-\text{Nd}, \text{Sm}-\text{Lu}, \text{Y}$; $x=1-3$; $y=0-0,25$) были получены посредством растворения карбонатов соответствующих РЗЭ в избытке HProp. Гетерометаллические пропионаты s-Cu и f-Cu были получены путем сокристаллизации из растворов пропионатов соответствующих металлов. Синтезированные соединения были охарактеризованы методами РФА, ТГА и ИК-спектроскопии; для ряда соединений также был выполнен РСА.

По данным рентгеновской дифракции в системе $\text{LnProp}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{HProp}$ установлено существование кристаллических структур четырех типов, обладающих молекулярным ($\text{Ln}=\text{Sm}-\text{Ho}$), цепочечным ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}$) и слоистым ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Ho}-\text{Lu}, \text{Y}$) строением. Методом РСА решены 17 структур гетерометаллических пропионатов общего состава $\text{M}_x\text{Cu}_y\text{Prop}_z \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot m\text{HProp}$, среди которых обнаружены КП цепочечной, слоистой и каркасной топологии. Методами политермической рентгеновской дифракции для ряда синтезированных соединений было выявлено наличие выраженной структурной подвижности, проявляющейся в фазовых переходах. Последние проявляются как в резком изменении мотива упаковки структурных слоев (в случае гидратов пропионатов РЗЭ слоистого строения), так и в небольших изменениях со сверхструктурным упорядочением, как наблюдалось, в частности, для пропионата димеди-калия.

В рамках работы проведено систематическое исследование состава и кристаллической структуры соединений в системах $\text{LnPrOp}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{HPrOp}$ и $\text{M}_x\text{Cu}_y\text{PrOp}_z \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot m\text{HPrOp}$. Разработана методика синтеза, позволяющая воспроизводимо получать гетерометаллические КП на основе пропионатов металлов различной размерности и топологии. Для ряда соединений выявлено существование структурных фазовых переходов, управляемых тепловым и механохимическим воздействием.

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/profile/mr.kendin/>):

1. Kendin M., Nikiforov A., Svetogorov R., Degtyarenko P., Tsymbarenko D., *A 3D-Coordination Polymer Assembled from Copper Propionate Paddlewheels and Potassium Propionate 1D-Polymeric Rods Possessing a Temperature-Driven Single-Crystal-to-Single-Crystal Phase Transition* // **Crystal Growth & Design**, 2021, 21 (11), p. 6183-6194 doi: 10.1021/acs.cgd.1c00637.
2. Grebenyuk D., Zobel M., Polentarutti M., Ungur L., Kendin M., Zakharov K., Degtyarenko P., Vasiliev A., Tsymbarenko D., *A Family of Lanthanide Hydroxo Carboxylates with 1D Polymeric Topology and Ln_4 Butterfly Core Exhibits Switchable Supramolecular Arrangement* // **Inorganic Chemistry**, 2021, 60 (11), p. 8049-8061 doi: 10.1021/acs.inorgchem.1c00581.
3. Kendin M., Tsymbarenko D., *2D-Coordination Polymers Based on Rare-Earth Propionates of Layered Topology Demonstrate Polytypism and Controllable Single-Crystal-to-Single-Crystal Phase Transitions* // **Crystal Growth & Design**, 2020, 20 (5), p. 3316-3324, doi: 10.1021/acs.cgd.0c00110.
4. Kendin M., Tsymbarenko D., *Synthesis and thermal decomposition of rare earth isovalerates and their solutions with amines as an effective pathway to obtain oxide nanomaterials* // **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 2019, 140, p. 367-375, doi: 10.1016/j.jaap.2019.04.016.
5. Цымбаренко Д.М., Гребенюк Д.И., Кендин М.П., Гашигуллин Р.А., Шевченко А.А., Аносов А.А., Нигаард Р.Р., Мартынова И.А. *Дизайн, строение и реакционная способность карбоксилатов металлов – прекурсоров функциональных материалов* // **XXVIII Международная Чугаевская конференция по Координационной химии**, сборник тезисов. Пос. Ольгинка, Туапсинский район, Краснодарский край, Россия, 3-8 октября 2021, с. 136.
6. Кендин М.П., Никифоров А.В., Цымбаренко Д.М. *Синтез и кристаллическая структура гетерометаллических координационных соединений на основе карбоксилатов меди и металлов s-блока* // **XXVIII Международная Чугаевская конференция по Координационной химии**, сборник тезисов. Пос. Ольгинка, Туапсинский район, Краснодарский край, Россия, 3-8 октября 2021, с. 272.
7. Цымбаренко Д.М., Мартынова И.А., Гребенюк Д.И., Гашигуллин Р.А., Кендин М.П., Николаева А.А., Никифоров А.В., Аносов А.А., Шевченко А.А. *Кристаллохимические подходы к разработке координационных соединений РЗЭ, ЩЗЭ и ЩЭ для создания функциональных материалов* // **X Национальная кристаллохимическая конференция**, сборник тезисов. Пос. Терскол, Приэльбрусье, Кабардино-Балкарская республика, Россия, 5-9 июля 2021, с. 378.
8. Кендин М.П., Цымбаренко Д.М. *Структурные особенности конформационно гибких карбоксилатов РЗЭ – прекурсоров наноматериалов* // **X Национальная кристаллохимическая конференция**, сборник тезисов. Пос. Терскол, Приэльбрусье, Кабардино-Балкарская республика, Россия, 5-9 июля 2021, с. 163.
9. Кендин М.П., Никифоров А.В., Цымбаренко Д.М. *Синтез и кристаллическая структура гетерометаллических координационных соединений на основе пропионатов меди и металлов s- и 4f-блоков* // **Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2021»**. Москва, Россия, 12-23 апреля 2021, с. 393.

10. Кендин М.П., Никифоров А.В., Цымбаренко Д.М. *Трехмерные координационные полимеры на основе пропионатов меди и металлов s-блока: синтез, структура и фазовые переходы* // **XX Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: материалы с функционально активной поверхностью»**, сборник тезисов. д. Красновиново, Можайский район, Московская область, Россия, 2-14 ноября 2021, с. 218-219.
11. Кендин М.П., Цымбаренко Д.М. *Двумерные координационные полимеры на основе моногидратов пропионатов иттрия и тяжелых лантанидов: политипия и контролируемые фазовые переходы* // **XIX Всероссийская конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: материалы для генерации, преобразования и хранения энергии»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 13-15 ноября 2020, с. 193-194.
12. Никифоров А.В., Кендин М.П., Цымбаренко Д.М. *Синтез и кристаллическая структура гетерометаллических координационных полимеров на основе пропионатов меди и металлов s-блока* // **Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2020»**, Москва, Россия, 10-27 ноября 2020, с. 42.
13. Кендин М.П., Цымбаренко Д.М. *Слоистые координационные полимеры на основе пропионатов иттрия и тяжелых лантанидов: политипия и контролируемые фазовые переходы* // **Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2020»**, Москва, Россия, 10-27 ноября 2020, с. 23.
14. Кендин М.П., Цымбаренко Д.М. *Конформационно гибкие карбоксилаты РЗЭ и разнолигандные комплексы на их основе – синтез, строение, свойства, применение в МОСДС* // **XVIII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии. К 150-летию Периодического закона Д.И. Менделеева»**, сборник тезисов. Звенигород, Россия, 22-24 ноября 2019, с. 41-42.
15. Никифоров А.В., Кендин М.П., Цымбаренко Д.М. *Гетерометаллические координационные полимеры на основе пропионатов меди и металлов s-блока* // **XVIII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии. К 150-летию Периодического закона Д.И. Менделеева»**, сборник тезисов. Звенигород, Россия, 22-24 ноября 2019, с. 55-56.
16. Tsymbarenko D.M., Grebenyuk D.I., Kendin M.P., Gashigullin R.A., Martynova I.A. *Self-assembly and supramolecular chemistry of polynuclear rare-earth carboxylates* // **XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry**, book of abstracts in 6 volumes. Saint Petersburg, Russian Federation, September 9-13, 2019, Book 6, p. 250.
17. Grebenyuk D., Tsymbarenko D., Martynova I., Anosov A., Muydinov R., Gashigullin R., Kaul A., Nikolaeva A., Zakirov A., Shevchenko A., Ismagilov K., Nygaard R., Kendin M. *Metal-organic compounds in chemical deposition of thin film materials: design, structure and transformations* // **5th EuChemS Inorganic Chemistry Conference (EICC-5)**, book of abstracts. Moscow, Russian Federation, June 24-28, 2019, p. 51.
18. Кендин М.П. *Конформационно гибкие карбоксилаты РЗЭ и разнолигандные комплексы на их основе – синтез, строение, свойства, применение в МОСДС* // **XXIX Менделеевская школа-конференция молодых ученых**, сборник тезисов. Иваново, Россия, 21-27 апреля 2019, с. 10.
19. Кендин М.П. *Разнолигандные комплексы на основе пропионатов РЗЭ – синтез, строение, свойства* // **Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2019»**. Москва, Россия, 8-12 апреля 2019, с. 404.
20. Кендин М.П., Цымбаренко Д.М. *Конформационно гибкие карбоксилаты РЗЭ и разнолигандные комплексы на их основе – синтез, строение, свойства, применение в МОСДС* // **XVII Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: низкоразмерные функциональные материалы»**, сборник тезисов. Звенигород, Россия, 16-18 ноября 2018, с. 53-54.

21. Tsybarenko D., Martynova I., Kendin M., Gashigullin R., Zakirov A., Ismagilov K., Sharovarov D., Nygaard R. *Design of Compatible Metal-Organic Precursors for Chemical Deposition of Complex Oxide Thin Films // The Russian National Cluster of Conferences on Inorganic Chemistry “InorgChem 2018”*, book of abstracts. Astrakhan, Russian Federation, September 17-21, 2018, p. 277-278.
22. Кендин М.П., Цымбаренко Д.М. *Пропионаты РЗЭ и разнолигандные комплексы на их основе – синтез, строение, свойства // IX Национальная кристаллохимическая конференция*, сборник тезисов. Суздаль, Россия, 4-8 июня 2018, с. 158.
23. Цымбаренко Д.М., Мартынова И.А., Кендин М.П., Аносов А.А., Гашигуллин Р.А., Гребенюк Д.И. *Направленный синтез и особенности структурной химии карбоксилатов и бета-дикетонатов редкоземельных, щелочноземельных и щелочных элементов // IX Национальная кристаллохимическая конференция*, сборник тезисов. Суздаль, Россия, 4-8 июня 2018, с. 94.
24. Кендин М.П. *Изовалераты РЗЭ и разнолигандные комплексы на их основе – прекурсоры для нанесения тонких пленок сложных оксидов // XXVIII Менделеевская школа-конференция молодых ученых*, сборник тезисов. Новосибирск, Россия, 13-18 мая 2018, с. 11.
25. Кендин М.П., Цымбаренко Д.М. *Пропионаты РЗЭ и разнолигандные комплексы на их основе – синтез, строение, свойства // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2018»*. Москва, Россия, 9-13 апреля 2018, с. 25.
26. Кендин М.П., Цымбаренко Д.М. *Пропионаты РЗЭ и разнолигандные комплексы на их основе – синтез, строение, свойства // Всероссийская конференция «IV Российский день редких земель»*, сборник тезисов. Москва, Россия, 15-16 февраля 2018, с. 63-64.
27. Цымбаренко Д.М., Мартынова И.А., Гребенюк Д.И., Аносов А.А., Гашигуллин Р.А., Кендин М.П., Шевченко А.А. *Координационные соединения РЗЭ в химическом осаждении тонких пленок функциональных материалов // Всероссийская конференция «IV Российский день редких земель»*, сборник тезисов. Москва, Россия, 15-16 февраля 2018, с. 26-27.
28. Кендин М.П., Цымбаренко Д.М. *Изовалераты РЗЭ и разнолигандные комплексы на их основе – прекурсоры для нанесения тонких пленок сложных оксидов // XVI Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: от фундаментальных исследований к современным технологиям»*, сборник тезисов. Звенигород, Россия, 17-19 ноября 2017, с. 65-66.
29. Tsybarenko D., Kendin M. *Rare earth isovalerates and their mixed-ligands complexes with amines as precursors for chemical deposition of mixed-oxide thin films // 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry and 4th Young Conference School “Physicochemical Methods in the Chemistry of Coordination Compounds”*, book of abstracts. Nizhny Novgorod, Russian Federation, October 2-6, 2017, p. P65.
30. Tsybarenko D., Martynova I., Ryzhkov N., Grebenyuk D., Anosov A., Gashigullin R., Shegolev V., Loskutova S., Kendin M., Kuzmina N. *Mixed-ligand complexes of alkaline, alkaline earth and rare earth elements in chemical deposition of inorganic functional thin films // 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry and 4th Young Conference School “Physicochemical Methods in the Chemistry of Coordination Compounds”*, book of abstracts. Nizhny Novgorod, Russian Federation, October 2-6, 2017, p. O26.

Coordination polymers based on s-, d- and f-metal propionates: tailored synthesis, crystal structure and phase transitions

Kendin M.P.

Supervisor: Ph.D., Senior Researcher Tsybarenko D.M.

The design of coordination polymers (CPs) is a rapidly developing area of coordination chemistry. In recent years, the concept of secondary building units has been greatly developed in the design of CPs, which implies the generation of oligonuclear metal-containing structural units and their binding by linker ligands into an extended structure. On the other hand, cations of s- and f-elements, characterized by high CNs, spontaneously form polymeric structures with most ligands, including those with lower aliphatic carboxylates. Moreover, s- and f-metal cations can saturate their coordination sphere through the addition of d-metal-containing blocks that opens up the pathway for the directed synthesis of heterometallic CPs containing unchanged secondary building units. Although this approach to the design of CPs has been described in the literature, there are few reports of it. Thus, solvates of rare earth propionates and heterometallic CPs based on copper propionate (Prop), a source of secondary building units of the “paddlewheel” type, and s- and 4f-metal propionates were chosen as the objects of study in this work.

The purpose of this work is to develop methods for the targeted synthesis of coordination polymers by combining common structural fragments based on copper propionates and metals of s- and 4f-blocks, as well as to reveal the ability of the resulting coordination polymers to undergo structural phase transitions. The purpose is met by the interrelated tasks of the synthesis and determination of the composition and structure of the aforementioned compounds.

Solvates of rare earth propionates of the general composition $\text{LnProp}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{HProp}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}-\text{Nd}, \text{Sm}-\text{Lu}, \text{Y}$; $x=1-3$; $y=0-0.25$) were obtained via dissolution of the corresponding rare earth carbonates in excess HProp. Heterometallic s-Cu and f-Cu propionates were obtained by co-crystallization from solutions of the corresponding metal propionates. The synthesized compounds were characterized by PXRD, TGA, and IR spectroscopy methods. Single-crystal XRD analysis was also performed for a number of compounds.

According to XRD data for the $\text{LnProp}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{HProp}$ system, the existence of four structural types has been established. Those exhibit molecular ($\text{Ln}=\text{Sm}-\text{Ho}$), chained ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}$) and layered ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Ho}-\text{Lu}, \text{Y}$) structural motifs. 17 structures of heterometallic propionates of the general composition $\text{M}_x\text{Cu}_y\text{Prop}_z \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot m\text{HProp}$ have been solved via single-crystal XRD analysis; CPs of chained, layered, and framework topologies were found among those. For a number of synthesized compounds, polythermal XRD experiments revealed the presence of pronounced structural mobility, which manifests itself in phase transitions. The latter manifest themselves either in a sharp change in the packing motif of structural layers (in the case of layered rare earth propionate hydrates) or in small changes with superstructural ordering, as was observed, in particular, for dicopper potassium propionate.

In the present work, the composition and crystal structures in the $\text{LnProp}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{HProp}$ and $\text{M}_x\text{Cu}_y\text{Prop}_z \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot m\text{HProp}$ systems has been systematically studied. A synthetic technique has been developed for reproducible preparation of heterometallic CPs based on metal propionates of various dimensions and topologies. For a number of compounds, the existence of structural phase transitions controlled by thermal and mechanochemical effects has been revealed.

Синтез порошковых систем Al_2O_3 и ZrO_2 с различной структурированностью и исследование их адсорбционной и каталитической активности

Вахрушев Н.Е.

Руководители: к.х.н., в.н.с. Подзорова Л. И.; к.х.н., с.н.с. Фионов А. В.

В современном мире основными экологическими проблемами являются очистка сточных вод и удаление парниковых газов. Перспективными для решения данных задач остаются адсорбенты и катализаторы на основе гидроксидов и оксидов циркония и алюминия высокой дисперсности. В настоящий момент в большинстве работ не уделяется большое внимание варьированию условий синтеза сорбентов, авторы лишь констатируют шаги, при этом золь-гель метод (ЗГС) реже встречается в публикациях.

Цель работы - определить влияние состава, температуры золь-гель синтеза и метода обработки гидрогеля на структурированность и адсорбционные характеристики порошковых систем $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ (AZ), а также определить влияние состава AZ подложек Ni катализаторов на активность в реакции углекислотной конверсии метана (УКМ).

Гидролизным золь-гель методом были получены порошки: Al_2O_3 ; ZrO_2 ; $n\text{Al}_2\text{O}_3 - (1-n)\text{ZrO}_2$ (AZ); $n\text{Al}_2\text{O}_3 - (1-n)[\text{ZrO}_2 - \text{Yb}_2\text{O}_3]$ (AZYb) где $n=0,35$ и $0,65$ при $t_{\text{ЗГС}} = 25^\circ\text{C}$ с высушиванием гидрогелей при $T = 180^\circ\text{C}$ и последующим прокаливанием (500°C). Для систем 35AZYb и 65AZYb варьировалась температура синтеза ($10, 25, 60^\circ\text{C}$), а высушивание гидрогелей проводилась как в тепловых, так и в СВЧ условиях. На AZ порошки (500°C) наносилась ионная форма никеля ($5\%_{\text{вес}}\text{Ni}$) с последующей термообработкой при $T = 750^\circ\text{C}$ в смеси $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$.

Адсорбция анионов (метиленового оранжевого и дихромата калия) на AZ ксерогелях повышается с увеличением содержания ZrO_2 , в то время как значение адсорбции на порошке 35AZ (500°C) превышает значение для ZrO_2 (500°C) вследствие ингибирования вторым компонентом перехода от аморфного к кристаллическому состоянию. Введение в AZ матрицу Yb^{+3} и использование СВЧ обработки положительно влияют на адсорбцию. Варьирование температуры синтеза в интервале $10-60^\circ\text{C}$ и замена традиционной тепловой сушки на СВЧ сушку гидрогелей оказывает существенное влияние на структурные, морфологические и размерные характеристики AZYb ксерогелей и порошков. Для AZYb ксерогелей, полученных при разных $t_{\text{ЗГС}}$, адсорбция зависит от их гидратированности, характерно явление автодеформации, а для AZYb (500°C) порошков наблюдаются корреляции с агломерированностью и типом пор. Порошки моно-, би-, и тройных систем AZYb с нанесенным никелем ($5\%_{\text{вес}}\text{Ni}$) были впервые протестированы как катализаторы реакции УКМ. Причем, после нанесения соли никеля образцы выдерживались в реакционной смеси, формируя активные центры в присутствии продуктов реакции CO и H_2 .

Таким образом, для удаления ионов – поллютантов целесообразно использовать систему 35AZYb: ксерогели с $t_{\text{ЗГС}} = 60^\circ\text{C}$ и порошки ($T = 500^\circ\text{C}$) с $t_{\text{ЗГС}} = 10^\circ\text{C}$, а также СВЧ сушку гидрогеля. Образец $5\%_{\text{Ni}}/65\text{AZYb}$ показал более высокую активность в реакции УКМ, был активен при более низкой температуре, относительно катализаторов с моно и бикомпонентными подложками. Целесообразно продолжение этих исследований.

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/profile/vakhrushev/n/>):

1. Вахрушев Н.Е., Михаленко И.И., Ильичёва А.А., Коновалов А.А. *Влияние СВЧ обработки на адсорбционную способность порошков оксидов AlZr(Yb) // Журнал физико-химии поверхности и защита материалов* (в печати).
2. Вахрушев Н.Е., Михаленко И.И. *Сорбция ионов никеля, кобальта, меди из водной среды алюмоциркониевым композитом // Материалы VI Всероссийской научно-*

- практической конференции с международным участием «Актуальные проблемы химии, биотехнологии и сферы услуг», сборник статей, Иркутск, Россия, 28 – 30 апреля 2022.
3. Скапишев Н.А., Вахрушев Н.Е., Михаленко И.И. *Адсорбция бихромат-ионов на оксидах Al-Zr(Yb) с СВЧ обработкой перед прокаливанием* // **Международная научно-практическая конференция им. Д. И. Менделеева, посвященная 90-летию профессора Р. З. Магарила**, сборник статей, Тюмень, Россия, 25-27 ноября 2021.
 4. Подзорова Л.И., Михаленко И.И., Вахрушев Н.Е., Ильичёва А.А. *Влияние соотношения компонентов в наноразмерной порошковой системе ZrO₂—Al₂O₃ на адсорбцию тестовых красителей* // **Международная научно-практическая конференция «Перспективные технологии и материалы»**, сборник статей, Севастополь, Россия, 7-10 октября 2021, с. 67 – 70.
 5. Вахрушев Н.Е., Пишулина А.Е., Михаленко И.И., Ильичёва А.А., Подзорова Л.И., Коновалов А.А. *Влияние температуры золь-гель синтеза на адсорбционные свойства ZrO₂(Yb₂O₃) – Al₂O₃ с ПВП* // **V Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов»**, сборник статей, 30.06 – 2.07.2021, Иваново, Россия, с. 41-44.
 6. Кравцова И.О., Янбекова А.К., Вахрушев Н.Е., Михаленко И.И. *Удаление из водной среды модельных поллютантов с использованием алюмоциркониевых сорбентов* // **IV Всероссийская национальная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодёжь и наука: Актуальные проблемы фундаментальных и прикладных исследований»**, сборник статей, Комсомольск-на-Амуре, Россия, 12–16 апреля 2021, т.1. с. 81-83.
 7. Вахрушев Н.Е., Михаленко И.И. *Адсорбция нитрофенола и красителей с УФ стимуляцией на гибридном сорбенте оксид циркония – углерод* // **Материалы IV Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Актуальные проблемы химии, биотехнологии и сферы услуг»**, сборник статей, Иркутск, Россия, 15–17 апреля 2020, с. 13-16.
 8. Пишулина А.Е. Вахрушев Н.Е. *Влияние структурированности ксерогелей [ZrYb]O₂ – Al₂O₃ на адсорбционную активность* // **XXIX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2022"**, сборник тезисов, Москва, Россия, 11-22 апреля 2022.
 9. Вахрушев Н.Е. *Порошковая система Al₂O₃ – [Yb-TZP] как наноадсорбент для очистки воды* // **VIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов" (с международным участием)**, сборник тезисов, Москва, Россия, 30.11 – 3.12.2021.
 10. Вахрушев Н.Е., Михаленко И.И., Ильичёва А.А., Подзорова Л.И. *Влияние СВЧ обработки на адсорбционную способность порошков оксидов AlZr(Yb) с полимером* // **Всероссийская конференция с международным участием «Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов»**, сборник тезисов, Москва, Россия, 18-22 октября 2021, с. 254 – 257.
 11. Вахрушев Н.Е. *Характеристики высокодисперсных ксерогелей ZrO₂(Yb₂O₃) – Al₂O₃ с ПВП* // **XXVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2021"**, сборник тезисов, Москва, Россия, 12-23 апреля 2021.
 12. Вахрушев Н.Е., Кутузова В.Е., Купреенко С.Ю. *Получение высокодисперсных порошковых систем ZrO₂ – Al₂O₃ для сорбции тяжелых металлов* // **XI конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, сборник тезисов, Москва, Россия, 6-9 апреля 2021, с. 201.
 13. Vakhrushev N.E., Murga Z.V., Mikhailenko I.I. *Syngas production by CO₂ reforming of CH₄ over Ni-containing xerogel Al₂O₃-ZrO₂(Yb₂O₃) with polyvinylpyrrolidone* // **XVIII Россий-**

- ская конференция (с международным участием) «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов», сборник тезисов, Нальчик, Россия, 21–25 сентября 2020, с. 178-181.
14. Вахрушев Н.Е., Михаленко И.И., Кутузова В. Е., Подзорова Л.И. *Алюмо-циркониевые ксерогели с иттербием и полимерами как сорбенты ионов меди, никеля и кобальта // VI Междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», сборник тезисов, Москва, Россия, 23–27 ноября 2020, с. 877-879.*
 15. Вахрушев Н.Е., Джессу С.Л.-И, Михаленко И.И. *Адсорбция красителей на композитном сорбенте $ZrO_2 - AУ$ // Всероссийский интернет-симпозиум с международным участием «Физико-химические проблемы адсорбции в нанопористых материалах», сборник тезисов, Москва, Россия, 14-18 октября 2019, с. 142-143.*

The synthesis of the Al_2O_3 and ZrO_2 powder systems with different structuring and the study of their adsorption and catalytic activity

Vakhrushev N.E.

Supervisors: Ph.D., Principal Research Scientist Podzorova L.I.; Ph.D., Senior Research Scientist Fionov A.V.

Wastewater treatment and the removal of greenhouse gases are major environmental issues in today's world. Adsorbents and catalysts based on zirconium and aluminum hydroxides and oxides of high dispersion remain promising for solving these problems. Now, most papers do not pay much attention to varying the conditions of synthesis of sorbents, the authors only state the steps, with the sol-gel method (SGC) being less common in publications.

The aim of this work was to determine the effect of sol-gel composition, sol-gel synthesis temperature and hydrogel processing method on the structuring and adsorption characteristics of $Al_2O_3 - ZrO_2$ (AZ) powder systems, as well as to determine the effect of AZ substrate Ni catalyst composition on the activity in the Dry Reforming of Methane (DRM) reaction.

Powders were obtained by hydrolysis sol-gel method: Al_2O_3 ; ZrO_2 ; $nAl_2O_3 - (1-n)ZrO_2$ (AZ); $nAl_2O_3 - (1-n)[ZrO_2 - Yb_2O_3]$ (AZYb) where $n=0.35$ and 0.65 at $t_{SGS} = 25^\circ C$ with drying of hydrogels at $T = 180^\circ C$ and the following calcination ($500^\circ C$). For the 35AZYb and 65AZYb systems, the synthesis temperature was varied ($10, 25, 60^\circ C$) and the hydrogels were dried under both thermal and microwave conditions. An ionic form of nickel ($5\%_wNi$) was applied to AZ powders ($500^\circ C$) followed by a heat treatment at $T = 750^\circ C$ in $CH_4 + CO_2$ mixture.

The adsorption of anions (methylene orange and potassium dichromate) on AZ xerogels increases with increasing ZrO_2 content, while the adsorption value on 35AZ powder ($500^\circ C$) exceeds that for ZrO_2 ($500^\circ C$) due to inhibition of the transition from amorphous to crystalline state by the second component. The introduction of Yb^{+3} into the AZ matrix and the use of microwave treatment have a positive effect on adsorption. Varying the synthesis temperature in the range of $10-60^\circ C$ and replacing conventional thermal drying with microwave drying of hydrogels has a significant impact on the structural, morphological, and dimensional characteristics of AZYb xerogels and powders. For AZYb xerogels obtained at different t_{CGS} , adsorption depends on their hydration, the phenomenon of auto-deformation is characteristic, and for AZYb ($500^\circ C$) powders correlations with agglomerability and pore type are observed. Powders of mono-, bi-, and ternary AZYb systems with nickel ($5\%_wNi$) were first tested as catalysts for the reaction of DRM. After nickel salt application the samples were kept in the reaction mixture forming active centres in the presence of reaction products CO and H_2 .

Thus, to remove pollutant ions it is reasonable to use 35AZYb system: xerogels with $t_{SGS} = 60^\circ C$ and powders ($T = 500^\circ C$) with $t_{SGS} = 10^\circ C$ as well as microwave dried hydrogels. The

5%Ni/65AZrYb sample showed higher activity in the DRM reaction, was active at lower temperature, relative to catalysts with mono and bicomponent substrates. It is reasonable to continue these studies.

Редокс-активные координационные соединения меди с производными пирокатехина для биомедицинского применения

Абрамович М.С.

Руководители: д.х.н., проф. Белоглазкина Е.К.; м.н.с. Барская Е.С.

Одной из ведущих причин смертности в мире являются онкологические заболевания. Используемые в настоящее время химиотерапевтические препараты на основе соединений платины, такие как цисплатин и оксалиплатин, имеют ряд серьезных побочных эффектов. Поэтому актуальной задачей является поиск новых противораковых препаратов.

Альтернативой соединений платины могут быть комплексы меди, ввиду их высокой цитотоксичности, сопряженной с их накоплением в раковых клетках. Основным механизмом токсичности меди является генерация активных форм кислорода (АФК). Координация редокс-активных лигандов, например, производных пирокатехина, в теории должно повысить генерацию АФК.

Целью данной работы стал синтез координационных соединений меди, способных к генерации активных форм кислорода, с лигандами на основе пирокатехина, и изучение их цитотоксичности. В качестве объектов исследования были выбраны координационные соединения меди с лигандами, содержащими в своей структуре редокс-активный фрагмент пирокатехина и фрагмент 2-пиридинилбензотиазола, который обеспечивает стабильность комплекса.

В качестве лигандов для комплексов меди были предложены соединения 4 структурных типов. Для синтеза целевых соединений была получена библиотека замещенных бензотиазолов, содержащих NH₂-, N₃-, COOH-группы и тройную связь, а также ряд карбоновых кислот и алкинов с фрагментом пирокатехина. Сшивка структурных фрагментов проводилась с помощью карбодиимидного синтеза или click-реакции. Очистка полученных целевых лигандов проводилась с помощью препаративного хроматографа; состав и строение соединений доказаны по совокупности методов МСВР, ¹H и ¹³C ЯМР спектроскопии. Далее лиганды вводились в реакцию комплексообразования с хлоридом меди(II) в основной среде. Координация лиганда была доказана с помощью электрохимических исследований, электронных спектров и метода PDF. Полученные координационные соединения проявили способность генерировать АФК и цитотоксичность по отношению к раковым клеткам клеточной линии MCF-7.

Таким образом, в результате проведенной работы был синтезирован ряд новых лигандов производных пирокатехина и комплексов меди с ними. Синтезированные координационные соединения показали эффективность против раковых клеток, в частности на клеточной линии MCF-7.

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/profile/AbramovichMS/>):

1. Salimova I.O., Berezina A.V., Barskaya E.S., Abramovich M.S., Lyssenko K.A., Zyk N.V., Beloglazkina E.K., *Synthesis of Terpyridine-Pyridylbenzothiazole Linked Ditopic Ligands and Their Copper(II) Complexes // Polyhedron*, 2020, 179 (114403), p. 1-9.
2. Barskaya E.S., Abramovich M.S., Moiseeva A.A., Chorbu A.A., Polyakova M.P., Rzhetsky A.V., Grigoriev G.P., Berezina A.V., Zyk N.V., Beloglazkina E.K., *Adsorption of 2-(pyridine-2-yl)benzothiazoles with terminal thioacetate groups on the gold surface and*

- their complexation with copper(II) chloride // Russian Chemical Bulletin, 2022, 71 (2), p. 260-266.*
3. Chorbu A.A., Barskaya E.S., Moiseeva A.A., Guk D.A., Krasnovskaya O.O., Lyssenko K.A., Rzhetsky A.V., Abramovich M.S., Polyakova M.P., Berezina A.V., Zyk N.V., Beloglazkina E.K., *Ditopic pyridyl-benzothiazole-pyridylmethylene-2-thiohydantoin conjugates: synthesis and study in complexation with CuCl₂ // Polyhedron, 2022, 115838.*
 4. Барская Е.С., Чорбу А.А., Моисеева А.А., Абрамович М.С., Ржеутский А.В., Полякова М.П., Григорьев Г.П., Березина А.В., Зык Н.В., Белоглазкина Е.К., *Влияние структуры лигандов ряда 2-пиридил-бензотиазолов на структуру их медьсодержащих координационных соединений // Кост-2021. Всероссийский конгресс по химии гетероциклических соединений, сборник тезисов, г. Сочи, Россия, 12-16 октября 2021, с. 169.*
 5. Чорбу А.А., Барская Е.С., Ржеутский А.В., Полякова М.П., Абрамович М.С., Моисеева А.А., Григорьев Г.П., Березина А.В., Зык Н.В., Белоглазкина Е.К., *Новые дитопные органические лиганды с пиридилметиленимидазолоновыми и гетарилазольными фрагментами: синтез и исследование в реакциях комплексообразования // WSOC 2021. Марковниковские чтения. Органическая химия: от Марковникова до наших дней, сборник тезисов, г. Сочи, Россия, 8-11 октября 2021, с. 145.*
 6. Чорбу А.А., Абрамович М.С., Ржеутский А.В., Полякова М.П., Березина А.В., Барская Е.С., *Бис-пиридилсодержащие бензотиазол-2-тио-имидазолы // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «ЛОМОНОСОВ-2021», МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия, 12-13 апреля 2021, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2021.*
 7. Чорбу А.А., Ржеутский А.В., Абрамович М.С., Барская Е.С., Мадатли Н.М., Березина А.В., Зык Н.В., Белоглазкина Е.К., *Новые координационные соединения меди с пиридилбензотиазольными и тиогидантоиновыми лигандами: получение и исследование структуры // Актуальные вопросы органической химии и биотехнологии, сборник тезисов, г. Екатеринбург, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Россия, 18-21 ноября 2020, с. 455.*
 8. Абрамович М.С., Мадатли Н.М., Барская Е.С., Березина А.В., *Синтез новых ауروفильных лигандов с потенциальной противораковой активностью на основе 2-(2-пиридил)бензотиазола // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «ЛОМОНОСОВ-2020», МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия, 10-27 ноября 2020, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2020.*

Redox-active copper coordination compounds with catechol derivatives for biomedical applications

Abramovich M.S.

Supervisors: Ph.D., Professor Beloglazkina E.K.; Junior Researcher Barskaya E.S.

Cancer is one of the leading causes of death in the world. Currently used platinum-based chemotherapy drugs, such as cisplatin and oxaliplatin, have a number of serious side effects. Therefore, the search for new anticancer drugs is an urgent task.

Copper complexes can be an alternative to platinum compounds due to their high cytotoxicity associated with their accumulation in cancer cells. The main mechanism of copper toxicity is the generation of reactive oxygen species (ROS). The coordination of redox-active ligands, for example, catechol derivatives, in theory should increase the generation of ROS.

The aim of this work was the synthesis of copper coordination compounds capable of generating reactive oxygen species with catechol-based ligands and the study of their cytotoxicity. The

objects of study were copper coordination compounds with ligands containing in their structure a redox-active fragment of catechol and a fragment of 2-pyridinylbenzothiazole, which ensures the stability of the complex.

Compounds of 4 structural types have been proposed as ligands for copper complexes. For the synthesis of target compounds, a library of substituted benzothiasoles containing NH₂-, N₃-, COOH-groups and a triple bond, as well as a number of carboxylic acids and alkynes with a catechol fragment, was obtained. Crosslinking of structural fragments was carried out using carbodiimide synthesis or click-reaction. Purification of the resulting target ligands was carried out using a preparative chromatograph; the composition and structure of the compounds were proved by a combination of HRMS, ¹H and ¹³C NMR spectroscopy. Next, the ligands were introduced into the reaction of complex formation with copper(II) chloride in the basic medium. Ligand coordination has been proven using electrochemical studies, electronic spectra and the PDF method. The resulting coordination compounds showed the ability to generate ROS and cytotoxicity against cancer cells of the MCF-7 cell line.

Thus, as a result of the work performed, a number of new ligands of catechol derivatives and copper complexes with them were synthesized. Synthesized coordination compounds have shown efficacy against cancer cells, in particular on the MCF-7 cell line.

Изучение анионных замещений в люминофорах на основе ванадата кальция

Клименко М.М.

Руководители: к.х.н., доц. Дейнеко Д.В., к.х.н., техник 1 кат. Титков В.В.

Соединения на основе ванадата кальция со структурой витлокита представляют большой интерес для исследователей, поскольку они являются яркими представителями multifunctional веществ, сочетающих люминесцентные, сегнето- и антисегнето-электрические, нелинейно-оптические и другие свойства. Многообразие свойств данного класса соединений обусловлено особенностями ромбоэдрической структуры витлокита, содержащей пять кристаллографических позиций Ca²⁺ (M1-M5, позиция M6 всегда вакантна), которые допускают как изовалентные, так и гетеровалентные катионные замещения на различные элементы, включая ионы ряда лантанидов, а также анионные замещения тетраэдрическими группами.

Целью данной работы являлось изучение анионных замещений в соединениях на основе ванадата кальция. Для этого были поставлены следующие задачи: а) синтез серий твердых растворов ванадатов-фосфатов кальция и РЗЭ, б) подтверждение состава и строения полученных соединений, в) установление взаимосвязи химического состава и люминесцентных свойств.

Серии соединений состава Ca₉La(VO₄)_{7-7x}(PO₄)_{7x}:Eu³⁺, Ca₉Sm(VO₄)_{7-7x}(PO₄)_{7x} и Ca₉Er(VO₄)_{7-7x}(PO₄)_{7x} (x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1) были получены последовательным четырехстадийным твердофазным синтезом. Характеризацию образцов осуществляли с помощью рентгенофазового анализа, ИК и КР спектроскопии, спектроскопии диффузного отражения, сканирующей электронной микроскопии.

Методом рентгеновской дифракции была подтверждена однофазность полученных соединений, рассчитаны параметры ячейки. Показана линейная зависимость параметров ячейки от состава образцов. Присутствие ванадата и фосфата в структуре твердых растворов было доказано методами спектроскопии комбинационного рассеяния и ИК спектроскопии. Морфология частиц полученных соединений была исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии. По данным спектроскопии диффузного отражения методом Таука рассчитаны ширины запрещенной зоны образцов.

Исследованы люминесцентные свойства полученных соединений. Введение замещающего аниона позволяет изменить локальную симметрию центра эмиссии и улучшить люминесцентные свойства соединений. Наилучший результат в соответствующих сериях показали образцы $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_{4.2}(\text{VO}_4)_{2.8}:\text{Eu}^{3+}$ и $\text{Ca}_9\text{Sm}(\text{PO}_4)_{5.6}(\text{VO}_4)_{1.4}$. В серии $\text{Ca}_9\text{Er}(\text{PO}_4)_{7-7x}(\text{VO}_4)_{7x}$ замещение аниона в структуре позволяет создать люминофоры, чувствительные к возбуждению как в видимом, так и в ИК-диапазоне.

Публикации студентки (<https://istina.msu.ru/profile/KlimenkoMM/>):

1. Karpushkin E., Kharochkina E., Klimenko M., Gallyamov M., Sergeyev V. *Synthesis of carbon quantum dots in a Nafion matrix: precursor effect on the ion transport properties* // **Mendelev Communications**, 2018, Vol. 28, № 3, p. 251-253, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mencom.2018.05.007>
2. Karpushkin E., Gvozdik N., Klimenko M., Filippov S.K., Angelov B., Bessonov I., and Sergeyev V. *Structure and flow behavior of dilute dispersions of carbon nanotubes in polyacrylonitrile–dimethylsulfoxide solution* // **Colloid and Polymer Science**, 2016, DOI: [10.1007/s00396-016-3878-7](https://doi.org/10.1007/s00396-016-3878-7)
3. Karpushkin E., Lapshina M., Sergeyev V. *Shear-induced structure evolution of carbon nanotubes dispersions in polyacrylonitrile–dimethylsulfoxide solution* // **AIP Conference Proceedings**, 2015, Vol. 1662. P. 040004–1–040004–9, DOI: [10.1063/1.4918892](https://doi.org/10.1063/1.4918892)
4. Клименко М.М. Структура и механика дисперсий углеродных нанотрубок в растворе полиакрилонитрила // **Материалы Международного молодёжного научного форума «Ломоносов-2016»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 11–15 апреля 2016. http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_11_8603.htm
5. Karpushkin E., Lapshina M., Sergeyev V. *Dynamic rheological properties of carbon nanotubes dispersed in polymer solution* // **A Special Rheology Symposium in honor of Prof. Roger. I. Tanner, book of abstracts**, Samos, Greece, June 29–July 2, 2015, P.16. <http://istina.msu.ru/media/conferences/conferencepresentation/69b/927/10343569/Sm.pdf>
6. Лапшина М.М., Карпушкин Е.А., Сергеев В.Г. Особенности реологического поведения систем ПАН-УНТ-ДМСО, связанные со структурообразованием в сдвиговом поле // **IV конференция молодых ученых "Реология и физико-химическая механика гетерофазных систем"**, Москва, 22–24 июня 2015, С. 39–40. [http://www.ips.ac.ru/rheo/Archive/4_RHS2015\(Moscow\).pdf](http://www.ips.ac.ru/rheo/Archive/4_RHS2015(Moscow).pdf)
7. Лапшина М.М. Особенности реологического поведения систем ПАН-УНТ-ДМСО // **XXV Менделеевская конференция молодых ученых: сборник тезисов (19–25 апреля 2015 г., Томск)** М.: Изд. «Национальное образование», 2015, С. 123. http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/TEISIS-pdf.pdf
8. Karpushkin E., Lapshina M. *Rheokinetics of gelation in the systems based on polyacrylonitrile solution in dimethylsulfoxide* // **10th Annual European Rheology Conference**, Nantes, France, April 14–17, 2015. <http://www.rheology.org/AERC2015/ViewPaper.aspx?ID=391>
9. Lapshina M. Karpushkin E., *Shear-induced peculiarities of rheological behavior of carbon nanotubes dispersion in polyacrylonitrile – dimethylsulfoxide solutions* // **10th Annual European Rheology Conference**, Nantes, France, April 14–17, 2015. <http://www.rheology.org/AERC2015/ViewPaper.aspx?ID=392>
10. Лапшина М.М. Реология растворов полиакрилонитрила, наполненных углеродными нанотрубками // **Материалы Международного молодёжного научного форума «Ломоносов-2015»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 13–17 апреля 2015 года. http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_32_7110.htm

Study of anionic substitutions in calcium vanadate-based phosphors

Klimenko M.M.

Supervisors: Ph.D., Associate Professor Deyneko D.V.; Ph.D., 1st category technician Titkov V.V.

Compounds based on calcium vanadate with the whitlockite structure are of great interest, since they are prominent representatives of multifunctional substances that combine luminescent, ferroelectric and antiferroelectric, nonlinear optical, and other properties. The variety of properties of this class of compounds is due to the peculiarities of the whitlockite rhombohedral structure, which contains five Ca^{2+} crystallographic positions (M1-M5, the M6 position is always vacant), which allow both isovalent and heterovalent cationic substitutions by various metals, including ions of the lanthanide series, as well as anionic substitutions by tetrahedral groups.

The aim of this work was to study anionic substitutions in calcium vanadate-based compounds. To do this, it was necessary to perform the following tasks: a) synthesize a series of solid solutions of calcium vanadate-phosphates and REE, b) confirm the composition and structure of the obtained compounds, c) establish the relationship between the chemical composition and luminescent properties.

Series of compounds with the composition $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_{7-7x}(\text{PO}_4)_{7x}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Ca}_9\text{Sm}(\text{VO}_4)_{7-7x}(\text{PO}_4)_{7x}$ and $\text{Ca}_9\text{Er}(\text{VO}_4)_{7-7x}(\text{PO}_4)_{7x}$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) were obtained by a consistent four-stage solid-phase synthesis. Samples were characterized using X-ray phase analysis, IR and Raman spectroscopy, diffuse reflectance spectroscopy, and scanning electron microscopy.

The method of X-ray diffraction confirmed the single-phase nature of the obtained compounds. A linear dependence of the cell parameters on the composition of the samples is shown. The presence of vanadate and phosphate in the structure of solid solutions was proved by Raman spectroscopy and IR spectroscopy. The particle morphology of the obtained compounds was studied using scanning electron microscopy. From the data of diffuse reflectance spectroscopy by the Tauk method, the band gaps of the samples were calculated.

The luminescent properties of the obtained compounds were studied. The substitution of an anion makes it possible to change the local symmetry of the emission center and improve the luminescent properties of the compounds. The best results in the corresponding series were shown by $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_{4.2}(\text{VO}_4)_{2.8}:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{Ca}_9\text{Sm}(\text{PO}_4)_{5.6}(\text{VO}_4)_{1.4}$ samples. In the $\text{Ca}_9\text{Er}(\text{PO}_4)_{7-7x}(\text{VO}_4)_{7x}$ series, anionic substitution in the structure makes it possible to create phosphors sensitive to excitation in both the visible and IR ranges.

Первапорация органических растворителей через мембраны на основе оксида графена

Гиршевич С.М.

Руководитель: к.х.н., с.н.с. Петухов Д.И.

Нобелевская премия по физике в 2010 году за открытие графена и последующие эксперименты с двумерной формой sp^2 углерода положили начало росту фундаментальных исследований, а затем и практических применений двумерных материалов. Использование 2D - материалов для проведения процессов разделения берет свое начало из новаторской работы Наира, в которой было показано, что материалы на основе ГО могут превосходно пропускать воду, будучи при этом полностью непроницаемыми для других веществ, в том числе для газов. Интересным приложением, в котором могут быть использованы мембраны на основе оксида графена, может стать осушение органических растворителей (таких как диметилформа-

мид, диметилсульфоксид, тетрагидрофуран) путём их вакуумной первапорации через мембраны ГО. Если варьированием структуры мембраны и условий эксперимента удастся добиться достаточно высокой кинетики и селективности подобного метода, это можно будет в дальнейшем использовать для лабораторной и даже промышленной очистки гигроскопичных органических растворителей от примесей воды, что очень важно в самых разнообразных разделах химии.

Поэтому целью данной работы является синтез мембранных материалов на основе ГО, характеристика их структуры, выяснение её зависимостей от температуры и взаимодействий с различными органическими растворителями.

Для достижения этой цели синтезировали мембраны на основе ГО и анодного оксида алюминия (ААО). Полученные мембраны были характеризованы при помощи просвечивающей электронной микроскопии и рамановской спектроскопии. Провели эксперименты по первапорации через эти мембраны водных растворов ДМФА, для чего отдельно разработали методики анализа содержания воды в дмфа методами оптической спектроскопии и газовой хроматографии. На ЕСРФ (Европейском синхротроне) методами рентгеновской дифракции изучили *in situ* процессы первапорации водных растворов органических растворителей через синтезированные мембраны.

Результаты работы на ЕСРФ дали возможность получить зависимости межплоскостного расстояния в мембранах ГО при взаимодействии с водой и ДМФА в зависимости от температуры, а также в процессе вакуумной первапорации.

В результате был успешно произведен синтез мембран на основе ГО и ААО, структура полученных мембран, а также процессы первапорации через них были успешно исследована в том числе *in situ* и позволило установить температурные зависимости структуры мембран в ходе первапорации.

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/profile/s.m.gir@yandex.ru/>):

1. Гиршевич С.М. *Катализаторы окисления углеводородов Pd/CeO_{2-x} для термаккалатических сенсоров* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2017»** 10-14 апреля 2017 г. Москва [Электронный ресурс] https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_35_10317.htm
2. Гиршевич С.М. *Термокаталитические системы с Pd и Pt на основе CeO₂, Co₃O₄ и Fe₂O₃* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018»** 9-13 апреля 2018 г. Москва [Электронный ресурс] https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_38_13314.htm
3. Гиршевич С.М., Колесник И.В., Напольский К.С. *Оксиды металлов с переменной степенью окисления как носители катализаторов для термокаталитических сенсоров* // **Тезисы докладов «VIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии»** 10-13 апреля 2018 http://www.igic.ras.ru/docs/council_young_scientists/tezisi_viii_koferentcii_2018_g..pdf
4. Гиршевич С.М. *Изучение проницаемости мембран в режиме капиллярной конденсации в порах мембран анодного оксида алюминия* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2019»** 8 - 12 апреля 2019 г. https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2019/data/section_37_16386.htm

Pervaporation of organic solvents through graphene oxide-based membranes

Girshevich S.M.

Supervisor: Ph.D., Senior Research Scientist Petukhov D.I.

The Nobel Prize in Physics in 2010 for the discovery of graphene and subsequent experiments with the two-dimensional sp² form of carbon started the growth of basic research and later practical applications of two-dimensional materials. The use of 2D materials for separation processes stems from Nair's pioneering work, which showed that GO-based materials can be excellently permeable to water while being completely impervious to other substances, including gases. An interesting application in which graphene oxide-based membranes can be used is the dehydration of organic solvents (such as dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, tetrahydrofuran) by their vacuum pervaporation through GO membranes. If, by varying the membrane structure and experimental conditions, it is possible to achieve a sufficiently high kinetics and selectivity of this method, this can be further used for laboratory and even industrial purification of hygroscopic organic solvents from water impurities, which is very important in a wide variety of branches of chemistry.

Therefore, the purpose of this work is the synthesis of membrane materials based on GO, characterization of their structure, elucidation of its dependence on temperature and interactions with various organic solvents.

To achieve this goal, membranes based on GO and anodic alumina (AAO) were synthesized. The resulting membranes were characterized by transmission electron microscopy and Raman spectroscopy. We carried out experiments on the pervaporation of DMF aqueous solutions through these membranes, for which we separately developed methods for analyzing the water content in DMF by optical spectroscopy and gas chromatography. The processes of pervaporation of aqueous solutions of organic solvents through synthesized membranes were studied in situ at the ESRF (The European Synchrotron) using X-ray diffraction methods.

The results of the work at ESRF made it possible to obtain dependences of the interplanar spacing in GO membranes upon interaction with water and DMF as a function of temperature, as well as in the process of vacuum pervaporation.

As a result, the synthesis of membranes based on GO and AAO was successfully carried out, the structure of the obtained membranes, as well as the processes of pervaporation through them, were successfully studied, including in situ, and made it possible to establish the temperature dependences of the membrane structure during pervaporation.

Смешанные матричные мембраны на основе политрициклононов с внедренными двумерными материалами

Нукитина Е.А.

Руководители: асп. 2 г/о ФНМ Садилов И.С.; к.х.н., н.с. Алентьев Д.А.

За последние несколько десятилетий наблюдается высокий интерес мембранной технологии в процессах газоразделения. Использование неорганических и полимерных мембран ограничено некоторыми недостатками, среди которых можно выделить пластификацию и низкую проницаемость для полимерных мембран, а также высокую стоимость и трудность получения неорганических мембран. Для решения этих проблем можно внедрить наполнитель в полимерную матрицу, чтобы получить так называемые смешанные матричные мембраны. Таким образом можно увеличить проницаемость и селективность политрициклононов, которые обладают высокой селективностью по отношению к тяжелым углеводородам,

путем внедрения наполнителей с высокой сорбционной емкостью к тяжелым углеводородам. Двумерные наноллисты теллурида кадмия с привитым слоем олеиновой кислоты, как раз могут быть наполнителем в полимерной матрице, что позволит увеличить проницаемость путем уменьшения диффузионной длины мембраны и сохранить высокую селективность полимерной матрицы.

Основной целью данной работы является создание смешанных матричных мембран на основе политрициклононенов и наноллистов теллурида кадмия с привитым слоем олеиновой кислоты. Для достижения цели были синтезированы смешанные матричные мембраны на основе 3-трибутоксилитрилтрицикло[4.2.1.0^{2,5}]нон-7-ена (АРТСНСi(OBu)₃), содержащие от 0,5 до 5 масс.% наноллистов CdTe, а так же исследованы их сорбционные, газотранспортные и газоселективные характеристики.

Смешанные матричные мембраны изготавливали методом полива растворов АРТСНСi(OBu)₃ и наноллистов теллурида кадмия с привитым слоем олеиновой кислоты в абсолютоном толуоле. Были получены смешанные матричные мембраны с содержанием 0,5; 1; 2 и 5 масс.% наполнителя.

Исследование сорбционных свойств АРТСНСi(OBu)₃ показало, что данный полимер обладает высокой сорбционной емкостью по отношению к тяжелым углеводородам. Количество адсорбированного n-C₄H₁₀ в 36 раз больше, чем CH₄, достигает 24,29 см³/г. При исследовании газотранспортных и газоселективных свойств наилучшие результаты были получены для смешанной матричной мембраны, содержащей 0,5 масс.% наноллистов CdTe. Внедрение наполнителя увеличивает проницаемость, что скорее всего связано с уменьшением диффузионной длины в мембране. Коэффициент диффузии n-C₄H₁₀ увеличивается с 1,06·10⁻¹⁰ м²/с для полимерной мембраны до 1,36·10⁻¹⁰ м²/с для мембраны, содержащей 0,5 масс.% CdTe. При этом коэффициент проницаемости n-бутана составляет 4600 Баррер, что превышает аналогичный показатель для полимерной мембраны в 1,3 раза. Для этой же мембраны была измерена реальная селективность CO₂/CH₄, которая равна 3,9 на смеси состава 90 об.% CH₄ + 10 об.% CO₂, в то время как селективность полимерной мембраны для этой пары равна 3,5. Селективность пары n-C₄H₁₀/CH₄ при измерении метан-бутановой смеси остается неизменной с увеличением содержания наполнителя.

В ходе работы была успешно отлита полимерная мембрана на основе АРТСНСi(OBu)₃, а так же смешанные матричные мембраны с содержанием наноллистов теллурида кадмия с привитым слоем олеиновой кислоты от 0,5 до 2 масс.%, и изучены их газотранспортные характеристики. Согласно полученным результатам, мембрана на основе АРТСНСi(OBu)₃, содержащей 0,5 масс.% теллурида кадмия с привитым слоем олеиновой кислоты, может быть перспективным материалом в процессах подготовки попутного-нефтяного газа.

https://istina.msu.ru/profile/Ekaterina_Nikitina_98/

Mixed matrix membranes based on polytricyclononenes with embedded two-dimensional materials

Nikitina E.A.

Supervisors: 2nd year Ph.D. Student Sadilov I.S.; Ph.D., Researcher Alentiev D.A.

Over the past few decades, high interest has been in membrane technology in gas separation processes. The use of inorganic and polymeric membranes is limited by several disadvantages, among which are plasticization and low permeance for polymeric membranes, as well as high cost and difficulty of obtaining inorganic membranes. To solve these problems, it is possible to introduce a filler into the polymer matrix to obtain so-called mixed matrix membranes. In this way it is possible to increase the permeance and selectivity of polytricyclononenes, which have high selectivity

to heavy hydrocarbons, by introducing fillers with high sorption capacity to heavy hydrocarbons. Two-dimensional cadmium telluride nanosheets with a grafted layer of oleic acid, may be as filler in the polymeric matrix, which will increase the permeance by reducing the diffusion length of the membrane and maintain high selectivity of the polymeric matrix.

The main aim of this work was creation mixed matrix membranes based on polytricyclonenes and cadmium telluride nanosheets with a grafted layer of oleic acid. To achieve the aim, mixed matrix membranes based on 3-tributoxysilyltricyclo[4.2.1.0^{2,5}]non-7-ene (APTCNSi(OBu)₃) containing 0.5 to 5 wt.% CdTe nanosheets were synthesized and their sorption, gas transport and gas-selective characteristics were studied.

Mixed matrix membranes were made by pouring solutions of APTCNSi(OBu)₃ and cadmium telluride nanosheets with grafted oleic acid layer in absolute toluene. Mixed matrix membranes containing 0.5; 1; 2 and 5 wt.% filler were obtained.

The study of sorption properties of APTCNSi(OBu)₃ showed that this polymer has a high sorption capacity towards to heavy hydrocarbons. The amount of adsorbed n-C₄H₁₀ is 36 times more than CH₄, reaching 24.29 cm³/g. When studying the gas transport and gas selective properties, the best results were obtained for the mixed matrix membrane containing 0.5 wt.% CdTe nanosheets. The introduction of the filler increases the permeance, which is most likely due to the decreasing of the diffusion length in the membrane. The n-C₄H₁₀ diffusion coefficient increases from 1.06·10⁻¹⁰ m²/s for the polymeric membrane to 1.36·10⁻¹⁰ m²/s for the membrane containing 0.5 wt.% CdTe. Wherein the n-butane permeability is 4600 Barrer, which is 1.3 times higher than that for the polymeric membrane. For the same membrane the CO₂/CH₄ selectivity was measured, which is equal to 3.9 for a mixture of 90 vol.% CH₄ + 10 vol.% CO₂, while the selectivity of a polymeric membrane for this pair is equal to 3.5. The selectivity of the n-C₄H₁₀/CH₄ when measuring the methane-butane mixture remains unchanged with increasing filler content.

In the course of this work, a polymeric membrane based on APTCNSi(OBu)₃ as well as mixed matrix membranes containing cadmium telluride nanosheets with a grafted layer of oleic acid from 0.5 to 2 wt.% were successfully cast and their gas-transport characteristics were studied. According to the results obtained, the membrane based on APTCNSi(OBu)₃ containing 0.5 wt.% cadmium telluride with a grafted layer of oleic acid can be a promising material in the processes of associated petroleum gas preparation.

Легированные слоистые гидроксиды гадолия и иттрия: синтез и возможности применения в биомедицине

Родина А.А.

Руководители: к.х.н., с.н.с. Япрынцева А.Д.; к.х.н., асс. Росляков И.В.

Слоистые гидроксиды редкоземельных элементов (СГ РЗЭ) — уникальный класс слоистых малотоксичных соединений РЗЭ, обладающих анионообменными свойствами, что позволяет сочетать в таких материалах возможность доставки лекарственных средств с дополнительной функционализацией за счет люминесцентных и магнитных свойств катионов лантанидов. Системы доставки противоопухолевых аппаратов, таких как метотрексат, особенно важны в лечении рака, так как они обладают хорошей фармакокинетикой, точным нацеливанием на опухолевые клетки, снижением побочных эффектов и повышением устойчивости лекарства. Перспективной системой доставки противоопухолевых аппаратов являются слоистые гидроксиды РЗЭ, поскольку позволяют дополнительно реализовать многоканальную биовизуализацию тканей организма. Например, слоистые гидроксиды гадолия используются как контрастирующие агенты в магнитно-резонансной томографии, а фторированием СГ РЗЭ можно получить ап-конверсионные люминофоры. Среди люминесцентных типов биовизуализации ап-конверсионная люминесценция является наиболее эффективной,

поскольку возбуждающее её инфракрасное излучение (700–1200 нм) слабо поглощается и глубоко проникает в биологические ткани.

Целью дипломной работы стала разработка методик синтеза и фторирования слоистых гидроксидов РЗЭ состава $(Ln_{1-x-y}Er_xYb_y)_2(OH)_5A \cdot nH_2O$ ($Ln = Gd, Y$; $A =$ хлорид, метотрексат), а также оценка их цитотоксической активности.

Синтез слоистых гидроксохлоридов (СГХ) РЗЭ проводили методом гомогенного осаждения в условиях гидротермальной обработки при 140°C. Фторирование $(Y_{1-x-y}Er_xYb_y)_2(OH)_5Cl$ проводили взаимодействием с водным раствором фторида натрия при 120 °С. Анионный обмен проводили диспергированием СГХ гадолиния в водном растворе метотрексата натрия при 120°C. Исследование кинетики высвобождения метотрексат-анионов из межслоевого пространства СГ гадолиния проводили в растворе Хенкса, физиологическом растворе и фосфатном буфере. Анализ состава, структуры и свойств осуществляли с использованием методов рентгенофазового анализа, рентгеноспектрального микроанализа, термического анализа, растровой электронной микроскопии, CHNS-анализа, люминесцентной, УФ-видимой и ИК-спектроскопии. Исследование цитотоксичности проводили с помощью МТТ-анализа, оценки жизнеспособности методом дифференциально флуоресцентного окрашивания и анализа митохондриального потенциала.

В результате работы установлены области существования твердых растворов слоистых гидроксохлоридов иттрия-иттербия-эрбия ($Y_2(OH)_5Cl-YEr(OH)_5Cl-YYb(OH)_5Cl$) и гадолиния-иттербия-эрбия ($Gd_2(OH)_5Cl-GdEr(OH)_5Cl-GdYb(OH)_5Cl$). Разработана методика фторирования СГХ РЗЭ и показано, что полученные продукты фторирования обладают апконверсионной люминесценцией.

Разработана методика интеркаляции лекарственного препарата метотрексата в слоистый гидроксид гадолиния и изучены кинетические особенности его высвобождения. Показано, что время высвобождения 40% метотрексат-анионов из слоистого гидроксида гадолиния в растворе Хенкса происходит за 7 часов. Анализ жизнеспособности слоистого гидроксида гадолиния, интеркалированного метотрексат-анионом, методом МТТ-теста, на культуре мезенхимальных стволовых клеток человека выявил отсутствие цитотоксического эффекта. При этом данные МТТ-теста на культуре раковых клеток линии MNNG/HOS показали, что токсический эффект частиц слоистого гидроксида гадолиния, интеркалированного метотрексат-анионом, превышает действие метотрексата натрия для всех концентрациях, что говорит об его более эффективном действии в качестве противоопухолевого агента.

Публикации студентки (<https://istina.msu.ru/profile/anfisarodina/>):

1. Родина А.А., Япрынцева А.Д., Чураков А.В., Баранчиков А.Е. *Взаимодействие слоистых гидроксидов редкоземельных элементов с формамидом с образованием $[Ln(HCOO)_3 \cdot 2(HCONH_2)]$* // **Журнал неорганической химии**, 2021, 66(2), с. 119–127
2. Yapryntsev A.D., Ustinovich K.B., Rodina A.A., Lebedev V.A., Pokrovskiy O.I., Yarov K.E., Gavrikov A.V., Baranchikov A.E., Ivanov V.K. *Exfoliation of layered yttrium hydroxide by rapid expansion of supercritical suspensions* // **Journal of Supercritical Fluids**, 2019, 50, p. 40–48.
3. Yapryntsev A.D., Abdusatorov B.A., Yakushev I.A, Svetogorov R.D, Gavrikov A.V., Rodina A.A., Fatyushina Y.V., Baranchikov A.E, Zubavichus Y.V., Ivanov V.K. *Eu-Doped Layered Yttrium Hydroxides Sensitized by a Series of Benzenedicarboxylate and Sulphobenzoate Anions* // **Dalton Transactions**. 2019, 48(18), p. 6111–6122.
4. Родина А.А., Япрынцева А.Д., *Легированные слоистые гидроксиды гадолиния и иттрия: синтез и возможности применения в биомедицине* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 11–22 апреля 2022 года.
5. Родина А.А., Япрынцева А.Д., *Тройные слоистые гидроксиды РЗЭ состава $Ln_{2-x-y}Er_xYb_y(OH)_5Cl \cdot nH_2O$ ($Ln = Gd, Y$): области существования и инкапсуляция лекарств* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 11–22 апреля 2022 года.

- дых учёных «Ломоносов-2021», сборник тезисов. Москва, Россия, 12–23 апреля 2021 года.
6. Родина А.А., Япрынцева А.Д., *Тройные слоистые гидроксохлориды P3Э (Eu, Gd, Tb) // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019»*, сборник тезисов. Москва, Россия, 8–12 апреля 2019 года.
 7. Родина А.А., Япрынцева А.Д., *Разработка методов эксфолиации слоистого гидроксида иттрия // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2017»*, сборник тезисов. Москва, Россия, 10–14 апреля 2017 года.
 8. Родина А.А., Япрынцева А.Д., *Легированные слоистые гидроксиды гадолиния и иттрия: синтез и возможности применения в биомедицине // XII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии*, сборник тезисов. Москва, Россия, 5–8 апреля 2022, с. 148.
 9. Родина А.А., Япрынцева А.Д., *Тройные слоистые гидроксиды P3Э состава $Ln_{2-x-y}Er_xYb_y(OH)_5Cl \cdot nH_2O$ ($Ln = Gd, Y$): области существования и инкапсуляция лекарственных веществ // XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии*, сборник тезисов. Москва, Россия, 6–9 апреля 2021, с. 273.
 10. Родина А.А., Япрынцева А.Д., *Тройные слоистые гидроксохлориды P3Э (Eu, Gd, Tb), интеркалированные хлорид- и сульфобензоат-анионами // X Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии*, сборник тезисов. Москва, Россия, 2020, с. 213.
 11. Родина А.А., Япрынцева А.Д., *Тройные слоистые гидроксохлориды P3Э (Eu, Gd, Tb) // IX Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии*, сборник тезисов. Москва, Россия, 9–12 апреля 2019, с. 207–208.
 12. Родина А.А., Япрынцева А.Д., *Получение слоистых гидроксидов иттрия с увеличенным межслоевым расстоянием // VIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии*, сборник тезисов. Москва, Россия, 10–13 апреля 2018, с. 169–170.
 13. Родина А.А., Япрынцева А.Д., *Получение слоистого гидроксида иттрия с увеличенным межслоевым расстоянием // VII Конференция молодых учёных по общей и неорганической химии*, сборник тезисов. Москва, Россия, 11–14 апреля 2017, с. 170–171.
 14. Родина А.А., Япрынцева А.Д., *Тройные слоистые гидроксиды P3Э состава $Ln_{2-x-y}Er_xYb_y(OH)_5Cl \cdot nH_2O$ ($Ln = Gd, Y$): области существования и инкапсуляция лекарственных веществ // VI Всероссийская научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия: достижения и перспективы»*, сборник тезисов. Ростов-на-Дону, Россия, 21–22 мая 2021, с. 407–409.

Doped layered gadolinium and yttrium hydroxides: synthesis and possibilities of application in biomedicine

Rodina A.A.

Supervisors: Ph.D., Senior Research Scientist Yapyrintsev A.D.; Ph.D., Assistant Roslyakov I.V.

Layered rare-earth hydroxides (LREHs) are a unique class of layered, low-toxic rare-earth compounds with anion-exchange properties combining the specific properties of REE cations (magnetic and luminescent) and intercalated anions, seem to be convenient containers for anionic forms of drugs. Delivery systems for antitumor agents such as methotrexate are particularly important in cancer treatment, as they have good pharmacokinetics, precise targeting of tumor cells, reduction of side effects, and drug resistance. In addition, the use of layered REE hydroxides as

drug delivery systems makes it possible to implement multichannel bioimaging of body tissues. For instance, layered gadolinium hydroxides can be used as contrast agents in magnetic resonance imaging, and via fluorination of layered REE hydroxides up-conversion phosphors can be obtained. Among the luminescent types of bioimaging, up-conversion luminescence is the most effective because the near infrared light (700–1200 nm) penetrates deeply and with minimum interference into biological tissues.

The aim of this work is to development of a technique for the synthesis and fluorination of layered rare-earth hydroxides $(Ln_{1-x-y}Er_xYb_y)_2(OH)_5A \cdot nH_2O$ ($Ln = Gd, Y$; $A =$ chloride, methotrexate), as well as evaluation of their cytotoxic activity.

Synthesis of layered rare-earth hydroxychlorides was carried out by the method of homogeneous precipitation under hydrothermal treatment at 140°C. Fluorination of $(Y_{1-x-y}Er_xYb_y)_2(OH)_5Cl$ was carried out by interaction with sodium fluoride aqueous solution at 120°C. Anion exchange was conducted by dispersing LREHs in an aqueous solution of sodium methotrexate at 120°C. The study of the kinetics of the release of methotrexate anions from the interlayer space of layered gadolinium hydroxide was carried out in Hank's balanced salt solution, physiological saline, and phosphate buffered saline. Composition, structure, and properties analyzes were conducted using X-ray diffraction analysis, energy-dispersive X-ray spectroscopy, thermal analysis, scanning electron microscopy, CHNS analysis, luminescent, UV-visible, and IR spectroscopy. Cytotoxicity was studied using MTT assay, viability assessment by differential fluorescence staining, and analysis of the mitochondrial membrane potential.

As a result of this work, the series of yttrium-ytterbium-erbium $(Y_2(OH)_5Cl-YEr(OH)_5Cl-YYb(OH)_5Cl)$ and gadolinium-ytterbium-erbium $(Gd_2(OH)_5Cl-GdEr(OH)_5Cl-GdYb(OH)_5Cl)$ hydroxychlorides solid solutions were found. A fluorination technique of layered hydroxychlorides has been developed, and applied to produce up-conversion phosphors.

A technique for the intercalation of the drug methotrexate into layered gadolinium hydroxide has been developed, and the kinetic analysis of drug release has been studied. It is shown that the time of release of 40% methotrexate anions from interlayer space of gadolinium hydroxide in Hank's solution occurs in 7 hours. Analysis of the cytotoxicity of gadolinium hydroxide intercalated with methotrexate anion, using the MTT assay, on a culture of human mesenchymal stem cells, revealed the absence of a cytotoxic effect. However, the MTT assay on a culture of MNNG/HOS cancer cells shows that the toxic effect of individual layered gadolinium hydroxide intercalated with methotrexate anion is stronger than an effect of sodium methotrexate, which indicates its more effective action as an antitumor agent.

Композитный полимер-керамический твердый электролит для литий-металлических аккумуляторов

Лэй Ц.

Руководители: к.х.н., с.н.с. Иткис Д.М.; асп. 4 г/о ФНМ Рулев А.А.

Все коммерческие аккумуляторы в настоящее время используют жидкие электролиты. Из-за серьезных проблем с безопасностью, разработка аккумуляторов следующего поколения с высокой удельной емкостью и высокой безопасностью стала важной задачей. Полностью твердотельный аккумулятор рассматривается как один из возможных вариантов ХИТ следующего поколения. Самым главным элементом для реализации полностью твердотельного аккумулятора является твердый электролит. Он гораздо более безопасен, чем жидкие электролиты, а также может быть использован для решения проблемы роста дендритов из лития. Разработка практических твердых электролитов является предметом данной работы.

Цель данной работы состоит в получении новых композитных твердых электролитов с высокой ионной проводимостью и исследование влияния состава полимера и керамического наполнителя на характеристики электролитов.

В данной работе рассмотрены композитные электролиты на основе полимерной смеси, состоящей из ПЭО-ПВДФ в качестве матрицы и проводящей керамики LATP в качестве керамического наполнителя. Для синтеза проводящей керамики LATP использовались два метода: метод твердофазного спекания и гидротермальный метод. Для получения пленок композитных твердых электролитов используется метод литья из раствора в пропиленкарбонате.

Керамические порошки LATP были успешно синтезированы твердофазным и гидротермальными методами. По данным рентгенофазового анализа было подтверждено получение чистой фазы LATP. Морфология порошка была изучена с помощью сканирующего электронного микроскопа, и результаты показали, что порошок, синтезированный твердофазным методом, состоит из частиц микронного размера, а гидротермическим методом – из наноразмерных частиц. Плотные композиционные пленки твердого электролита получали методом литья из раствора. Было исследовано, как содержание и размер частиц LATP, а также содержание ПЭО влияют на ионную проводимость композиционного электролита. Результаты показывают, что электропроводность электролита достигает максимума при малом содержании LATP (5, 10 %). Различия в размерах частиц LATP приводят к различным механизмам переноса ионов. Когда частицы больше, проводимость в электролите обусловлена двумя фазами: полимером и керамикой. При малых размерах частиц транспорт ионов в керамической фазе затруднен, и проводимость осуществляется в основном в аморфных областях полимера. Изучено влияние содержания частиц LATP и содержания ПЭО на число переноса ионов лития в электролите. Результаты показывают, что при большем размере частиц LATP и более высоком содержании (20, 30 %) число переноса ионов лития в электролитах является самым высоким. Когда размер частиц мал и содержание низкое, число переноса ионов лития в композитных электролитах не сильно отличается друг от друга, и содержание ПЭО мало влияет на число переноса ионов лития в электролитах.

В данной работе были успешно синтезированы порошки LATP и композиционные твердые электролиты с порошками LATP в качестве наполнителей и были измерены характеристики электролитов. Среди них, композитный твердый электролит, содержащий 80 % ПЭО, 20 % ПВДФ и мелкие частицы LATP, показал наилучшую проводимость, и его проводимость составила $3,57 \cdot 10^{-4}$ См/см при 40 °С. Композитный твердый электролит, содержащий 80 % ПЭО, 20 % ПВДФ и крупные частицы LATP показал наилучшее число переноса ионов лития, равное 0,23 при комнатной температуре.

Composite polymer-ceramic solid electrolyte for lithium metal batteries

Lei J.

Supervisors: Ph.D., Senior Researcher Itkis D.M.; 4th year Ph.D. Student Rulev A.A.

All commercial batteries currently use liquid electrolytes. Due to the relatively serious safety concerns, it has become important to develop a next-generation battery with high specific capacity and high safety. An all-solid state battery is considered as the most potential option, and the most important thing for realizing an all-solid battery is a solid electrolyte. It has a higher safety than liquid electrolytes, and can also be used to solve the problem of lithium dendrite growth, so the development of practical solid electrolytes is the subject of this work.

As mentioned above, the purpose of this work is to obtain new composite solid electrolytes with high ionic conductivity and to study how the composition of the polymer and ceramic filler affects the characteristics of electrolytes.

The solid electrolyte system chosen in this work is a polymer blend consisting of PEO-PVDF as the matrix and LATP conductive ceramic as the ceramic filler. For the synthesis of LATP conductive ceramics, two methods were used, namely, the solid phase method and the hydrothermal method. To obtain a film of composite solid electrolytes, the method of casting from a solution is used, and propylene carbonate is used as a solvent.

Ceramic LATP powders have been successfully synthesized by solid phase and hydrothermal methods. Pure LATP phase was confirmed by X-ray diffraction analysis. The morphology of the powder was observed using a scanning electron microscope, and the results showed that the size of the powder synthesized by the solid phase method was micron, and the hydrothermal method was nanosized. Dense composite films of a solid electrolyte were obtained by casting from a solution. It was investigated how the content and particle size of LATP, as well as the content of PEO affect the ionic conductivity of the composite electrolyte. The results show that the electrical conductivity of the electrolyte reaches its maximum at a low LATP content (5, 10 %). Differences in LATP particle sizes lead to different ion transport mechanisms. When the particles are larger, there are two conductive phases in the electrolyte: polymer and ceramic. When the particle sizes were small, ion transport in the ceramic phase is hindered, which occurs mainly in the amorphous regions of the polymer. The influence of the content of LATP particles and the content of PEO on the transference number of lithium ions in the electrolyte has been studied. The results show that with larger LATP particle size and higher content (20, 30 %), the transference number of lithium ions in electrolytes is the highest. When the particle size is small and the content is low, the transference number of lithium ions in the composite electrolytes is not much different from each other, and the PEO content has little effect on the transference number of lithium ions in the electrolytes.

In this work, LATP powders and composite solid electrolytes with LATP powders as fillers were successfully synthesized and the characteristics of the electrolytes were measured. Among them, the composite solid electrolyte containing 80 % PEO, 20 % PVDF and small particles LATP showed the best conductivity, and its conductivity was $3.57 \cdot 10^{-4}$ S/cm at 40 °C. The composite solid electrolyte containing 80 % PEO, 20 % PVDF and large particles LATP showed the best transference number of lithium ions, it was 0.23 at room temperature.

Магнитные композиты на основе гиалуроновой кислоты и наночастиц маггемита, наполненные доксорубицином

Зоирова З.О.

Руководитель: к.х.н., доц. Спиридонов В.В.

За последнее десятилетие разработано много способов лечения рака - иммунотерапии, клеточной терапии, перепрограммирование клеток и редактирование генома, что поможет найти лучшие решения для борьбы с раком и другими генетическими расстройствами. Многие из предлагаемых решений, вероятно, повлекут за собой безопасную и эффективную доставку фармацевтических препаратов в клетки-мишени и/или ткани. Хотя большинство современных методов лечения обычно основаны на системной доставке лекарственных препаратов в кровотоки, терапии будущего должны повысить эффективность выпуска и контроль дозы. Таким образом можно свести к минимуму или даже полностью избежать многие побочные эффекты.

Целью представленной работы является получение нанокompозитов на основе природного полимера, гиалуроновой кислоты, функционализированной магнитными наночастицами, иммобилизация противоопухолевого препарата, доксорубицина, а также изучение кон-

тролируемого высвобождения лекарства. Используя оригинальную методику, был проведен синтез ряда композитов с различным содержанием магнитной фазы. Методом спектрофотометрии определено содержание железа в композитах: в наиболее наполненном оно составило 27% по массе.

Методом просвечивающей электронной микроскопии было получено изображение магнитных наночастиц, диаметр которых составил 8-20 нм. Изучены также магнитные характеристики полученных нанокомпозитов. Методом сканирующей электронной микроскопии было проведено изучение морфологии нанокомпозитов и исходной гиалуроновой кислоты. Также получена информация о распределении магнитной компоненты по полисахаридной матрице.

Для изучения физико-химических характеристик полученных магниточувствительных нанокомпозитов использовали метод динамического и статического рассеяния света. Было показано, что полученные композиты с различным содержанием магнитной фазы, характеризуются гидродинамическими радиусами от 110 до 150 нм; радиусами инерции от 80 до 60 нм. Определено термодинамическое сродство частиц магнитных композитов к водно-солевой среде, которое закономерно падает по мере увеличения содержания неорганической фазы. Было показано, что полученные композиты могут связывать лекарственный препарат доксорубицин. Показано, что включение лекарственного препарата в состав полученных магнитных носителей не приводит к изменению их размеров. Было показано, что лекарство не теряет противоопухолевой активности, а сам наноконтейнер не является токсичным.

Также изучено действие гиалуронидазы, фермент специфичный к полисахаридной матрице Na/гиалуронатом, на магнитные микрогели и микрогели наполненные доксорубицином. Показано, что по сравнению с исходной Na/гиалуронатом, магнитные микрогели распадаются в течении 45-60 минут, это говорит о том, что магнитные наночастицы способствуют ферментативному распаду.

Публикации студентки (https://istina.msu.ru/profile/Zoirova_zuhra/):

1. Зоирова З.О., Кнотько А.В., Зезин С.Б., Афанасов М.И., Макарова Л.А., Спиридонов В.В., *Способ получения магнитных наночастиц оксида железа (γ -Fe₂O₃), стабилизированных биополимерной матрицей* // **Журнал Вестник филиала МГУ имени М.В.Ломоносова в г. Душанбе, Серия Естественных наук**, том 1, стр. 51-60, 2021.
2. Зоирова З.О., Спиридонов В.В., *Магнитные композиты, содержащие наночастицы маггемита, стабилизированные гиалуроновой кислотой* // **XIX Всероссийская конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии: материалы для генерации, преобразования и хранения энергии»**, Москва, сборник тезисов, 13-15 ноября 2020, с 129.
3. Зоирова З.О., *Магнитные композиты на основе гиалуроновой кислоты и наночастиц маггемита, наполненные доксорубицином* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020»**, Москва, сборник тезисов, 12-23 апреля 2020.
4. Зоирова З.О., *Свойства магнитных композитов на основе гиалуроновой кислоты и наночастиц маггемита в растворе* // **XXVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2021"**, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия, сборник тезисов, 12-23 апреля 2021.
5. Зоирова З.О., Спиридонов В.В., *Магнитные композиты, содержащие наночастицы маггемита, стабилизированные гиалуроновой кислотой* // **XX Всероссийская конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии: материалы с функционально активной поверхностью"**, Москва, сборник тезисов, 12-14 ноября 2021, с 91-92.

6. Зоирова З.О., Спиридонов В.В., *Магнитные композиты на основе гиалуроновой кислоты и наночастиц маггемита, наполненные доксорубицином* // **Зезинская школа-конференция для молодых ученых «Химия и физика полимеров»**, МГУ имени М.В. Ломоносова, Россия, сборник тезисов, 11-13 ноября 2021.

Magnetic composites based on hyaluronic acid and maghemite nanoparticles filled with doxorubicin

Zoirova Z.O.

Supervisor: Ph.D., Associate Professor Spiridonov V.V.

Over the past decade, many cancer treatments have been developed - immunotherapy, cell therapy, cell reprogramming and genome editing, which will help find the best solutions to fight cancer and other genetic disorders. Many of the proposed solutions are likely to entail the safe and efficient delivery of pharmaceuticals to target cells and/or tissues. Although most modern therapies are usually based on the systemic delivery of drugs into the bloodstream, therapies of the future should increase the effectiveness of release and dose control. In this way, many side effects can be minimized or even completely avoided.

The aim of the presented work is to obtain nanocomposites based on a natural polymer, hyaluronic acid functionalized with magnetic nanoparticles, immobilization of an antitumor drug, doxorubicin, as well as the study of controlled drug release. Using an original technique, a number of composites with different magnetic phase contents were synthesized. The iron content in the composites was determined by spectrophotometry: in the most filled it was 27% by weight.

An image of magnetic nanoparticles with a diameter of 8-20 nm was obtained by transmission electron microscopy. The magnetic characteristics of the obtained nanocomposites have also been studied. The morphology of nanocomposites and the initial hyaluronic acid was studied by scanning electron microscopy. Information was also obtained on the distribution of the magnetic component over the polysaccharide matrix.

To study the physicochemical characteristics of the obtained magnetically sensitive nanocomposites, the method of dynamic and static light scattering was used. It was shown that the obtained composites with different magnetic phase contents are characterized by hydrodynamic radii from 110 to 150 nm; inertia radii from 80 to 60 nm. The thermodynamic affinity of magnetic composite particles to the water-salt medium has been determined, which naturally decreases as the content of the inorganic phase increases. It has been shown that the resulting composites can bind the drug doxorubicin. It is shown that the inclusion of the drug in the composition of the obtained magnetic carriers does not lead to a change in their size. It has been shown that the drug does not lose its antitumor activity, and the nanocontainer itself is not toxic.

The effect of hyaluronidase, an enzyme specific to the polysaccharide matrix Na/hyaluronic acid, on magnetic microgels and microgels filled with doxorubicin was also studied. It is shown that compared with the initial Na/hyaluronic acid, magnetic microgels disintegrate within 45-60 minutes, which indicates that magnetic nanoparticles contribute to enzymatic decomposition.

Системы на основе сульфонов как потенциальные растворители в литий-ионных аккумуляторах

Шакирова Ю.Д.

Руководитель: к.х.н., н.с. Белова Е.В.

За последние 30 лет литий-ионные батареи стали важной составляющей повседневной жизни практически каждого человека. Часто необходимы аккумуляторы, выдерживающие высокие напряжения и высокие плотности энергии, экстремальные температуры, при этом должны иметь длинный жизненный цикл и быть безопасны для пользователя.

Необходимой стабильностью при протекании тока при высоких напряжениях и термической стабильностью вплоть до 300-350°C обладают алифатические сульфоны.

Поэтому целями настоящей работы были подбор апротонных растворителей на основе алифатических сульфонов и проверка эффективности работы электролитов, растворённых в сульфонах и их смесях. Для достижения указанных целей проводился поиск двухкомпонентных систем на основе изученных ранее соединений с максимально низкой температурой эвтектики и исследовались электрохимические характеристики электролитов в сульфонов и их смесей.

В рамках данной работы идентификация исследуемых сульфонов проводилась с использованием протонного магнитного резонанса (ЯМР), определение параметров плавления неисследованных ранее сульфонов ((i-C₃H₇)₂SO₂, (i-C₃H₇)(i-C₄H₉)SO₂) проводилась методом дифференциальной сканирующей калориметрии, для изучения фазовых равновесий в системах сульфон-сульфон также использовался метод ДСК. Окислительная стабильность электролитов на основе сульфонов изучалась методом циклической вольтамперометрии.

Результатом настоящей работы стали параметры плавления 2 индивидуальных алифатических сульфонов, впервые проведённые электрохимические исследования для электролитов с растворителями из алифатических сульфонов ((i-C₃H₇)₂SO₂, (i-C₃H₇)(i-C₄H₉)SO₂, (i-C₄H₉)₂SO₂, (i-C₅H₁₁)(i-C₄H₉)SO₂, (i-C₅H₁₁)₂SO₂, (i-C₅H₁₁)(n-C₄H₉)SO₂), изобарный фрагмент фазовой диаграммы в системе (i-C₅H₁₁)₂SO₂ - (i-C₄H₉)₂SO₂.

Основным выводом из проделанной работы является то, что наибольшей окислительной стабильностью обладают электролиты на основе растворов LiBF₄ в (i-C₄H₉)₂SO₂, (i-C₅H₁₁)₂SO₂ и (i-C₄H₉)(i-C₅H₁₁)SO₂, удельные токи окисления этих электролитов сравнимы показателями коммерчески используемого сульфолана.

Публикации студентки (<https://istina.msu.ru/profile/J.D.Shakirova/>):

1. Fartushna I., Bajenova I., Shakirova J., Khvan A., Cheverikin V., Zanaeva E., Kondratiev A., *Experimental investigation of the phase equilibria in Co-Fe-Sm system with special attention to the effect of Fe substitution in structure and magnetic properties of intermetallic phases* // **Intermetallics**, 2022, 143, p. 107502.
2. Shakirova J.D., Belova E.V., *Towards novel low-melting aprotic solvents: phase equilibria in binary mixture of some C8 and C9 aliphatic sulfones* // **XVI International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (RTAC-2020)**, сборник тезисов. Moscow, Russia, July 6, 2020, p. 192.
3. Шакирова Ю.Д., Белова Е.В., *Энтальпии и температуры плавления некоторых алифатических сульфонов C8-C10* // **XXVII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2020"**, секция "Химия", сборник тезисов. Москва, Россия, 10-27 ноября, 2020, с. 1238.
4. Шакирова Ю.Д., Белова Е.В., Бобылёва З.В., *Окислительная стабильность электролитов на основе LiBF₄ и алифатических сульфонов C6-C10* // **XXIX Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-**

- 2022", секция "Функциональные материалы и наноматериалы", сборник тезисов. Москва, Россия, 11-22 апреля, 2022.
5. Шакирова Ю.Д., *Получение ориентированных пленок $CuCrO_2$ методом химического осаждения из газовой фазы и исследование их проводимости*// **XXV Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2018», секция "Функциональные материалы и наноматериалы"**, сборник тезисов. Москва, Россия, 9-13 апреля, 2018, с. 155.
 6. Шакирова Ю.Д., Корсаков И.Е., *Ориентированные пленки $CuCrO_2$ и гетероструктуры $CuCrO_2/ZnO$ на монокристаллических подложках*// **XVI конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: от фундаментальных исследований к современным технологиям»**, сборник тезисов. Звенигород, Россия, 17 - 19 ноября, 2017, с. 158-159.
 7. Korsakov I., Kytin V., Kubalchinky V., Kondratieva D., Kohan D., Zaytsev V., Pavlikov A., Konstantinova E., Grigoriev A., Bourova L., Mankevich A., Shakirova Ju., Putilove A., *p-type TCO: $CuCr_{1-x}Mg_xO_2$ ceramics and epitaxial thin films* // **MSU-IFW-ILTPE Joint Workshop: Synthesis, Theoretical Examination and Experimental Investigation of Emergent Materials**, сборник тезисов. Москва, Россия, 13-16 июня, 2017, с. 53.
 8. Шакирова Ю.Д., *Получение тонких пленок хромита меди (I) $CuCrO_2$ методом химического осаждения из газовой фазы*// **XXIV Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2017», секция "Функциональные материалы и наноматериалы"**, сборник тезисов. Москва, Россия, 10-14 апреля, 2017, с. 165.

Systems based on sulfones as prospect solvents in Li-ion batteries

Shakirova I.D.

Supervisor: Ph.D., Research Fellow Belova E.V.

Li-ion batteries have already been current for the last 30 years. Batteries are often required to be stable at high voltages and energy density and resistant to extreme temperatures. In addition to this, all materials used in Li-ion batteries should afford a long lifecycle and be safe to users.

Aliphatic sulfones possess current stability at high voltages and thermal stability up to 300-350°C required for Li-ion batteries.

Therefore, the goals of this work were to find aprotic solvents based on aliphatic sulfones and to check efficiency of sulfones based electrolyte.

To achieve these goals we searched two-component systems with low eutectic temperatures based on researched compounds and investigated electrochemical characteristics of electrolytes solved in sulfones and their mixtures.

Nuclear magnetic resonance was used to identify researched substances. The melting enthalpy and temperature of sulfones, $((i-C_3H_7)_2SO_2$ and $(i-C_3H_7)(i-C_4H_9)SO_2$) exactly, non-investigated before were measured by differential scanning calorimetry. Also phase equilibria was studied by this method. The oxidative stability of electrolytes based on sulfones was defined by 3 cycles of cyclic voltammetry.

As a result of current work, melting parameters of 2 individual aliphatic sulfones were defined, electrochemical investigations of electrolytes consisting of dissolved Li salts in aliphatic sulfones, $(i-C_3H_7)_2SO_2$, $(i-C_3H_7)(i-C_4H_9)SO_2$, $(i-C_4H_9)_2SO_2$, $(i-C_5H_{11})(i-C_4H_9)SO_2$, $(i-C_5H_{11})_2SO_2$, $(i-C_5H_{11})(n-C_4H_9)SO_2$) exactly, were conducted for the first time. Fragments of isobaric phase diagrams in reciprocal binary systems of $(n-C_4H_9)(i-C_5H_{11})SO_2 - (i-C_4H_9)_2SO_2$ and $(i-C_5H_{11})_2SO_2 - (i-C_4H_9)_2SO_2$ were obtained, using DSC.

The major conclusion of this work is that the best oxidative stability was shown by electrolytes based on $LiBF_4$ solutions in the following sulfones such as $(i-C_4H_9)_2SO_2$, $(i-C_5H_{11})_2SO_2$ and $(i-$

$C_4H_9(i-C_5H_{11})SO_2$ and the specific current flow of this electrolytes is comparable to its value in sulfolane currently used.

Фазовые равновесия в водно-солевых системах на основе фосфата кальция

Галстян А.А.

Руководители: к.х.н. доц. Коваленко Н.А.; инж. Новиков А.А.

Биосовместимая нанокерамика активно используется при производстве медицинских изделий. К примеру, биокерамические импланты помогают восстановить удалённые или повреждённые зубы вследствие кариеса, который является причиной деминерализации неорганической части эмали под воздействием кислой среды. Особый интерес представляют биокерамические материалы на основе фосфатов кальция, активно использующиеся в стоматологии и травматологии. Преимуществом использования данных материалов является высокая схожесть с химическим составом зубов и костей млекопитающих. Общей проблемой в области создания биокерамических имплантов, костно-керамических матриц для восстановления дефектов костных тканей, является чрезвычайная сложность достижения оптимального набора эксплуатационных характеристик изделия, таких как требуемый состав, структура, устойчивость и механическая прочность. Традиционно параметры стабильности таких соединений получают эмпирически, получая большое количество экспериментальных данных для каждого типа сырья. Разумной альтернативой, позволяющей существенно уменьшить время и трудозатраты, представляется использование термодинамического моделирования. Предложенные в литературе термодинамические модели подобных систем как правило ограничиваются несколькими компонентами, единой модели описания не существует.

Цель работы – построить термодинамическую модель для описания свойств фаз и их равновесий в системах, образованных водой, фосфатами кальция, фосфорной кислотой в широком интервале температур и концентраций. Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи: провести критический анализ литературных данных по термодинамическим свойствам фаз и их равновесиям в системах на основе воды, фосфатов кальция и фосфорной кислоты; выбрать термодинамическую модель фаз; провести оптимизацию параметров модели для расчёта свойств фаз и их равновесий в пределах экспериментальной погрешности.

Для описания жидкой фазы была выбрана модель Питцера-Симонсона-Клегга. Её преимуществами являются относительно высокая гибкость и возможность описания свойств растворов в широком концентрационном интервале – от бесконечно разбавленного раствора до насыщенного.

Собраны литературные данные о термодинамических свойствах фаз и их равновесиях растворов фосфорной кислоты и фосфатов кальция. Расчётную часть работы выполняли в программной среде MATLAB. Оптимизацию параметров моделей проводили на основе литературных данных по активностям компонентов. Определены параметры взаимодействий вышеуказанных систем при комнатной температуре.

Показано, что на основе полученных результатов можно рассчитывать термодинамические свойства растворов фосфорной кислоты и фосфатов кальция в пределах экспериментальной погрешности.

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/profile/ArsenAG/>):

1. Galstyan A.A., Simonenko N.P., Gippius A.A., Zhurenko S.V., Shatalova T.B., Skogareva L.S., Ivanov V.K. *Crystallization Pathways of Cerium(IV) Phosphates Under Hydrothermal Conditions: A Search for New Phases with a Tunnel Structure* // **European Journal of Inorganic Chemistry**. 2019. Vol. 2019. No. 27. P. 3242-3248. <http://dx.doi.org/10.1002/ejic.201801182>
2. Дзубан А.В., Галстян А.А., Коваленко Н.А., Успенская И.А., *Термодинамическое моделирование многокомпонентных водных растворов нитратов редкоземельных элементов* // **Журнал физической химии**, издательство Наука (М.), том 95, № 12, с. 1825-1835. <http://dx.doi.org/10.31857/S0044453721120074>

Phase equilibria in the water-salt systems based on calcium phosphate

Galstyan A.A.

Supervisors: Ph. D., Associate Professor Kovalenko N.A.; eng. Novikov A.A.

Biocompatible nanoceramics are actively used in the manufacture of medical devices. For example, bioceramic implants help restore extracted or damaged teeth due to caries, which causes demineralization of the inorganic part of the enamel under the influence of an acidic environment. Of particular interest are bioceramic materials based on calcium phosphates, which are actively used in dentistry and traumatology. The advantage of using these materials is the high similarity with the chemical composition of the teeth and bones of mammals. A common problem in the field of creating bioceramic implants, bone-ceramic matrices for the restoration of bone tissue defects, is the extreme difficulty in achieving the optimal set of product performance characteristics, such as the required composition, structure, stability and mechanical strength. Traditionally, the stability parameters of such compounds are obtained empirically, obtaining a large amount of experimental data for each type of raw material. A reasonable alternative that can significantly reduce time and labor costs is the use of thermodynamic modeling. The thermodynamic models of such systems proposed in the literature are usually limited to several components; there is no single description model.

The purpose of this work is to construct a thermodynamic model to describe the properties of phases and their equilibria in systems formed by water, calcium phosphates, and phosphoric acid in a wide range of temperatures and concentrations. To achieve this goal, the following tasks were formulated: to carry out a critical analysis of literature data on the thermodynamic properties of phases and their equilibria in systems based on water, calcium phosphates, and phosphoric acid; choose a thermodynamic model of phases; to optimize the parameters of the model to calculate the properties of the phases and their equilibria within the limits of the experimental error.

The Pitzer-Simonson-Clegg model was chosen to describe the liquid phase. Its advantages are relatively high flexibility and the ability to describe the properties of solutions in a wide concentration range, from an infinitely dilute solution to a saturated one.

Literature data on thermodynamic properties of phases and their equilibria of solutions of phosphoric acid and calcium phosphates are collected. The calculation part of the work was performed in the MATLAB software environment. Optimization of the model parameters was carried out based on literature data on the activities of the components. The interaction parameters of the above systems at room temperature are determined.

It is shown that using obtained results it is possible to calculate the thermodynamic properties of solutions of phosphoric acid and calcium phosphates within the experimental error.

Получение микроструктур с субмикронной периодичностью методом двухфотонной 3D-печати с последующим отжигом

Кузнецов А.С.

Руководители: к.ф.-м.н., доц. Климонский С.О.; д.ф.-м.н., проф. Витухновский А.Г.

Фотонно-кристаллические структуры с полной – наблюдаемой для всех направлений – фотонной запрещённой зоной представляют огромный интерес для квантовой оптики и фотоники – так, для таких материалов были теоретически предсказаны и – для случая ближней ИК-области – экспериментально показаны уникальные возможности контроля за испусканием и распространением излучения. К сожалению, задача их получения для видимой области в настоящее время не решена в полной мере. Последняя требует получения структур с периодом порядка нескольких сотен нанометров из высокопреломляющих – вероятно, неорганических или гибридных – материалов – и, поскольку их прямое изготовление крайне затруднительно, перспективным выглядит путь получения подходящего фотонно-кристаллического темплата с последующим инвертированием материалом с высоким показателем преломления.

В связи с этим приобретает актуальность цель нашей работы – определение параметров двухфотонной литографии, подходящих для изготовления высококачественных фотонно-кристаллических темплатов со структурой «поленницы» на основе гибридного фоторезиста OrmoComp[®], и режима температурной обработки, позволяющего достичь в таких структурах субмикронной периодичности без их разрушения. Нашими основными задачами являлись: получение образцов «поленниц» на основе OrmoComp[®] методом двухфотонной 3D-печати, электронно-микроскопическое исследование изготовленных структур с целью определения подходящих параметров печати и проявки, подбор режима температурной обработки и отжиг образцов в инертной атмосфере с целью уменьшения их периода.

В наших экспериментах была использована установка Nanoscribe Photonics Professional GT с фемтосекундным титан-сапфировым лазером (длина волны – около 780 нм, длина импульса – 150 фс, частота повторения – 80 МГц); скорость движения подложки при печати составляла до 170 мкм/с. Для проявки образцов использовался «стандартный» двухстадийный протокол, состоящий из 20-минутной выдержки в проявителе OrmoDev[®] – смеси iPrOH и МЭК – и 30-секундной, для уменьшения деформаций при высыхании – в жидкости Novec 6100 (смеси метоксиперфторбутанола и метоксиперфторизобутанола) – либо его модифицированная версия, в которой после 10 минут проявки в OrmoDev[®] образец перемещался в сосуд с чистым проявителем, а следующие 10 минут выдержки проходили под УФ-лампой. Подобранный нами режим термической обработки включал, при постоянном потоке Ar в 20 мл/мин, нагрев до 550 °С со скоростью 0.5 °С/мин и выдержку при максимальной температуре в течение 30 мин.

В случае «стандартного» протокола получение качественных структур оказалось затруднительным ввиду деформации образцов, напечатанных при средней мощности лазера в 14 мВт и меньше, и тенденции к образованию вместо периодической структуры сплошного блока материала при мощности в 16 мВт и выше; при этом протокол с дополнительной УФ-засветкой позволил получить качественные структуры в диапазоне от 12.5 до 15 мВт. В результате отжига «поленницы» размером 25 на 25 мкм и высотой 25 мкм сжимались без выраженных деформаций, но их высоты было недостаточно для достижения изотропного сжатия; аналогичные образцы высотой 50 мкм, напротив, достигали изотропного сжатия на определённом расстоянии от подложки, но, ввиду недостаточной прочности, в большей или меньшей степени подвергались деформации в виде «заваливания» набок. Данная проблема была решена увеличением латеральных размеров структур до 30 на 30 мкм – в таком случае «поленницы» изотропно сжимались в 2.05 – 2.4 раза, не испытывая деформаций.

Таким образом, нами были изготовлены образцы «поленниц» на основе OrmoComp[®], определены параметры печати и проявки, позволяющие получить качественные структуры, и подобран режим термической обработки, позволяющий достичь равномерного сжатия образцов с целью получения субмикронной (600 – 640 нм) периодичности.

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/workers/56774030/>):

1. Селюков А.С., Данилкин М.И., Елисеев С.П., Кузнецов А.С., Графова В.П., Климонский С.О., Вайнер Ю.Г., Васильев Р.Б., Витухновский А.Г. *Динамика релаксации люминесценции планарных и свернутых нанокристаллов CdSe в матрице фотонного кристалла* // **Квантовая электроника** – 2020. - №3. – с. 252 – 255. <http://mi.mathnet.ru/qe17216>
2. Klimonsky, S.O., Baranchikov, A.E., Lad, V.N., Eremina, E.A., Garshev, A.V., Kuznetsov, A.S., Jalolov, F.N, Demidovich, P.N. *Photonic and plasmonic effects in inverse opal films with Au nanoparticles* // **Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications** - 2021. – vol. 43. <https://doi.org/10.1016/j.photonics.2021.100899>
3. Кузнецов А.С., Бахия Т. *Получение фотонных кристаллов с наночастицами золота и изучение их свойств* // **Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2017»**, сборник тезисов. Москва, 10 – 14 апреля 2017 года. https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_35_10317.htm
4. Кузнецов А.С. *Синтез и оптическая спектроскопия полимерных пленок фотонных кристаллов со структурой инвертированного опала, модифицированных наночастицами золота* // **Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2018»**, сборник тезисов. Москва, 9 – 13 апреля 2018 года. https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_38_13314.htm
5. Кузнецов А.С. *Синтез нанокристаллов феррита висмута для последующего введения в фотонные кристаллы* // **Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2019»**, сборник тезисов. Москва, 8 – 12 апреля 2019 года. https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2019/data/section_37_16386.htm
6. Кузнецов А.С. *Синтез нанокристаллов ортоферрита висмута разложением тартратных комплексов* // **XVIII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: К 150-летию Периодического закона Д.И. Менделеева»**, сборник тезисов. Звенигород, Россия, 22 – 24 ноября 2019 г, с. 118 - 119. http://www.apinch.ru/?page_id=329
7. Кузнецов А.С. *Синтез нанокристаллического ортоферрита висмута разложением тартратных комплексов* // **Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2020»**, сборник тезисов. Москва, 10 - 27 ноября 2020. https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2020_2/data/section_39_19549.htm
8. Кузнецов А.С. *Изготовление фотонно-кристаллических темплатов на основе гибридной фотокомпозиции OrmoComp[®] методом двухфотонной 3D-печати* // **64-я Всероссийской научной конференции МФТИ** (секция «Электроника, фотоника и молекулярная физика»), сборник тезисов. Долгопрудный, Россия, 29 ноября – 3 декабря 2021.
9. Кузнецов А.С. Колымагин Д.А. *Изготовление фотонно-кристаллических темплатов со структурой «дровяной поленницы» из гибридного фотокомплзита OrmoComp[®] методом двухфотонной «3D-печати»* // **XX Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: материалы с функционально активной поверхностью»**, сборник тезисов. Звенигород, Россия, 12 – 14 ноября 2021, с. 99 – 100.

Preparation of microstructures with submicron periodicity by two-photon 3D printing followed by thermal annealing

Kuznetsov A.S.

Supervisors: Ph.D., Associate Professor Klimonsky S.O.; Ph.D., Professor Vitukhnovsky A.G.

Photonic crystal structures with a complete (observable for all directions) photonic band gap are of great interest for quantum optics and photonics⁴ for example, unique possibilities for controlling the emission and propagation of radiation have been theoretically predicted and, for the case of the near-infrared region, experimentally shown for such materials. Unfortunately, the task of obtaining them for the visible light is currently not completely solved. The latter requires the production of structures with a period of about several hundred nanometers from highly refractive (probably inorganic or hybrid) materials. Since their direct manufacture is extremely difficult, the way to obtain a suitable photonic crystal template with subsequent inverting by a material with a high refractive index looks promising.

In this regard, the purpose of our work becomes relevant: to determine the parameters of two-photon lithography suitable for the manufacture of high-quality photonic crystal templates with a woodpile structure based on a hybrid photoresist OrmoComp[®] and a temperature treatment regime that allows to achieve submicron periodicity in such structures without their destruction. Our main tasks were obtaining samples of "woodpiles" based on OrmoComp[®] by two-photon 3D printing, electron microscopic examination of manufactured structures in order to determine suitable printing and development parameters, selection of temperature treatment mode and annealing of samples in an inert atmosphere in order to reduce their period.

In our experiments a Nanoscribe Photonics Professional GT setup with a femtosecond titanium-sapphire laser was used (wavelength – about 780 nm, pulse length – 150 fs, repetition rate – 80 MHz). The speed of the substrate during printing was up to 170 microns/s. For the development of samples, a "standard" two-stage protocol was used, consisting of a 20-minute exposure in the OrmoDev[®] developer (a mixture of isopropanol and methyl ethyl ketone) and a 30-second exposure in Novec 6100 liquid (a mixture of methoxyperfluorobutanol and methoxyperfluorizobutanol) to reduce deformations during drying, or its modified version in which after 10 minutes of development in The OrmoDev[®] sample was moved to a vessel with a pure developer and the next 10 minutes of exposure were held under a UV lamp. The heat treatment mode selected by us included heating to 550 °C at a rate of 0.5 °C/min and holding at a maximum temperature for 30 minutes at a constant flow of Ar at 20 ml/min.

In the case of the standard protocol obtaining of high-quality structures was difficult due to the deformation of samples printed at an average laser power of 14 mW or less and the tendency to form a solid block of material instead of a periodic structure at a power of 16 mW or higher. At the same time, the protocol with additional UV illumination allowed to obtain high-quality structures in the range from 12.5 up to 15 mW. As a result of annealing, woodpiles with a size of 25 by 25 microns and a height of 25 microns were compressed without pronounced deformations, but their height was not enough to achieve isotropic compression; similar samples with a height of 50 microns, on the contrary, achieved isotropic compression at a certain distance from the substrate, but, due to insufficient strength, they were deformed. This problem was solved by increasing the lateral dimensions of the structures to 30 by 30 microns – in this case, the woodpiles were isotropically compressed by 2.05 – 2.4 times without deformations.

Thus, we made samples of woodpiles based on OrmoComp[®], determined the parameters of printing and development which allow to obtain high-quality structures, and selected a heat treatment mode that allows to achieve uniform compression of samples in order to obtain submicron (600 - 640 nm) periodicity.

Получение и стабилизация частиц LiMnPO_4 с помощью высоко- и низкомолекулярных поверхностно-активных веществ

Сейпиев А.К.

Руководители: д.х.н., проф. Тажибаева С.М.; к.х.н., доц. Дрожжин О.А.

Актуальность исследования связана с тем, что современные разработки в области аккумуляторных батарей широко используются для приложений с низким энергопотреблением и в основном ограничены их удельной плотностью тока до 150-200 мАч г⁻¹. Проблему ограниченной удельной емкости можно решить за счет внедрения новых материалов и конструкций аккумуляторов с высокой емкостью. В литературе указывается на применимость для этого LiMnPO_4 (ЛМП), однако частицы этого вещества склонны к слипанию. В этой связи очень важно сохранение дисперсности получаемых частиц LiMnPO_4 .

Цель исследования - синтез дисперсных частиц LiMnPO_4 , стабилизированных высоко- и низкомолекулярными ПАВ. Для этого необходимо решить задачи: стабилизации синтезируемых частиц LiMnPO_4 с помощью ПАВ различной природы; сравнительного анализа стабилизирующего действия анионного, катионного и неионного ПАВ.

Для достижения задач данного исследования необходима стабилизация ЛМП с помощью: катионного ПАВ - цетилпиридиния бромид (ЦПХ), анионного ПАВ - додецилсульфата натрия (ДДС) и полимерного неионного ПАВ - полиэтиленгликоля (ПЭГ). Для выбора метода синтеза LiMnPO_4 проведен обзор литературы по синтезу этой соли и в качестве наиболее оптимального выбран гидротермальный метод. В качестве основного метода оценки стабилизирующего действия ПАВ выбрана сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и определение размера частиц (Z-сайзер).

Для выяснения влияния ПАВ на общее состояние частиц проведены эксперименты по синтезу частиц Li_3PO_4 и LiMnPO_4 в присутствии ЦПХ, ДДС и ПЭГ концентрации 10⁻⁴ моль/л, то есть ниже их ККМ, и 10⁻⁴ осново-моль/л ПЭГ. Электронно-микроскопические исследование полученных частиц LiMnPO_4 показало, что наиболее высокий эффект стабилизации наблюдается в случае ЦПХ. Это может быть результатом адсорбции ПАВ на поверхности синтезируемых частиц и образования на них мономолекулярного защитного слоя ПАВ, препятствующего их слипанию. В случае анионного ПАВ - ДДС получаются частицы игольчатой формы и здесь трудно судить о стабилизирующем действии молекул ПАВ из-за наложения кластеров ЛМП друг на друга. При использовании в качестве ПАВ полимерного агента получается более равномерное распределение частиц. Получение электродной матрицы на основе стабилизированных форм литиймарганецфосфата показало, что после зауглероживания их поверхностей наиболее равномерное нанесение углерода на поверхность ЛМП наблюдается в случае частиц, обработанных ЦПХ.

Таким образом, использование ЦПХ, ДДС и ПЭГ обеспечивает стабилизацию дисперсных частиц LiMnPO_4 . Сравнительный анализ стабилизирующего действия ПАВ показал, что наиболее эффективным для стабилизации частиц ЛМП оказалось катионное ПАВ - ЦПХ. Это можно объяснить ориентацией наружу и высокой гидрофобностью углеводородного радикала, имеющего в своем составе пиридиновую группу, то есть нелинейностью строения радикала.

Публикации студента (<http://istina.msu.ru/profile/Adilkhan/>):

1. Сейпиев А. *Получение и стабилизация наночастиц LiMnPO_4 с помощью высоко- и низкомолекулярных ПАВ* // **Конференция молодых ученых ИПГ «Химическая физика и наноматериалы»**, сборник тезисов. Алматы, Казахстан, 18 марта 2022, с.86.

Synthesis and stabilization of LiMnPO_4 particles using high- and low-molecular-weight surfactants

Seipiyev A.K.

Supervisors: Doctor of Chemical Sciences, Professor Tazhibaeva S.M.; Ph.D., Associate Professor Drozhzhin O.A.

The relevance of the study is due to the fact that modern developments in the field of batteries are widely used for applications with low power consumption and are mainly limited by their specific current density up to $150\text{-}200 \text{ mAh g}^{-1}$. The problem of limited specific capacity can be solved by introducing new materials and designs of batteries with high capacity. The literature indicates the applicability of LiMnPO_4 (LMP) for this, but the particles of this substance are prone to sticking together. In this regard, it is very important to preserve the dispersion of the obtained LiMnPO_4 particles.

The aim of the study is the synthesis of dispersed LiMnPO_4 particles stabilized by high- and low-molecular surfactants. To do this, it is necessary to solve the following tasks: stabilization of synthesized LiMnPO_4 particles using surfactants of various nature; comparative analysis of the stabilizing effect of anionic, cationic and nonionic surfactants.

To achieve the objectives of this study, it is necessary to stabilize the LMP using: cationic surfactant - cetylpyridinium chloride (CPC), anionic surfactant - sodium dodecyl sulfate (DDS) and polymer nonionic surfactant - polyethylene glycol (PEG). To select a method for the synthesis of LiMnPO_4 , a review of the literature on the synthesis of this salt was conducted and the hydrothermal method was chosen as the most optimal. Scanning electron microscopy (SEM) and particle size determination (Z-sizer) were chosen as the main method for assessing the stabilizing effect of surfactants.

To clarify the effect of surfactants on the general state of particles, experiments were carried out on the synthesis of Li_3PO_4 and LiMnPO_4 particles in the presence of CPC, DDS and PEG concentrations of 10^{-4} mol/l , that is, below their CMC, and $10^{-4} \text{ basic mol/l}$ PEG. Electron microscopic examination of the obtained LiMnPO_4 particles showed that the highest stabilization effect is observed in the case of CPC. This may be the result of the adsorption of surfactants on the surface of the synthesized particles and the formation of a monomolecular protective layer of surfactants on them, preventing their adhesion. In the case of anionic surfactant - DDS, needle-shaped particles are obtained and it is difficult to judge the stabilizing effect of surfactant molecules here due to the superposition of LMP clusters on each other. When using a polymer agent as a surfactant, a more uniform particle distribution is obtained. Obtaining an electrode matrix based on stabilized forms of lithium manganese phosphate showed that after carbonizing their surfaces, the most uniform deposition of carbon on the surface of the LMP is observed in the case of particles treated with CPC.

Thus, the use of CPC, DDS and PEG provides stabilization of dispersed LiMnPO_4 particles. A comparative analysis of the stabilizing effect of surfactants showed that the most effective for stabilizing LMP particles was the cationic surfactant - CPC. This can be explained by the outward orientation and high hydrophobicity of the hydrocarbon radical, which has a pyridinium group in its composition, that is, the nonlinearity of the structure of the radical.

Влияние типа органических прекурсоров на основе сахаров на свойства неграфитизируемого углерода как анодного материала для натрий-ионных аккумуляторов

Апостолова М.О.

Руководители: к.х.н., в.н.с. Дрожжин О.А. ; вед. инж. Бобылёва З.В.

В области автомобилестроения и стационарных накопителей энергии натрий-ионные аккумуляторы являются перспективной заменой литий-ионным аккумуляторам, поэтому создание анодных материалов является важной и актуальной задачей. В отличие от графита, применяемого в качестве анодного материала для литий-ионного аккумулятора, твердый углерод является основным кандидатом на использование в качестве анода в активно разрабатываемой технологии натрий-ионных аккумуляторов. Твердый углерод отличается высокой емкостью для натрия - выше 250 мАч/г, простотой синтеза и обилием прекурсоров. Тип прекурсора, а также метод синтеза оказывают значительное влияние на электрохимические свойства твердого углерода, поэтому поиск оптимальной методики синтеза является актуальной задачей, что дает возможность подбора наиболее эффективной технологии синтеза.

Целью работы являлось исследование влияния прекурсора и температурного режима карамелизации на электрохимические свойства твердого углерода в качестве анодного материала для натрий-ионных аккумуляторов.

Для этого получались образцы твердого углерода из четырех прекурсоров: глюкоза, фруктоза, сахароза, лактоза в режиме температурной обработки 200°C - 1300°C, 250°C - 1300°C, 300°C - 1300°C, 350°C - 1300°C, где первое температурное значение - температура карамелизации, второе значение - температура карбонизации. Далее образцы исследовались до и после карбонизации методами: термогравиметрическим анализом, дифференциальной сканирующей калориметрией, ИК-спектроскопией с преобразованием Фурье, CHNO элементным анализом, рамановской спектроскопией, растровой электронной микроскопией. Определение электрохимических свойств методами гальваностатического зарядно-разрядного циклирования в полуячейке с металлическим натрием.

Термогравиметрический анализ, ИК-спектроскопия и элементный анализ позволяют выявить разницу в глубине протекания карамелизации. Выявлено, что твердый углерод на основе разных углеводов имеет различную морфологию.

Показано, что лучшие значения емкости (до 356 мАч/г) и кулоновской эффективности (83%) имеют анодные материалы из фруктозы, полученные при температуре ее предобработки 300°C.

Публикации студентки (<https://istina.msu.ru/profile/mariaapostolova/>):

1. Lukina, I. N., Chernogorova, O. P., Drozdova, E. I., Ekimov, E. A., Apostolova, M. O., Prokopenko, D. A., ... & Benavides, V., *Effect of synthesis parameters on the structure and properties of carbon particles formed from amorphous fullerenes*// **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, 2020, Vol. 848, No. 1, p. 012050.
2. Lukina, I. N., Apostolova, M. O., Drozdova, E. I., & Chernogorova, O. P., *Effect of fullerite powder size on the properties of composite materials synthesized at high pressure from iron-C60/70 mixtures*// **Journal of Physics: Conference Series**, Vol. 1942, No. 1, p. 012030
3. Bobyleva, Z. V., Apostolova, M. O., Lakienco, G. P., Alekseeva, A. M., Drozhzhin, O. A., & Antipov, E. V., *Features of the Synthesis of Functional Carbon Materials from Plant Carbohydrates*// **Chemistry and Technology of Fuels and Oils**, 2022, 1-5.
4. Апостолова М.О., *Анализ спектров комбинационного рассеяния света сверхупругой твердой углеродной фазы, полученной под давлением из фуллеренов*// **XVI Всероссийский-**

- ская ежегодная конференция молодых ученых и аспирантов студенты, **Физическая химия и технология неорганических материалов**, сборник тезисов, Москва, Россия, 2019, с.26-27.
5. Апостолова М.О., Бобылёва З.В., Дрожжин О.А., *Влияние типа органических прекурсоров на основе сахаров на свойства неграфитизируемого углерода как анодного материала для натрий-ионных аккумуляторов*// **XVI Международная конференция "Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах"**, сборник тезисов, Уфа, Россия, 20-24 сентября 2021.
 6. Апостолова М.О., Бобылёва З.В., Дрожжин О.А., *Влияние типа органических прекурсоров на основе сахаров на свойства неграфитизируемого углерода как анодного материала для натрий-ионных аккумуляторов*// **Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2022»**, сборник тезисов, Москва, Россия, 11-22 апреля 2022 года.
 7. Апостолова М.О., Бобылёва З.В., Дрожжин О.А., *Изучение механизма интеркаляции катионов щелочных металлов в графит* // **Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2021»**, сборник тезисов, Москва, Россия, 12-23 апреля 2021 года.

Influence of the type of organic precursors based on sugars on the properties of non-graphitizable carbon as an anode material for sodium-ion batteries

Apostolova M.O.

Supervisors: Ph.D., Leading Researcher, Drozhzhin O.A.; Leading Engineer Bobileva Z.V.

In the automobile industry and stationary energy storage, sodium-ion batteries are a promising replacement for lithium-ion batteries, that's why the creation of anode materials is an important and urgent task. Unlike graphite, which is used as an anode material for lithium-ion batteries, hard carbon is a prime candidate for use as an anode in the rapidly developing sodium-ion battery technology. Hard carbon has a high capacity for sodium - above 250 mAh/g, ease of synthesis, and an abundance of precursors. The type of precursor, as well as the synthesis method, have a significant effect on the electrochemical properties of hard carbon, so the search for the optimal synthesis technique is an urgent task, which makes it possible to select the most efficient synthesis technology.

The aim of the work was to study the effect of the precursor and the temperature regime of caramelization on the electrochemical properties of hard carbon as an anode material for sodium-ion batteries.

For this, hard carbon samples were obtained from four precursors: glucose, fructose, sucrose, lactose in the temperature treatment mode 200°C - 1300°C, 250°C - 1300°C, 300°C - 1300°C, 350°C - 1300 °C, where the first temperature value is the caramelization temperature, the second value is the carbonization temperature. Further, the samples were studied before and after carbonization by methods: thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, Fourier transform IR spectroscopy, CHNO elemental analysis, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy. Determination of electrochemical properties by methods of galvanostatic charge-discharge cycling in a half-cell with metallic sodium.

Thermogravimetric analysis, IR spectroscopy and elemental analysis reveal differences in the depth of caramelization. It was revealed that hard carbon based on different carbohydrates has different morphology.

It is shown that the best values of capacity (up to 356 mAh/g) and Coulombic efficiency (83%) are found in fructose anode materials obtained at its pretreatment temperature of 300°C.

Одномерные фотонные кристаллы и оптические микрорезонаторы на основе анодного оксида титана

Белокозенко М.А.

Руководители: к.х.н., н.с. Саполетова Н.А.; к.х.н., н.с. Кушнир С.Е.

Фотокаталитические процессы привлекают большое внимание благодаря возможности их использования для очистки окружающей среды от органических загрязняющих веществ. Одномерные фотонные кристаллы (ФК) на основе анодного оксида титана (АОТ) могут рассматриваться в качестве перспективных фотокатализаторов благодаря наличию в таких структурах фотонных запрещённых зон (ФЗЗ), на краях которых наблюдается эффект «медленного света». Этот эффект обеспечивает более эффективное взаимодействие света с веществом, что может быть использовано для увеличения фотокаталитической активности материала. Путём введения дефекта в структуру ФК возможно образование оптических микрорезонаторов (ОМ) – структур, в которых свет локализуется внутри материала, что также может способствовать увеличению эффективности взаимодействия света с веществом. Однако в настоящее время отсутствует простой, масштабируемый и точный метод получения ФК и ОМ на основе пористых плёнок АОТ с заданными оптическими характеристиками.

Целью работы является получение ФК и ОМ на основе АОТ с различным спектральным положением характеристических пиков и исследование фотокаталитической активности полученных материалов. Для достижения поставленной цели необходимо было выполнить следующие задачи: 1) исследовать влияние анодной поляризации на положение ФЗЗ ФК на основе АОТ; 2) получить ОМ на основе АОТ путём введения дефекта в структуру ФК; 3) получить ФК с различным положением ФЗЗ и исследовать их фотокаталитическую активность.

Для синтеза одномерных ФК использовали метод анодного окисления титана в электролите на основе этиленгликоля, содержащем 0,09 М NH_4F , 0,09 М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и 1,2 М H_2O , при температуре $30 \pm 0,3$ °С. Для создания периодичности структуры использовали прямоугольный профиль зависимости напряжения (U) в диапазоне 50 – 70 В от заряда анодирования (Q). Затем в электролите анодирования проводили анодную поляризацию полученных ФК, прикладывая постоянное напряжение в диапазоне 35 – 150 В. ОМ на основе АОТ были получены путём введения сдвига фазы прямоугольной волны на π в профиль анодирования ФК. На последнем этапе синтеза, образцы отжигали на воздухе при температуре 450 °С в течение 2 часов. Измерение фотокаталитической активности образцов проводили по реакции фоторазложения модельного красителя метиленового синего под действием видимого света и УФ-излучения (365 нм).

Были получены образцы ФК на основе пористого анатаза с положением первой ФЗЗ в интервале от 435 до 1283 нм при заполнении пор водой. Данные оптической спектроскопии показывают, что чем выше постоянное напряжение в процессе анодной поляризации ФК, тем быстрее сдвигается ФЗЗ в область более коротких длин волн. Коэффициенты добротности полученных ОМ на основе АОТ находятся в диапазоне значений 10,6 – 18,7. Под действием УФ-излучения фотокаталитическая активность ФК, имеющих ФЗЗ в диапазоне длин волн 407 – 463 нм, выше по сравнению с нанотрубками АОТ, не обладающими периодической структурой.

Увеличение плотности заряда, протекающего во время анодной поляризации при напряжениях 35 – 60 В, в первом приближении приводит к линейному сдвигу положения ФЗЗ в область более коротких длин волн. Этот эффект может быть использован для синтеза ФК с заданным положением ФЗЗ. Путём введения дефекта в структуру ФК впервые в мире были получены ОМ на основе АОТ. Максимальную фотокаталитическую активность при облучении УФ-излучением показывают ФК, одна из ФЗЗ которых находится вблизи электронной запрещённой зоны анатаза.

Публикации студентки (<https://istina.msu.ru/profile/BelokozenkoMA/>):

1. Белокозенко М.А., *Создание эффективных фотокатализаторов на основе оксида титана с периодической структурой* // **Международный молодёжный конкурс научных проектов "Стираем границы"**, сборник тезисов. Москва, Россия, 20-21 октября 2021, с. 20-25.
2. Белокозенко М.А., *Создание одномерных фотонных кристаллов и оптических микро-резонаторов на основе анодного диоксида титана* // **59-ая Международная научная студенческая конференция**, сборник тезисов. Новосибирск, Россия, 12-13 апреля 2021, с. 134.
3. Белокозенко М.А., Саполетова Н.А., Кушнир С.Е., Напольский К.С., *Получение фотонно-кристаллических структур на основе анодного оксида титана* // **XXVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов 2021"**, электронный ресурс. Москва, Россия, 12-13 апреля 2021.
4. Белокозенко М.А., Кушнир С.Е., Саполетова Н.А., Напольский К.С., *Влияние электрохимической обработки на оптические свойства фотонных кристаллов на основе анодного оксида титана* // **XX Конференция молодых учёных "Актуальные проблемы неорганической химии: материалы с функционально активной поверхностью"**, сборник тезисов. Звенигород, Россия, 12-14 ноября 2021, с. 79-80.

One-dimensional photonic crystals and optical microcavities based on anodic titanium oxide

Belokozenko M.A.

Supervisors: Ph.D., Researcher Sapoletova N.A.; Ph.D., Researcher Kushnir S.E.

Photocatalytic processes are attracting a lot of attention due to the possibility of using them to clean the environment from organic pollutants. One-dimensional photonic crystals (PhCs) based on anodic titanium oxide (ATO) can be considered as promising photocatalysts due to the presence of photonic band gaps (PBGs) in such structures, at the edges of which the "slow light" effect is observed. This effect provides a more efficient interaction of light with matter, which can be used to increase the photocatalytic activity of the material. By introducing a defect into the structure of a PhC, it is possible to obtain optical microcavities (OMs). OMs – the structures in which light is localized inside the material, which can also increase the efficiency of the interaction of light with matter. However, at present, there is no simple, scalable, and precise method for obtaining PhCs and OMs based on porous ATO films with desired optical characteristics.

The aim of this work is to obtain PhCs and OMs based on ATO with different spectral positions of the characteristic peaks and to study the photocatalytic activity of the obtained materials. To achieve this goal, it was necessary to perform the following tasks: 1) to study the effect of anodic polarization on the position of the PBG of PhC based on ATO; 2) to obtain OMs based on ATO by introducing a defect into the PhC structure; 3) to obtain PhCs with different PBG positions and study their photocatalytic activity.

One-dimensional PhCs were synthesized using the anodizing of titanium in an ethylene glycol-based electrolyte containing 0.09 M NH₄F, 0.09 M CH₃COONH₄, and 1.2 M H₂O at a temperature of 30 ± 0.3 °C. To create a periodicity of the structure, a square wave profile of the dependence of voltage (*U*) in the range of 50–70 V on the anodizing charge (*Q*) was used. Then, the anodic polarization of the obtained PhCs was carried out in an anodizing electrolyte by applying a constant voltage in the range of 35–150 V. ATO-based OMs were obtained by introducing a phase shift of a square wave by π into the PhC anodization profile. At the last stage of synthesis, the samples were annealed in air at a temperature of 450 °C for 2 hours. The photocatalytic activity of the samples

was measured by the photodegradation reaction of the model dye methylene blue under the visible and UV illumination (365 nm).

PhC samples based on porous anatase were obtained with the position of the first PBG in the range from 435 to 1283 nm when the pores were filled with water. Optical spectroscopy data show that the higher the DC voltage during PhC anodic polarization, the faster the PBG shifts to shorter wavelengths. The quality factors of the obtained OMs based on ATO are in the range of 10.6–18.7. Under the action of UV radiation, the photocatalytic activity of PhCs with PBGs in the wavelength range of 407–463 nm is higher compared to ATO nanotubes that have no periodic structure.

An increase in the charge density flowing during anodic polarization at voltages of 35–60 V leads, in the first approximation, to a linear shift in the position of the PBG to shorter wavelengths. This effect can be used to synthesize a PhCs with a given PBG position. By introducing a defect into the PhC structure, ATO-based OMs were obtained for the first time in the world. The maximum of photocatalytic activity upon illumination with UV radiation is shown by PhCs, one of the PBGs of which is located near the electronic band gap of anatase.

Химическое осаждение тонких пленок никелатов и ферритов редкоземельных элементов из растворов лактатов металлов

Гашигуллин Р.А.

Руководитель: к.х.н., с.н.с. Цымбаренко Д.М.

В современном мире колоссальное внимание уделяется развитию новых технологий производства функциональных материалов в виде тонких пленок. Метод химического осаждения из растворов (МОСД) характеризуется высокой воспроизводимостью, технической простотой и эффективным контролем состава и толщины получаемых покрытий. Однако для МОСД требуется разработка стабильных растворов-прекурсоров для каждого вещества. Основными проблемами на этом пути становятся несмачивание раствором подложки, слишком высокая температура термолитиза, образование побочных продуктов, таких как углерод или карбонаты металлов, и ограниченная растворимость, приводящая к кристаллизации исходных соединений и неоднородности получаемых пленок.

Целью данной работы является разработка универсальной технологии нанесения оксидных покрытий определенного состава, толщины и структуры на примере эпитаксиальных никелатов и ферритов РЗЭ. Для этого необходимо, во-первых, воспроизводимо синтезировать и изучить совместимость набора весовых компонентов для любых растворов, варьированием параметров нанесения и отжига добиться нужной структуры материала и провести измерения необходимых свойств.

Для решения этих проблем в состав растворов в изопропиловом спирте вводят диэтилентриамин: он не только способствует стабилизации раствора и достижению необходимых концентраций компонентов, но и понижает температуру окончательного разложения и гомогенизирует систему на всех стадиях за счет происходящего из-за взаимодействия со следами воды во время сушки гидролиза, предотвратить который до начала пиролиза позволяет прочность образуемых молочной кислотой с катионами металлов хелатных комплексов. Молочная кислота представляет собой α -гидроксипропионовую кислоту и существует в виде двух оптических изомеров: данная работа посвящена L(S)-молочной кислоте и ее солям – лактатам, которые вместе с полярным фрагментом содержат также алифатическую метиловую группу. Именно данная особенность позволяет использовать лактаты (в смеси с диэтилентриамином и изопропиловым спиртом) в качестве универсальных растворов-прекурсоров для МОСД. Кроме того, L-молочная кислота обладает низкой себестоимостью и биосовместима, используется в TALSPEAK-процессе, в составе контрастных агентов для МРТ, а ее соли – как биодобавки и катализаторы при производстве полилактида.

Полученные соединения $M(L\text{-Lact})_n(\text{H}_2\text{O})_m$ были охарактеризованы ТГА, ИК-спектроскопией, РФА и РСА, и успешно применены для приготовления растворов, из которых методом МОСДС на монокристалльные подложки (STO(001), LAO(001), YSZ(111)) и гибкие ленты с гетероструктурой (LAO(001), LMO(001), MgO(001), хастеллой С276) был нанесен ряд перовскитоподобных оксидных материалов ($\text{LaNiO}_3\text{-SmNiO}_3$, GdFeO_3 , LuFeO_3 и т.д.) в виде тонких пленок, для части которых показана эпитаксиальность.

Таким образом, на базе лактатов для сложных оксидов редкоземельных и некоторых переходных металлов в любом соотношении может быть достигнуто получение ориентированных пленок.

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/profile/gashigullin/>):

1. Гашигуллин Р.А., Мартынова И.А., Цымбаренко Д.М., Лактаты металлов: синтез, кристаллическое строение и применение в качестве универсальных прекурсоров тонкопленочных оксидных материалов // **X Национальная кристаллохимическая конференция**, Чегет, Приэльбрусье, Россия, 5-9 июля 2021.
2. Гашигуллин Р.А., Цымбаренко Д.М., *Строение и синтез L-лактатов металлов для технологии нанесения эпитаксиальных тонких пленок сложных оксидов со структурой перовскита* // **XXVII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2020"**, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия, 10-27 ноября 2020.
3. Гашигуллин Р.А., Мартынова И.А., Цымбаренко Д.М., *Лактаты металлов — универсальные прекурсоры тонкопленочных функциональных материалов* // **XVIII Конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии. К 150-летию Периодического закона Д.И. Менделеева"**, Пансионат МГУ "Университетский", Звенигород, Россия, 22-24 ноября 2019.

Chemical solution deposition of thin films of rare-earth nikelates and ferrites from metal lactates

Gashigullin R.A.

Supervisor: Ph.D., Senior Researcher Tymbarenko D.M.

In the modern world, tremendous attention is paid to the development of new technologies for the functional materials production in the form of thin films. The method of chemical solution deposition (MOCS D) is characterized by high reproducibility, technical simplicity and effective control of composition and thickness of the resulting coatings. However, MOCS D requires the obtaining of stable precursor solutions for each compound. The main problems in this way are the substrate non-wetting by the solution, too high thermolysis temperature, the formation of by-products such as carbon or metal carbonates, and limited solubility, leading to crystallization of the starting compounds and inhomogeneity of the resulting films.

The aim of this work is to develop a versatile technology for the oxide coatings deposition of a certain composition, thickness and structure on the example of REE nikelates and ferrites. To do this, it is necessary, firstly, to reproducibly synthesize and study the compatibility of a weight components set for any solutions, to achieve the required structure of the material by varying the deposition and annealing parameters, and to measure the required properties.

To solve these problems, diethylenetriamine is introduced into the medium of solutions in isopropyl alcohol. It not only contributes to stabilization of the solution and achievement of the required concentrations of the components, but also lowers the temperature of final decomposition and homogenizes the system at all stages due to hydrolysis taking place by interaction with traces of

water while drying, which can be prevented before the start of pyrolysis by the strength of the chelate complexes formed by lactic acid with metal cations. Lactic (α -hydroxypropionic) acid exists in the form of two optical isomers: this work is devoted to L(S)-lactic acid and its salts - lactates, which, together with a polar fragment, also contain an aliphatic methyl group. It is the feature that allows using lactates (mixed with diethylenetriamine and isopropyl alcohol) as multipurpose precursor solutions for MOCS D. In addition, L-lactic acid has a low cost and is biocompatible; it is utilized in the TALSPEAK process, as a part of contrast agents for MRI, and its salts are used as dietary supplements and catalysts in the production of polylactide.

The obtained compounds were characterized by TGA, IR spectrometry, powder and single crystal XRD analysis, and were successfully applied to prepare solutions, from which a number of perovskite-like oxide materials (LaNiO₃-SmNiO₃, GdFeO₃, LuFeO₃, etc.) thin films were deposited by the MOCS D method onto single-crystal substrates (STO (001), LAO (001), YSZ(111)) and flexible ribbons with a heterostructure (LAO (001), LMO (001), MgO (001), Hastelloy C276). Some films exhibit epitaxy.

Thus, basing on lactates, complex oxides of rare-earth and some transition metals in any ratio can be obtained as oriented films.

Перфторкарбоксилаты натрия и редкоземельных элементов (РЗЭ): синтез, свойства и применение в качестве прекурсоров тонких плёнок сложных фторидов

Шевченко А.А.

Руководитель: к.х.н., с.н.с. Цымбаренко Д. М.

Перфторкарбоксилаты металлов отличаются большим разнообразием структурных типов и образуют как молекулярные, так и полимерные цепочечные или слоистые структуры. Кроме того, они способны образовывать гетерометаллические комплексы с различными по природе катионами, например, щелочных и редкоземельных элементов, что делает их перспективными прекурсорами для получения фторидных материалов путём пиролиза. В литературе в качестве востребованных фторидных материалов чаще всего выступает сложный фторид состава NaYF₄, допированный ионами Yb и Er. Однако его получение осложнено наличием двух близких по устойчивости модификаций NaYF₄ и его подверженностью пиро-гидролизу.

Целью данной работы является синтез, характеристика структуры, термического поведения перфторкарбоксилатов, а также разработка методики их использования для получения тонкоплёночных сложных фторидов с ап-конверсионной люминесценцией, выявление влияния условий синтеза и природы исходных веществ на состав, структуру и оптические свойства полученных материалов.

Объектами исследования были выбраны соли трифторуксусной (Htfa), пентафторпропионовой (Hrpf) и гептафторбутановой (Hhfb) кислот, которые были синтезированы путём взаимодействия карбонатов или оксидов металлов с соответствующими кислотами. Характеризация полученных комплексов проводилась методами политермической рентгеновской дифракции, ТГА, ДСК и ИК-спектроскопии. По данным монокристаллической рентгеновской дифракции были установлены структуры индивидуальных комплексов Ln(hfb)₃·3H₂O (Ln = Y, Yb, Er, Tb, Eu) а также гетерометаллического комплекса с натрием. Из порошковых дифракционных экспериментов предложена модель изоструктурных безводных гептафторбутиратов РЗЭ конца ряда. Обнаружено наличие структурных фазовых переходов (180, 230 и 400 К для безводного Ln(hfb)₃), исследовано термическое поведение соединений и установлены продукты их разложения.

Тонкие плёнки сложных фторидов были нанесены методом химического осаждения из растворов перфторкарбоксилатов металлов в изопропанол с их последующим отжигом в атмосфере сухого аргона с фтороводородом. Полученные материалы анализировали рентгенографически, а также методами атомно-силовой микроскопии и люминесцентной спектроскопии. Для них были установлены зависимости фазового состава и толщины от катионного, а также анионного состава прекурсоров, зарегистрированы спектры ап-конверсионной люминесценции. Показано, что кристаллизации гексагональной фазы NaYF_4 способствует повышенное содержание натриевого прекурсора, а также допирование гадолинием. На толщину нанесённых плёнок в свою очередь напрямую влияет анионный лиганд в составе прекурсора, что может использоваться для тонкой подстройки требуемой толщины.

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/profile/ShevchenkoArAl/>):

1. Shevchenko A., Anosov A., Blinnikova D., Grebenyuk D., Tsybarenko D. *Single-Source Precursors for Chemical Solution Deposition of Up-Converting NaLnF_4 Thin Films* // **Metals**, 2022, 12 (3), p. 1-16 doi: 10.3390/met12030488
2. Шевченко А. А., Цымбаренко Д. М. Индивидуальные и смешаннометаллические гептафторбутираты натрия-РЗЭ как мономолекулярные прекурсоры для получения фторидов NaLnF_4 // **XX Всероссийская конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии: материалы с функционально активной поверхностью"**, Программа лекций и тезисы докладов, 12-14 ноября 2021 г. Можайск. Адмирал принт, 2021. С. 195-196. http://www.apinch.ru/?page_id=678
3. Блинникова Д. А., Цымбаренко Д. М., Шевченко А. А. *Синтез материалов на основе фторидов редкоземельных элементов и исследование их эмиссионных свойств* // **XX Всероссийская конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии: материалы с функционально активной поверхностью"**, Программа лекций и тезисы докладов, 12-14 ноября 2021 г. Московская область. Адмирал принт, 2021. С. 116-117. http://www.apinch.ru/?page_id=678
4. Цымбаренко Д. М., Мартынова И. А., Гребенюк Д. И., Гашигуллин Р. А., Кендин М. П., Николаева А. А., Никифоров А. В., Аносов А. А., Шевченко А. А. *Кристаллохимические подходы к разработке координационных соединений РЗЭ, ЦЗЭ и ЩЗЭ для создания функциональных материалов* // **X Национальная кристаллохимическая конференция**, 5-9 июля 2021 г. Приэльбрусье, Россия.
5. Шевченко А. А., Аносов А. А., Цымбаренко Д. М. *Нанесение и исследование плёнок сложных фторидов NaREF_4 с ап-конверсионной люминесценцией* // **XIX конференция молодых учёных "Актуальные проблемы неорганической химии: материалы для генерации, преобразования и хранения энергии"**, Программа лекций и тезисы докладов, 13-15 ноября 2020 г. Москва. Адмирал принт, 2020. http://www.apinch.ru/?page_id=561
6. Шевченко А. А. *Синтез и исследование порошков и тонких плёнок на основе фторидов РЗЭ с ап-конверсионными свойствами* // **XXVII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020»**, Сборник тезисов, 10-27 ноября 2020, г. Москва. https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2020/data/section_39_19558.htm
7. Шевченко А. А., Аносов А. А., Цымбаренко Д. М. *Синтез и исследование материалов на основе фторидов РЗЭ с люминесцентными свойствами* // **XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2019"**, 8-12 апреля 2019 года. М.: МАКС Пресс. 2019. С. 160. https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2019/data/section_37_16386.htm
8. Шевченко А. А., Аносов А. А., Цымбаренко Д. М. *Синтез и исследование эмиссионных материалов на основе фторидов РЗЭ* // **XVIII конференция молодых учёных "Актуальные проблемы неорганической химии. К 150-летию Периодического**

- закона Д.И. Менделеева", Программа лекций и тезисы докладов, 22-24 ноября 2019 г. Звенигород. Адмирал принт, 2019. С. 162-163. http://www.apinch.ru/?page_id=329
9. Grebenyuk D., Tsymbarenko D., Matynova I., Anosov A., Muysinov R., Gashigullin R., Kaul A., Nikolaeva A., Zakirov A., Shevchenko A., Ismagilov K., Nygaard R., Kendin M. *Metal-organic compounds in chemical deposition of thin film materials: design, structure and transformations // 5th EUCHEMS INORGANIC CHEMISTRY CONFERENCE (EICC-5)*, 24-28 июня 2019 г. Москва. С. 51. <https://ineos.ac.ru/en/conferences/23-activity/1325-eicc-5-en>
 10. Цымбаренко Д. М., Мартынова И. А., Гребенюк Д. И., Аносов А. А., Гашигуллин Р. А., Кендин М. П., Шевченко А. А. *Координационные соединения РЗЭ в химическом осаждении тонких пленок функциональных материалов // Всероссийская конференция "IV Российский день редких земель"*, 15-16 февраля 2018 г. Москва. С. 26-27. <https://ineos.ac.ru/conferences/conf-archive/1134-conf->

Sodium and rare-earth elements (REE) perfluorocarboxylates: synthesis, properties and application as precursors for complex fluorides thin films

Shevchenko A.A.

Supervisor: Ph.D., Senior Researcher Tsymbarenko D. M.

Metal perfluorocarboxylates complexes possess a great variety of structural types and can form both individual multinuclear and polymeric chains or layered structures. In addition, they can form heterometallic complexes with various cations such as alkaline and rare-earth elements, which makes them promising single-source precursors for the preparation of fluoride materials by pyrolysis. In the literature complex fluoride NaYF₄, doped with Yb and Er ions, is the most popular fluoride material, however, its production in the form of bulk material is complicated due to the presence of two closely related stability modifications of NaYF₄ and its tendency to pyrohydrolysis.

The aim of this work is to synthesize and characterize the structure and thermal behavior of perfluorocarboxylates as well as to develop a technique for deposition of thin film complex fluorides with up-conversion luminescence. It is also important to reveal the influence of synthesis conditions and nature of the precursors on the composition, structure, and optical properties of the obtained materials.

The salts of trifluoroacetic (Htfa), pentafluoropropionic (Hpfp) and heptafluorobutanoic (Hhfb) acids synthesized by interaction of metal carbonates or oxides with the corresponding acids were chosen as objects of this research. The obtained complexes were characterized by polythermal X-ray diffraction, TGA, DSC and FTIR spectroscopy. According to single-crystal X-ray diffraction experiments, the structures of some individual Ln(hfb)₃·3H₂O (Ln = Y, Yb, Er, Tb, Eu) as well as heterometallic complexes were established. From powder diffraction experiments a model of isostructural anhydrous heptafluorobutyrate of REE was proposed. Several phase transformations of perfluorocarboxylates were found and described (180, 230 и 400 K for Ln(hfb)₃), the thermal behavior of the compounds was investigated, and their decomposition products were established.

Thin films of complex fluorides were deposited using MOCSD method from isopropanol solutions of metal perfluorocarboxylates with their subsequent annealing in dry argon atmosphere with HF. The obtained materials were analyzed by X-ray diffraction, AFM and luminescence spectroscopy. It was shown that phase composition and thickness of fluoride thin films are strongly dependent on both cationic and anionic composition respectively. Crystallization of the hexagonal NaYF₄ could be induced via the increased content of the sodium precursor and by Gd-doping. Also, the thickness of the resulting film is directly affected by the anionic ligand of the chosen precursor, which can be used for precise control of the thickness of the film.

Критерий мезоионности и физические свойства мезоионных соединений

Сизов Г.Н.

Руководитель: д.х.н., в.н.с., проф., Бабаев Е. В.

Значимое место в органическом синтезе занимает класс соединений, называемых мезоионными. Мезоионные соединения – гетероциклические π -сопряженные нейтральные молекулы с не скомпенсированными положительным и отрицательным π -зарядом. В последнее время такие соединения все чаще упоминаются, как потенциально перспективные материалы – мезоионные жидкости, материалы для нелинейной оптики, и т. д. Однако, такие приложения значительно ограничены в виду недостаточного теоретического понимания мезоионности. Мы выделяем две проблемы. Во-первых, в настоящее время полностью отсутствует исчерпывающая классификация мезоионных структур, что, очевидно, препятствует дизайну новых молекул. Во-вторых, из-за недостаточной изученности межмолекулярных взаимодействий в мезоионных соединениях невозможно подходящим образом выбирать соединение с лучшими свойствами для, например, мезоионных жидкостей. В данной работе изучение межмолекулярных взаимодействий сводилось к изучению стабильности димеров мезоионных молекул.

Таким образом, целями работы были, во-первых, формулировка и доказательство критерия мезоионности, позволяющего расклассифицировать и перечислить все возможные мезоионные структуры, во-вторых, поиск стабильных геометрий димеров мезоионных соединений с помощью квантово-механических расчетов, а также верификация полученных результатов с помощью анализа известных кристаллических структур.

Для достижения первой поставленной цели использовалась математическая техника работы с совершенными паросочетаниями на графах, в том числе теория Кастеляйна. Для реализации полученных теорем использовалось программирование на языке Python 3. Вычисления для второй части работы проводились в программном комплексе GAMESS с помощью метода DFT (функционал CAM-B3LYP).

Основным результатом выпускной квалификационной работы является новый алгоритм, реализованный, как компьютерная программа, и позволяющий перечислить все мезоионные структуры на заданном молекулярном графе. В основу алгоритма были положен сформулированный и доказанный критерий мезоионности. Данный критерий выявляет связь понятия мезоионности с кекулеванностью определенных подграфов структуры. Во второй части работы для всех изученных структур было показано, что мезоионные пары устойчивы, в сравнении с изолированными молекулами. Определено, что наиболее устойчивая геометрия мезоионной пары – параллельно-смещенная с характерной энергией взаимодействия, характерной для слабого π -стэкинг взаимодействия (меньше 10 ккал/моль) Молекулы в мезоионных парах ориентируются, так, чтобы суммарный дипольный момент системы был равен 0. Среди литературных структур, в подавляющем большинстве случаев мезоионные пары наблюдаются.

Таким образом был сформулирован и математически строго доказан критерий мезоионности. На основе критерия была написана программа, позволяющая решить проблему мезоионности. Построена библиотека всех мезоионных структур, содержащих не более 7 неводородных атомов. Сформулирована, теоретически обоснована и верифицирована на реальных кристаллических структурах концепция мезоионной пары.

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/profile/SizovG/>):

1. Sizov G.N., Babaev E.V. *The mesoionic pair concept* // **MENDELEEV 2021, The XII International Conference on Chemistry for Young Scientists**. Book of abstracts. September 6-10 St Petersburg, p. 167. <https://istina.msu.ru/conferences/presentations/418003671/>
2. Сизов Г.Н. *Перколяционная модель жидкостной ионной нанофильтрации* // **XXIX Менделеевская школа-конференция молодых ученых**. Сборник тезисов. 22-27 апреля 2019 г. Иваново. С. 65. [http://chemeco.ru/netcat_files/File/XXIX%20Mendeleevskaya%20shkola-konferentsiya_Sbornik%20tezisov_%20el%20\(1\).pdf](http://chemeco.ru/netcat_files/File/XXIX%20Mendeleevskaya%20shkola-konferentsiya_Sbornik%20tezisov_%20el%20(1).pdf)
3. Berekchiian M.V., Petukhov D.I., Sizov G.N. *Ion transport through anodic alumina membranes* // **Euromembrane 2018**. Book of abstract. July 9-13 Valencia. p. 1268-1269. <https://istina.msu.ru/conferences/presentations/139045272/>
4. Сизов Г.Н. *Перколяционная модель диффузии ионов через нанопористые мембраны* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2019»** 8-12 апреля 2019 г. Москва [Электронный ресурс] С. 6. https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2019/data/section_33_16294.htm
5. Сизов Г.Н. *Ионный транспорт через мембраны из анодного оксида алюминия* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018»** 9-13 апреля 2018 г. Москва [Электронный ресурс] С. 124. https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_38_13314.htm
6. Сизов Г.Н. *Ионный транспорт через мембраны из анодного оксида алюминия* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2017»** 10-14 апреля 2017 г. Москва [Электронный ресурс] С. 132. https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_35_10317.htm

Mesoionicity criterion and physical properties of mesoionic compounds

Sizov G.N.

Supervisor: Doctor of Chemical Sciences, Leading Scientific Advisor, Professor Babaev E.V.

A significant place in organic synthesis is occupied by a class of compounds called mesoionic. Mesoionic compounds are heterocyclic π -conjugated neutral molecules with uncompensated positive and negative π -charges. Recently, such compounds are increasingly mentioned as potentially promising materials - mesoionic liquids, materials for nonlinear optics, etc. However, such applications are significantly limited due to insufficient theoretical understanding of mesoionicity. In this work, we highlight two problems. First, there is currently no comprehensive classification of mesoionic structures, which obviously hinders the design of new molecules. Secondly, due to insufficient knowledge of intermolecular interactions in mesoionic compounds, it is impossible to choose a compound with the best properties for, for example, mesoionic liquids. In this work, the study of intermolecular interactions was reduced to the study of the stability of dimers of mesoionic molecules.

Thus, the aims of the work were, firstly, to formulate and prove the criterion of mesoionicity, which makes it possible to classify and enumerate all possible mesoionic structures, and, secondly, to search for stable geometries of dimers of mesoionic compounds (mesoionic pairs) using quantum mechanical calculations, as well as to verify the results obtained using analysis of known crystal structures.

To achieve the first goal, the mathematical technique of working with perfect matchings on graphs was used, including the Castellain theory. To implement the obtained theorems, programming in the Python 3 language was used. The calculations for the second part of the work were carried out in the GAMESS software package using the DFT method (CAM-B3LYP functional).

The main result of the final qualification work is a new algorithm, implemented as a computer program, that allows to enumerate all mesoionic structures on a given molecular graph. The algorithm was based on the formulated and proved mesoionicity criterion. This criterion reveals the connection between the concept of mesoionicity and the Kekule property of certain subgraphs of the structure. In the second part of the work, for all the structures studied, it was shown that mesoionic pairs are stable, in comparison with isolated molecules. It was determined that the most stable geometry of a mesoionic pair is parallel-shifted with a characteristic interaction energy characteristic of a weak π -stacking interaction (less than 10 kcal/mol). Molecules in mesoionic pairs are oriented so that the total dipole moment of the system is equal to 0. Among the literature structures, in the vast majority of cases, mesoionic pairs are observed.

Thus, the mesoionicity criterion was formulated and mathematically rigorously proved. Based on the criterion, a program was written to solve the problem of mesoionicity. A library of all mesoionic structures containing no more than 7 non-hydrogen atoms has been built. The concept of a mesonic pair is formulated, theoretically justified, and verified on real crystal structures.

Синтез и исследование новых комплексов титана (IV) с фторированными и нефторированными алифатическими феноксииминовыми лигандами в качестве катализаторов полимеризации олефинов

Юй Х.

Руководители: д.х.н., проф., г.н.с. Булычев Б.М.; к.х.н., в.н.с. Гагиева С.Ч.

С быстрым развитием олефиновой промышленности, в конце 20 века появилось много работ по синтезу и созданию гомогенных одноцентровых катализаторов полимеризации олефинов нового типа - пост-металлоценовых. Это было связано с тем, что известные на тот момент времени металлоценовые системы постепенно вытесняются более дешевыми, но не менее эффективными катализаторами хелатного строения. Среди разработанных постметаллоценовых катализаторов феноксииминовые лиганды обладают особенно большим структурным разнообразием из-за их прямого синтеза и модульных характеристик. Благодаря этим разнообразным структурам разработка катализаторов на основе фенокси-имина достигла значительного прогресса.

Основной целью моей работы является новых активаторов для координационных соединений Ti(+4) и Zr(+4) с фенокси-иминными лигандами, способных формировать каталитические системы для полимеризации этилена и его сополимеризации с α -олефинами. Для достижения этой цели предстояло решить следующие задачи: (1) синтезировать фенокси-иминные лиганды классического строения и подтвердить их строение физико-химическими методами анализа; (2) получить на основе синтезированных лигандов комплексные соединения Ti(+4) и Zr(+4) и установить их структуру; (3) провести реакции полимеризации этилена и его сополимеризации в присутствии активаторов различной природы; (4) изучить влияние природы активатора на активность каталитических систем и свойства полученных полимеров.

Для синтеза 3,5-ди-трет-бутилсалицилового альдегида мы провели гидроксиметилирование ди-трет-бутилфенола с последующим окислением. Лиганды получены конденсацией этого альдегида с анилином и его тетрафтор-производным. Для синтеза дихлоридных ком-

плексов мы применили реакцию лигандов с дихлор-ди-изопропоксо-титаном(IV) в абсолютном толуоле. Алкоксидные комплексы также получены прямым синтезом, взаимодействием лигандов с тетра-изо-пропилатами титана и циркония.

Синтезировано 2 фенокси-иминных лиганда, в том числе и с полифторированным анилином, структура которых доказана методами ЯМР-спектроскопии; С участием этих лигандов получены дихлоридные и диалкоксидные комплексы титана и циркония, состав и структура которых охарактеризованы методами элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии. Для 2 комплексов структура установлена методом РСА.

Все синтезированные комплексы протестированы в реакции полимеризации этилена. Установлено, что Al/Mg со-катализаторы (смеси алкилалюминийхлоридов с дибутилмагнием) способны эффективно, по сравнению с MAO, активировать фенокси-иминные комплексы Ti(IV); MAO практически неспособен активировать диалкоксидные комплексы титана и циркония, в то время как Al/Mg со-катализаторы формируют достаточно активные системы (хотя и уступающие дихлоридным пре-катализаторам); Полученные на наших каталитических системах порошки СВМПЭ могут быть переработаны в высокопрочные ориентированные пленки, не уступающие по механическим характеристикам мировым аналогам; Показана возможность использования наших каталитических систем, не содержащих MAO, для синтеза перспективных эластомерных материалов - сополимеров этилена с октен-1 и тройных сополимеров этилен-пропилен-5-этилиден-норборнен.

Synthesis and investigation of new titanium (IV) complexes with fluorinated and non-fluorinated aliphatic phenoxyimine ligands as catalysts of olefin polymerization

Yu H.

Supervisor: Doctor of Chemical Sciences, Professor Bulychev B.M.; Ph.D., Leading Researcher Gagieva S.Ch.

With the rapid development of the olefin industry, at the end of the 20th century, many works appeared on the synthesis and creation of homogeneous single-site catalysts for the polymerization of olefins of a new type - post-metallocene. This was due to the fact that the metallocene systems known at that time were gradually being replaced by cheaper, but no less effective chelate catalysts. Among the developed post-metallocene catalysts, phenoxyimine ligands have a particularly high structural diversity due to their direct synthesis and modular characteristics. Due to these diverse structures, the development of phenoxy-imine-based catalysts has made significant progress.

The main goal of my work is new activators for Ti(+4) and Zr(+4) coordination compounds with phenoxy-imine ligands, capable of forming catalytic systems for the polymerization of ethylene and its copolymerization with α -olefins. To achieve this goal, the following tasks had to be solved: (1) to synthesize phenoxyimine ligands of the classical structure and confirm their structure by physicochemical methods of analysis; (2) to obtain Ti(+4) and Zr(+4) complex compounds based on the synthesized ligands and establish their structure; (3) carry out ethylene polymerization reactions and its copolymerization in the presence of activators of various nature; (4) to study the influence of the nature of the activator on the activity of catalytic systems and the properties of the resulting polymers.

For the synthesis of 3,5-di-tert-butylsalicylic aldehyde, we carried out the hydroxymethylation of di-tert-butylphenol followed by oxidation. The ligands are obtained by the condensation of this aldehyde with aniline and its tetrafluoro derivative. For the synthesis of dichloride complexes, we used the reaction of ligands with dichloro-di-isopropoxo-titanium(IV) in anhy-

drous toluene. Alkoxide complexes were also obtained by direct synthesis, by the interaction of ligands with titanium and zirconium tetraisopropylates.

Two phenoxyimine ligands were synthesized, including one with polyfluorinated aniline, whose structure was proved by NMR spectroscopy; With the participation of these ligands, titanium and zirconium dichloride and dialkoxide complexes were obtained, the composition and structure of which were characterized by elemental analysis, IR and NMR spectroscopy. For 2 complexes, the structure was established by X-ray diffraction.

All synthesized complexes were tested in the ethylene polymerization reaction. It has been established that Al/Mg co-catalysts (mixtures of alkylaluminum chlorides with dibutylmagnesium) are able to effectively activate Ti(IV) phenoxyimine complexes compared to MAO; MAO is practically incapable of activating titanium and zirconium dialkoxide complexes, while Al/Mg co-catalysts form rather active systems (although inferior to dichloride pre-catalysts); UHMWPE powders obtained on our catalytic systems can be processed into high-strength oriented films that are not inferior in mechanical characteristics to world analogues; The possibility of using our MAO-free catalytic systems for the synthesis of promising elastomeric materials - ethylene-octene-1 copolymers and ethylene-propylene-5-ethylidene-norbornene ternary copolymers is shown.

Экспериментальное исследование и термодинамическое моделирование фазовых равновесий в тройной системе In-Pd-Sn

Раимов К.Ш.

Руководители: к.х.н., доц. Кабанова Е.Г.; вед. электроник Павленко А.С.

Сплавы на основе палладия находят широкое применение в различных областях промышленности, химической, электротехнической, автомобильной и в водородной энергетике. Для улучшения технологических характеристик сплавы палладия легируют легкоплавкими металлами, в частности индием и оловом. Кроме того, высокую эффективность в качестве катализаторов процессов гидрирования показали интерметаллические соединения палладия с этими металлами. Основным инструментом при разработке многокомпонентных сплавов являются фазовые диаграммы, при построении которых в последнее время успешно используют метод термодинамического моделирования или CALPHAD-метод.

Целью данной работы являлось экспериментальное изучение и термодинамическое моделирование фазовых равновесий в тройной системе In-Pd-Sn. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи: экспериментально установить характер фазовых равновесий в богатой палладием части системы при температурах 500 и 800 °С; определить температуры фазовых переходов; получить согласованные термодинамические описания двойных граничных систем и выполнить термодинамический расчет тройной системы.

Экспериментальное исследование фазовых равновесий выполнено с использованием комплекса методов физико-химического анализа: растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, рентгенофазового анализа, дифференциального термического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии. Определение параметров термодинамических моделей фаз проводили с помощью модуля PARROT программного пакета Thermo-Calc, расчет фазовых равновесий и термодинамических свойств с использованием модуля POLY.

В системе In-Pd-Sn при температурах 500 и 800 °С и содержании палладия более 60 ат.% установлен характер фазовых равновесий. Определена область существования ГЦК-твердого раствора, установлена растворимость третьих компонентов в фазах InPd₃ и Pd₃Sn, обнаружено, что изоструктурные фазы InPd₂ и Pd₂Sn (структурный тип Co₂Si) образуют непрерывный ряд твердых растворов. Установлено существование нового тройного соединения

τ_1 со структурой Al_3Ti . Определены температуры фазовых переходов. Пересмотрены и унифицированы термодинамические описания двойных систем In–Pd, In–Sn и Pd–Sn. Для описания экспериментально установленной наклонной области гомогенности фазы τ_1 предложена модель $(Pd)_{0.74}(In,Pd, Sn)_{0.26}$. На основе полученных экспериментальных данных о фазовых границах и температурах фазовых переходов, а также литературных данных о термодинамических свойствах расплава выполнен расчет системы методом CALPHAD. Рассчитаны изотермические сечения при температурах 500, 700, 800 и 900 °С, и политермический разрез Pd–In50Sn50.

По итогам работы построены изотермические сечения тройной системы In–Pd–Sn при 500 и 800 °С в области богатой палладием и выполнен CALPHAD-расчет, результаты которого находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам фаз.

Публикации студента (<http://istina.msu.ru/profile/Kozimjon/>):

1. Raimov K., Pavlenko A. *Phase equilibria in the In–Pd–Sn ternary: Experimental study and CALPHAD modeling*// **CALPHAD GLOBAL**, USA, Boston, June 1-24, 2021.
2. Shaysultanov D., Raimov K., Stepanov N., Zherebtsov S., *Friction Stir Welding of a TRIP $Fe_{49}Mn_{30}Cr_{10}Co_{10}C_1$ High Entropy Alloy*// **Metals**, 2020, vol.11, p.1-15, doi: <https://doi.org/10.3390/met11010066>
3. Shaysultanov D., Raimov K., Stepanov N., *Effect of carbon content, deformation and annealing on the structure and properties of interstitial TRIP high-entropy alloys*// **Annual School of Young Scientists 2020: "Synthesis, structure and properties of high entropy materials"**, Russia, Belgorod, 14-16 October, 2020.
4. Shaysultanov D., Raimov K., Stepanov N., *Friction stir welding of the carbon-doped dual-phase high entropy alloy*// **6th International Conference on Industrial Engineering**, Russia, Sochi, 18-22 May, 2020.

Experimental investigation and thermodynamic assessment of the In–Pd–Sn system

Raimov K.S.

Supervisors: Ph.D., Associate Professor Kabanova E.G.; Ph.D., Lead Electronic Specialist Pavlenko A.S.

Palladium-based alloys are widely used for separation of gas mixtures and production of ultrapure hydrogen, as well as production of contact materials in microelectronics. Recently, intermetallic compounds of palladium with tin, gallium, and indium have attracted growing interest as heterogeneous catalysts with high selectivity. Alloying of palladium with tin and indium significantly lowers the processing temperatures of alloys, but at the same time it results to many intermetallic compounds. The properties of these compounds must be taken into account when developing compositions and choosing methods for technological processing of new materials. To do this, it is necessary to have complete information about the phase equilibria. These data can be obtained both from experiment and thermodynamic calculations, the last one became increasingly important in recent years.

The purpose of this work was to study experimentally phase equilibria in the In–Pd–Sn ternary system and its thermodynamic modeling. To achieve this goal, it was necessary to solve several problems: to establish experimentally the nature of phase equilibria in the palladium-rich region at 500 and 800 °С; to determine the temperatures of phase transitions; to unify the thermodynamic

descriptions of binary boundary systems and to perform thermodynamic calculation of the ternary system.

The experimental study of phase equilibria was carried out using a set of methods of physicochemical analysis: scanning electron spectroscopy, SEM&EDX, powder X-ray diffraction, differential thermal analysis, and differential scanning calorimetry. The parameters of thermodynamic models of phases were determined using the PARROT module of the Thermo-Calc software package, and the calculation of phase equilibria and thermodynamic properties was carried out using the POLY module.

In the In–Pd–Sn system at temperatures of 500 and 800°C and palladium content over 66 at.%, the character of phase equilibria has been established. The area of the fcc solid solution has been determined, the solubility of third components in the InPd₃ and Pd₃Sn phases has been established, and continuous series of solid solutions between isostructural InPd₂ and Pd₂Sn phases (Co₂Si structural type) has been discovered. The existence of new ternary compound τ_1 with the Al₃Ti structure has been established. The temperatures of phase transitions has been determined. The thermodynamic descriptions of In–Pd, In–Sn, and Pd–Sn binary systems have been revised and unified. The model (Pd)_{0.74}(In,Pd,Sn)_{0.26} has been proposed to describe the experimentally established inclination of τ_1 region. Based on the obtained experimental data on phase boundaries and phase transition temperatures, as well as literature data on the thermodynamic properties of the melt, the system has been calculated by the CALPHAD method. Isothermal cross sections were calculated at 500, 700, 800 and 900 °C, and the polythermal section Pd–In50Sn50 was modelled.

Based on the results obtained, isothermal cross sections of the In–Pd–Sn ternary system at 500 and 800 °C in the Pd-rich region have been constructed and CALPHAD calculation has been performed. The results of modelling are in good agreement with the experimental data on phase equilibria and thermodynamic properties of the phases.

Сложные бромиды в тройных системах CsBr-AgBr-InBr₃ и CsBr-CuBr-InBr₃

Юлдошев Дж.З.

Руководитель: к.х.н., доц. Григорьева А.В.

Последние годы свинцово-галогенидные перовскиты привлекают внимание благодаря удачному сочетанию оптических и электрических свойств и широким возможностям их применения в фотоэлектрических устройствах, детектировании рентгеновских лучей и фотоприемниках, твердотельном освещении и дисплеях. Тем не менее, токсичность свинца ограничивают промышленное изготовление и распространение устройств на основе этих перовскитов. Недавние исследования показали, что замена двух двухвалентных ионов Pb²⁺ на пару одновалентного и трехвалентного катионов металлов с образованием так называемых «двойных перовскитов» может быть эффективным подходом для поиска новых перспективных составов и устранения недостатков свинцово-галогенидных перовскитных устройств. Для тройных систем CsBr-AgBr-InBr₃ и CsBr-CuBr-InBr₃ было предсказано существование фаз Cs₂AgInBr₆ и Cs₂CuInBr₆ со структурой двойного перовскита. Фаза Cs₂AgInBr₆ перспективна в связи с предсказанными для нее свойствами прямозонного полупроводника ($E_g = 1,3 - 1,9$ эВ) с большим временем жизни носителей заряда при низкой вероятности захвата электронов или дырок собственными примесными уровнями.

Цель данной работы изучение равновесия в двойных и тройных системах бромидов, определяющие возможность формирования фаз со структурой «двойного перовскита» Cs₂AgInBr₆ и Cs₂CuInBr₆ в результате твердофазного и растворного методов синтеза.

Методом ампульного синтеза были синтезированы бинарные бромиды CsAgBr_2 , $\text{Cs}_3\text{In}_2\text{Br}_9$, Cs_2InBr_5 , CsCu_2Br_3 . Рентгенофазовый анализ показал, что полученные образцы являются однофазными.

Методом ампульного синтеза были синтезированы образцы состава $\text{Cs}_2\text{AgInBr}_6$ и $\text{Cs}_2\text{CuInBr}_6$. Получены несколько образцов, синтезированных при интервале температуры 300°C – 650°C . По результатам рентгенофазового анализа при условиях синтеза образовались фазы Cs_2AgBr_3 , $\text{Cs}_3\text{In}_2\text{Br}_9$, Cs_2InBr_5 и CsCu_2Br_3 .

Растворным методом были получены образцы состава $\text{Cs}_2\text{AgInBr}_6$ и $\text{Cs}_2\text{CuInBr}_6$. В качестве растворителей использовались смешанные растворители ДМФА-НВr, ДМСО-НВr и НВr. По результатам рентгенофазового анализа была установлено, что образцы содержат фазы Cs_2AgBr_3 , $\text{Cs}_3\text{In}_2\text{Br}_9$, Cs_2InBr_5 и CsCu_2Br_3 .

Анализ фазовых равновесий в тройной системе CsBr-AgBr-InBr_3 показал термодинамическую устойчивость двойных бромидов $\text{Cs}_3\text{In}_2\text{Br}_9$, Cs_2InBr_5 и Cs_2AgBr_3 , что, вероятно, является препятствием для образования фазы «двойного перовскита» $\text{Cs}_2\text{AgInBr}_6$ в условиях ампульного синтеза. Показано, что фазы двойных перовскитов $\text{Cs}_2\text{AgInBr}_6$ и $\text{Cs}_2\text{CuInBr}_6$, описанные в литературе не формируются в условиях ампульного синтеза в диапазоне температур 300°C – 650°C , а также из растворов ДМФА и ДМСО в присутствии НВr.

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/profile/JahongirYuldoshev/>):

1. Юлдошев Дж.З. *Уточнение фазовые равновесия в тройной системе CsBr-AgBr-InBr₃*// **Материалы молодежного научного форума «Ломоносов-2021»**, издательство «МАКС Пресс» Москва, сборник тезисов, 12-23 апреля 2021.
2. Камиллов Р.Х., Юлдошев Дж.З., Кнотько А.В., Григорьева А.В. *Phase equilibrium in ternary systems of CsBr-CuBr-InBr₃ and CsBr-AgBr-InBr₃* // **Sino-Russian Symposium on Materials Science and Processing Technology**, Казань, Россия, 25-26 ноября 2021.
3. Юлдошев Дж.З. *Сложные бромиды в тройных системах CsBr-AgBr-InBr₃ и CsBr-CuBr-InBr₃*// **Материалы молодежного научного форума «Ломоносов-2022»**, издательство «МАКС Пресс» Москва, сборник тезисов, 12-23 апреля 2022
4. Юлдошев Дж.З. *Синтез «двойного перовскита» Cs₂CuInBr₆ ампульным и растворными методами*// **International Scientific and Practical Conference "Materials Science, Forming Technologies and Equipment 2022" (ICMSSTE 2022)**, издательство "Антиква", Ялта, 16-19 мая 2022.

Complex bromides in the ternary systems CsBr-AgBr-InBr₃ and CsBr-CuBr-InBr₃

Yuldoshev J.Z.

Supervisor: Ph.D., Associate Professor Grigorieva A.V.

In recent years, lead-halide perovskites have attracted attention due to the successful combination of optical and electrical properties and their wide range of applications in photovoltaic devices, X-ray detection and photodetectors, solid-state lighting and displays. However, the toxicity of lead limit the industrial production and distribution of devices based on these perovskites. Recent studies have shown that replacing two divalent Pb^{2+} ions with a pair of monovalent and trivalent metal cations to form so-called “double perovskites” can be an effective approach to search for new promising compositions and eliminate the shortcomings of lead-halide perovskite devices. For the CsBr-AgBr-InBr_3 and CsBr-CuBr-InBr_3 ternary systems, the existence of $\text{Cs}_2\text{AgInBr}_6$ and $\text{Cs}_2\text{CuInBr}_6$ phases with the double perovskite structure was predicted. The $\text{Cs}_2\text{AgInBr}_6$ phase is promising due to the predicted properties of a direct-gap semiconductor ($E_g = 1.3$ – 1.9 eV) for it

with a long lifetime of charge carriers and a low probability of electron or hole capture by intrinsic impurity levels.

The purpose of this work is to study the equilibrium in binary and ternary systems of bromides, which determine the possibility of forming phases with the "double perovskite" structure $\text{Cs}_2\text{AgInBr}_6$ and $\text{Cs}_2\text{CuInBr}_6$ as a result of solid-phase and solution methods of synthesis.

Binary bromides CsAgBr_2 , $\text{Cs}_3\text{In}_2\text{Br}_9$, Cs_2InBr_5 , CsCu_2Br_3 were synthesized by the ampoule synthesis method. X-ray phase analysis showed that the obtained samples are single-phase.

Samples of the composition $\text{Cs}_2\text{AgInBr}_6$ and $\text{Cs}_2\text{CuInBr}_6$ were synthesized by the ampoule synthesis method. Several samples synthesized at a temperature range of 300°C - 650°C were obtained. According to the results of X-ray phase analysis under the synthesis conditions, the Cs_2AgBr_3 , $\text{Cs}_3\text{In}_2\text{Br}_9$, Cs_2InBr_5 , and CsCu_2Br_3 phases were formed.

Samples of the composition $\text{Cs}_2\text{AgInBr}_6$ and $\text{Cs}_2\text{CuInBr}_6$ were obtained by the solution method. Displaced solvents DMF-HBr, DMSO-HBr, and HBr were used as solvents. The result of X-ray phase analysis was found that the samples contain the phases Cs_2AgBr_3 , $\text{Cs}_3\text{In}_2\text{Br}_9$, Cs_2InBr_5 , and CsCu_2Br_3 .

An analysis of phase equilibria in the ternary system CsBr-AgBr-InBr₃ showed the thermodynamic stability of the double bromides $\text{Cs}_3\text{In}_2\text{Br}_9$, Cs_2InBr_5 , and Cs_2AgBr_3 , which is probably an obstacle to the formation of the "double perovskite" phase $\text{Cs}_2\text{AgInBr}_6$ under ampoule synthesis conditions. It has been shown that the phases of double perovskites $\text{Cs}_2\text{AgInBr}_6$ and $\text{Cs}_2\text{CuInBr}_6$ described in the literature are not formed under the conditions of ampoule synthesis in the temperature range of 300°C – 650°C , and also from DMF and DMSO solutions in the presence of HBr.

Люминесцентные материалы на основе меди(I)

Кун Ш.

Руководитель: к.х.н., доц. Григорьева А.В.

В последние годы галогенные соединения на основе меди(I) стали новым популярным направлением исследования всвязи с перспективой их применения в роли люминофоров для освещения и дисплеев. Исследование фотоэлектрических свойств неорганических и гибридных галогенкупратов(I) и их применений началось в 2018 году. За короткое время в ряде работ было показано, что сложные галогениды на основе меди(I) могут применяться в различной оптоэлектронной технике, например, в роли фотоприемников, светодиодов белого излучения, фотоприемников глубокого ультрафиолетового излучения, детекторов рентгеновского излучения, УФ-детекторов и других устройств. Галогенкупраты(I) обладают яркой люминесценцией, лучшей стабильностью по сравнению с органическими аналогами, низкой токсичностью. В то же время, до сих пор существует много нерешенных задач по эффективному получению сложных галогенидов меди(I) в виде порошков и пленок и исследованию факторов, влияющих на их фазовые превращения. Изучение механизма люминесценции неорганических галогенкупратов(I) также важно для улучшения их характеристик и дальнейшего практического применения.

Цель данной работы состоит в изучении условий формирования галогенкупратов(I) цезия в поликристаллическом и нанокристаллическом состоянии и анализе их фотолюминесцентных свойств. Были определены фазовые равновесия в бинарных системах $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ - Cs_2CuBr_3 , $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ - CsCu_2Br_3 , CsCu_2I_3 - Cs_2CuBr_3 и CsCu_2I_3 - CsCu_2Br_3 при $T = 280^\circ\text{C}$ - 620°C , времени отжига 24-48 ч. и установлены областей гомогенности; Исследованы галогениды в системе $\text{CsCu}_2(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ методами ДСК и ЭПР и анализированы фотолюминесценция их порошков. Синтезированы наночастицы $\text{CsCu}_2(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ и исследованы морфологии наночастиц; а также формированы плёнки на основе наноструктур общего состава $\text{CsCu}_2(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ и исследованы оптических и фотолюминесцентных свойств плёнок.

Образцы, полученные методом ампульного синтеза при 280⁰С и 620⁰С на четырех разрезах, являлись одно-, двух- или трехфазными и содержали известные иодидные фазы и бромидные фазы. При синтезе образцов общего состава CsCu₂(I_{1-x}Br_x)₃, для ряда образцов с малыми значениями *x* присутствовала примесная фаза Cs₃Cu₂I₅. Показано, что механохимический метод также может быть применен для синтеза фаз галогенидов CsCu₂(I_{1-x}Br_x)₃.

Показано, что образцы составов CsCu₂I_{3-x}Br_x, полученные ампульным методом при 620⁰С, обладают наиболее интенсивной ФЛ при возбуждении длинами волн 312нм и 365нм, а также фотолуминесцируют синим цветом под воздействием рентгеновского излучения.

В рамках данной работы впервые были получены наночастицы и наностержни общего состава CsCu₂(I_{1-x}Br_x)₃ при разных времени синтеза при T = 180⁰С. С увеличением времени синтеза при 180⁰С размер наночастиц на системе CsCu₂(I_{1-x}Br_x)₃ увеличивается. Полученные наночастицы имеют форму стержней. Длина наностержней варьируется в диапазоне 200 – 4000 нм, толщина 20 – 500 нм. Форм-фактор наночастиц составляет ~10.

Проведено исследование влияния кислотной среды (HI, HBr) на форму частиц на примере состава CsCu₂I_{1,5}Br_{1,5}. В условиях избытка HI и HBr формируются наностержни CsCu₂I_{1,5}Br_{1,5} с большей текстурой.

Впервые были синтезированы наночастицы смешанного состава CsCu₂(I_{1-x}Br_x)₃ при *x*=0, 0,25, 0,5, 0,75 и 1 при 180⁰С. Наностержни CsCu₂I₃ излучает яркий желтый свет. Наностержни CsCu₂Br₃ излучают зеленные свет. Показано, что максимум фотолуминесценции образцов смешанного состава смещается от желтого к зеленому цвету с ростом степени замещения *x*.

Luminescent materials based on complex copper (I) halides

Kun Sh.

Supervisor: Ph.D., Associate Professor Grigorieva A. V.

In recent years, copper(I)-based halide compounds have become a new popular research area due to the prospect of their application as luminophores for lighting and displays. Research on the photovoltaic properties of inorganic and hybrid halogenocuprates(I) and their applications began in 2018. Recently, a number of studies have shown that complex copper(I)-based halides can be used in a variety of optoelectronic applications, such as photodetectors, white light emitting diodes, deep ultraviolet photodetectors, x-ray detectors, UV detectors, and other devices. Halogenocuprates(I) have bright luminescence, better stability compared to their organic counterparts, and low toxicity. At the same time, there are still many unsolved problems related to efficient preparation of complex copper(I) halides in the form of powders and films and study of factors that affect their phase transformation. The study of the luminescence mechanism of inorganic halogenocuprates(I) is also important for their improvement and further practical application.

The aim of this work is to study the conditions of formation of cesium halogenocuprates(I) in polycrystalline and nanocrystalline states and analyze their photoluminescent properties. The phase equilibria in the binary systems Cs₃Cu₂I₅- Cs₂CuBr₃, Cs₃Cu₂I₅ - CsCu₂Br₃, CsCu₂I₃ - Cs₂CuBr₃ and CsCu₂I₃ - CsCu₂Br₃ at T= 280⁰С-620⁰С, annealing time 24-48 h. and the areas of homogeneity were established; The halides in the CsCu₂(I_{1-x}Br_x)₃ system were studied by DSC and XRD methods and the photoluminescence of their powders were analyzed. Nanoparticles of CsCu₂(I_{1-x}Br_x)₃ were synthesized and the morphologies of nanoparticles were studied; and films based on nanostructures of CsCu₂(I_{1-x}Br_x)₃ were formed and the optical and photoluminescent properties of films were studied.

In this study, the samples obtained by mechanochemical and samples after 48 hours of heating, by XRD method were investigated. The nanostructures on the general composition of CsCu₂(I_{1-x}Br_x)₃ were studied by XRD, TEM, SEM, and PL methods.

The samples obtained by ampoule synthesis at 280^oC and 620^oC in four sections were one-, two- or three-phase and contained known iodide phases and bromide phases. When synthesizing samples of the general composition CsCu₂(I_{1-x}Br_x)₃, the impurity phase Cs₃Cu₂I₅ was present for a number of samples with small values of x. It is shown that the mechanochemical method can also be applied for the synthesis of CsCu₂(I_{1-x}Br_x)₃ halides.

It was shown that the samples of CsCu₂(I_{1-x}Br_x)₃ compositions obtained by ampoule method at 620^oC exhibit the most intense FL when excited by 312nm and 365nm wavelengths, and also photoluminesce blue when exposed to X-rays.

In this work, nanoparticles and nanorods of the general composition CsCu₂(I_{1-x}Br_x)₃ at different synthesis times at T = 180^oC were obtained for the first time. As the synthesis time at 180^oC increases, the size of nanoparticles on the CsCu₂(I_{1-x}Br_x)₃ system increases. The obtained nanoparticles are rod-shaped. The length of the nanorods varies from 200 to 4000 nm, with a thickness of 20 to 500 nm. The shape factor of the nanoparticles is ~10.

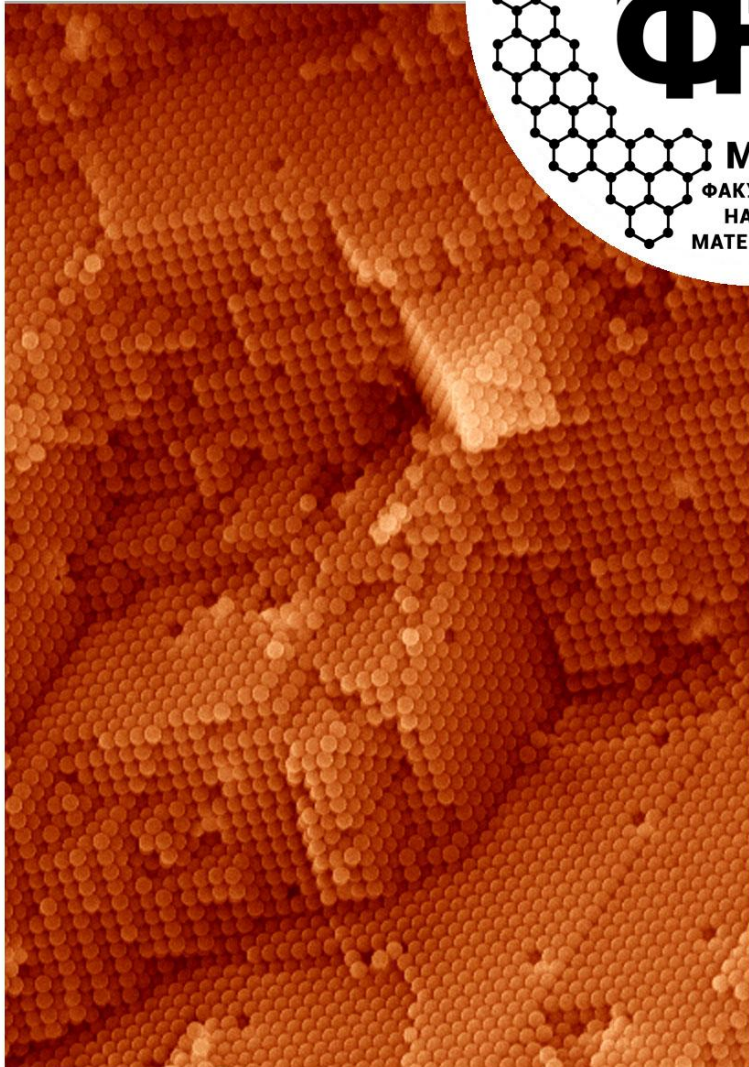
The effect of acid environment (HI, HBr) on the particle shape was investigated by the example of CsCu₂I_{1.5}Br_{1.5} composition. Under the conditions of excess of HI and HBr, CsCu₂I_{1.5}Br_{1.5} nanorods with larger texture are formed.

Mixed composition CsCu₂(I_{1-x}Br_x)₃ nanoparticles at x=0, 0.25, 0.5, 0.75 and 1 at 180^oC were first synthesized. CsCu₂I₃ nanorods emit bright yellow light. CsCu₂Br₃ nanorods emit green light. It is shown that the photoluminescence maximum of samples of mixed composition shifts from yellow to green with increasing degree of substitution x.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

A series of horizontal dotted lines for taking notes.





www.fnm.msu.ru
www.nanometer.ru