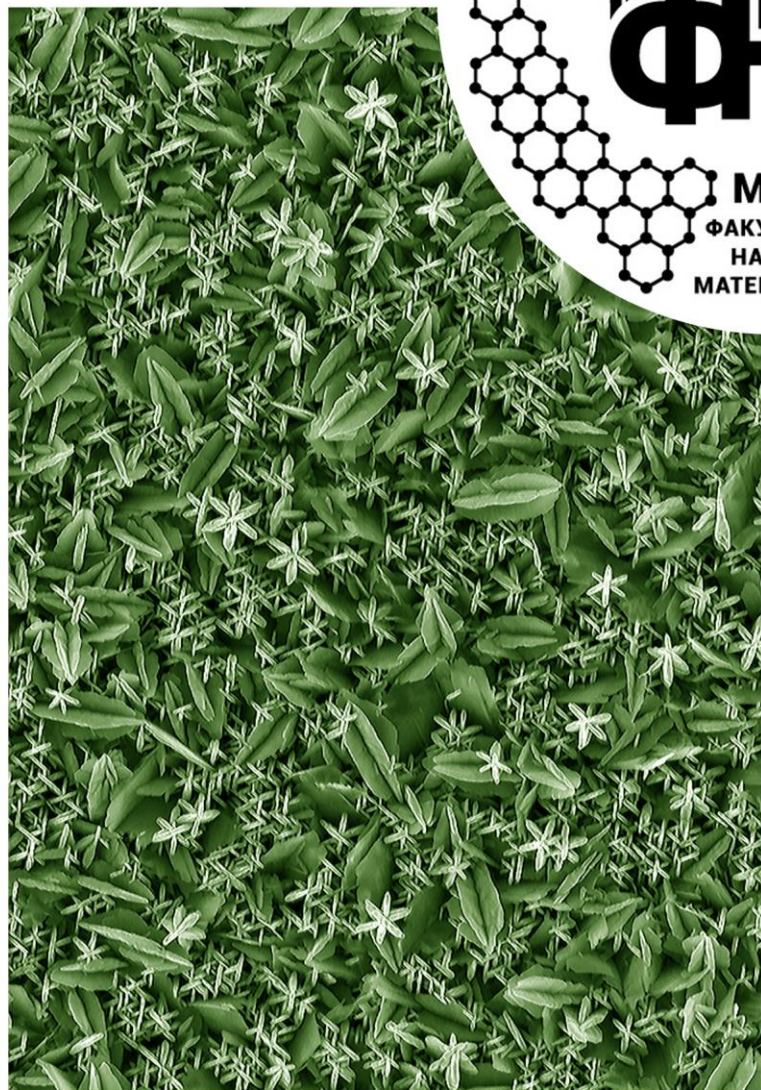
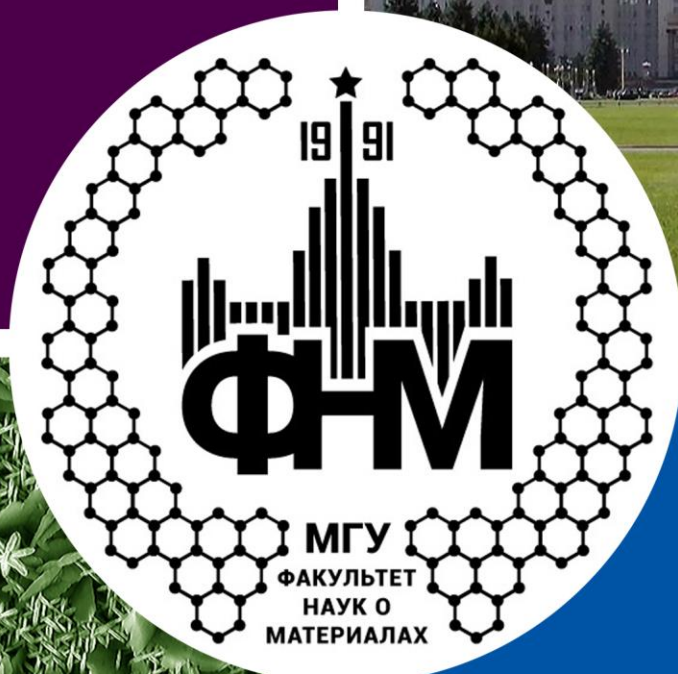


Материалы к
защитам выпускных
квалификационных
работ бакалавров
2023



**Факультет
наук о
материалах
МГУ**

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

СОДЕРЖАНИЕ

Подготовка бакалавров на Факультете наук о материалах МГУ.....	3
Состав Государственной экзаменационной комиссии	5
Расписание защит квалификационных работ бакалавров.....	6
5 июня (понедельник)	6
6 июня (вторник)	7
7 июня (среда).....	8
8 июня (четверг)	9
Аннотации квалификационных работ бакалавров	10
Беликова Д.Е.....	10
Орлов А.К.	12
Хульт Е.К.....	14
Болобаев К.С.....	15
Арабов Р.И.....	16
Каплина М.Д.....	18
Гончаров Т.А.	19
Кирьянова А.В.....	20
Капелюшников А.С.....	22
Артамонов К.А.	24
Мурашко А.М.....	25
Крот А.Д..	28
Кузнецов К.М.	30
Бирюков А.С.....	32
Тупикин Ю.А.....	33
Татаренко А.Ю.	35
Корнеева Е.Ю.	36
Карпов И.А.	38
Попков М.А.	39
Стрельникова А.Б.....	41
Тумбинский К.А.....	43

ПОДГОТОВКА БАКАЛАВРОВ НА ФАКУЛЬТЕТЕ НАУК О МАТЕРИАЛАХ МГУ

Естественнонаучная направленность подготовки сосредоточена на химии, физике и механике. Пересечение областей этих дисциплин – это основное поле экспериментальной работы учащихся. Именно по такой схеме происходит подготовка студентов. Сегодня это двухступенчатая система «бакалавриат-магистратура».

Программа обучения бакалавров включает базовую (157 зач.ед.) и вариативную (47 зач.ед.) части¹. Здесь содержатся дисциплины общекультурной, общенаучной и профессиональной подготовки. Важным фактором, способствующим развитию творческой активности студентов, является то, что научная работа входит в учебный план. Форма отчетности – это обязательные студенческие конференции, которые проводятся по окончании каждого семестра. Место выполнения научной работы неограниченно своим факультетом. Студенты уже с первого семестра могут работать в лабораториях химического, физического факультетов, институтов РАН и других, согласованных с администрацией, организаций. 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 бакалавров-выпускников за 2015-2023 годы представлено в таблице.

Сведения о бакалаврах ФНМ

	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023
Общее число студентов	20	21	19	26	19	19	22	19	21
Число студентов с публикациями	20	20	19	24	19	19	21	18	19
Общее число публикаций (статей)	132 12	135 16	122 11	185 27	140 23	86 25	187 32	94 13	168 39
Оценки за защиту диплома									
«отлично»	19	18	17	26	17	18	18	18	
«хорошо»	1	2	1	0	2	1	3	1	
«удовлетворительно»	0	1	1	0	0	0	0	0	
Число работ, отмеченных ГЭК и институтами РАН	7	9	5	9	9	9	8	8	
Число дипломов с отличием	3	9	3	11	3	4	9	8	

В 2023 году выпускные квалификационные работы будет защищать 21 бакалавр факультета. Общее число публикаций составляет 168, из них 39 статей. Работы выполняли на кафедрах неорганической, аналитической, общей,

¹ http://www.fnm.msu.ru/images/files/documents/study/curriculum/bach_curr.pdf

физической химии, химической энзимологии, радиохимии Химического факультета МГУ, лаборатории новых материалов для солнечной энергетики Факультета наук о материалах МГУ, на кафедре физики низких температур и сверхпроводимости Физического факультета МГУ, Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Институте физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН.

Оценивать работы будет высококвалифицированная и объективная комиссия, возглавляемая членом-корреспондентом РАН, доктором технических наук, заместителем директора ИОНХ РАН по научной работе, заведующим лабораторией теоретических основ химической технологии Вошкиным Андреем Алексеевичем. 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, научный сотрудник Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова Харченко Андрей Васильевич.

**СОСТАВ ГОСУДАРСТВЕННОЙ
ЭКЗАМЕНАЦИОННОЙ КОМИССИИ
по направлению 04.03.02 «Химия, физика и механика материалов»**

1	Вошкин Андрей Алексеевич – председатель	чл.-корр. РАН, д.т.н., зам. директора ИОНХ РАН
2	Иевлев Валентин Михайлович	академик РАН, д.ф.-м.н., проф., зав. каф., ФНМ МГУ // профессор, Воронежский ГУ
3	Левашов Евгений Александрович	академик РАЕН, д.т.н., проф., зав. каф., МИСИС
4	Гудилин Евгений Алексеевич	чл.-корр. РАН, д.х.н., проф., зав. каф., ФНМ МГУ // с.н.с. ИОНХ РАН
5	Иванов Владимир Константинович	чл.-корр. РАН, д.х.н., директор ИОНХ РАН
6	Пономаренко Сергей Анатольевич	чл.-корр. РАН, д.х.н., директор Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН
7	Калинина Мария Александровна	д.х.н., проф., ИФХЭ РАН
8	Кауль Андрей Рафаилович	д.х.н., проф., зав. лаб., Химический ф-т МГУ // научный руководитель ЗАО «Суперокс»
9	Кнотько Александр Валерьевич	д.х.н., проф., ФНМ МГУ
10	Лисичкин Георгий Васильевич	д.х.н., проф., зав. лаб., Химический ф-т МГУ
11	Скипетров Евгений Павлович	д.ф.-м.н., профессор, Физический ф-т МГУ
12	Успенская Ирина Александровна	д.х.н., проф., зав. лаб., Химический ф-т МГУ
13	Черникова Елена Вячеславовна	д.х.н., проф., Химический ф-т МГУ
14	Шляхтин Олег Александрович	д.х.н., в.н.с., Химический ф-т МГУ
15	Мальков Михаил Аркадьевич	к.т.н., доц., директор ООО «Мэйертон Инжиниринг»
16	Путляев Валерий Иванович	к.х.н., доц., Химический ф-т МГУ
17	Филиппов Ярослав Юрьевич	к.х.н., преподаватель, Институт механики МГУ
18	Шаталова Татьяна Борисовна	к.х.н., зам. декана ФНМ по учебной работе
19	Саранин Данила Сергеевич	к.т.н., с.н.с., НИТУ «МИСИС»
	Харченко Андрей Васильевич – секретарь	к.х.н., н.с., Химический ф-т МГУ

РАСПИСАНИЕ ЗАЩИТ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ БАКАЛАВРОВ

5 июня (понедельник), ауд. 235 лаб. корп. Б

Время	Бакалавр	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
11:00 – 11:05	Вступительное слово Председателя Государственной экзаменационной комиссии				
11:05 – 11:40	Беликова Дарья Евгеньевна	Синтез и исследование оптических свойств новых люминофоров на основе гибридных галогенкупратов	Лаборатория новых материалов для солнечной энергетики, Факультет наук о материалах МГУ	к.х.н., н.с. Фатеев Сергей Анатольевич	к.х.н., ст. преп. Берекчиян Михаил Вартанович Факультет наук о материалах МГУ
11:40 – 12:15	Орлов Алексей Константинович	Диамид дикарбоновая кислота как экстрагент для извлечения палладия из азотно- и солянокислых растворов	Лаборатория дозиметрии и радиоактивности окружающей среды, кафедра радиохимии, Химический факультет МГУ	к.х.н., м.н.с. Евсюнина Мария Валерьевна	к.х.н., доц. Смирнова Светлана Валерьевна Химический факультет МГУ
12:15 – 12:50	Хульт Энни Кеннетовна	α -Замещённые пирролидиндиамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот для экстракции трёхвалентных f-элементов	Лаборатория дозиметрии и радиоактивности окружающей среды, кафедра радиохимии, Химический факультет МГУ	к.х.н., доц. Матвеев Петр Игоревич	д.х.н., в.н.с. Уточникова Валентина Владимировна Химический факультет МГУ
12:50 – 13:25	Болобаев Кирилл Сергеевич	Магнитные свойства соединений с 1D-магнитной структурой $\text{Cu}_2(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_3(\text{NO}_2 - \text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)$	Лаборатория квантовых кооперативных явлений, кафедра физики низких температур и сверхпроводимости, Физический факультет МГУ	к.ф.-м.н., н.с. Козлякова Екатерина Сергеевна	к.х.н., м.н.с. Елисеев Артем Анатольевич Химический факультет МГУ
13:25 – 14:00	Арабов Рустам Искандарович	Электрохимический синтез биметаллических Ag/Au инвертированных опалов	Кафедра наноматериалов, Факультет наук о материалах МГУ	к.х.н., доц. Григорьева Анастасия Вадимовна	к.х.н., н.с. Саполетова Нина Александровна Химический факультет МГУ

6 июня (вторник), ауд. 235 лаб. корп. Б

Время	Бакалавр	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
11:00 – 11:05	Вступительное слово Председателя Государственной экзаменационной комиссии				
11:05 – 11:40	Каплина Мария Дмитриевна	Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системах ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – <i>o</i> -ксилол – ди-(2-этилгексил)фосфат лантана (празодима, тербия, лютеция)	Лаборатория химической термодинамики, кафедра физической химии, Химический факультет МГУ	к.х.н., доц. Курдакова Светлана Владимировна	д.х.н., проф. Борщевский Андрей Яковлевич Химический факультет МГУ
11:40 – 12:15	Гончаров Тимофей Андреевич	Нанокристаллические оксиды SnO ₂ и In ₂ O ₃ , модифицированные наночастицами Ag и органическими комплексами Ag(I), как материалы для газовых сенсоров	Лаборатория химии полупроводниковых и сенсорных материалов, кафедра неорганической химии, Химический факультет МГУ	д.х.н., проф. Румянцева Марина Николаевна	к.х.н., м.н.с. Капитанова Олеся Олеговна Химический факультет МГУ
12:15 – 12:50	Кирьянова Алина Владимировна	Синтез порошков Li _{1+x} Al _x Ti _{2-x} (PO ₄) ₃ для изготовления Li-проводящей керамики	Лаборатория биоаналитических методов и оптических сенсорных систем, кафедра аналитической химии, Химический факультет МГУ	к.х.н., м.н.с. Капитанова Олеся Олеговна, асп. Суй Сяюй	к.х.н., с.н.с. Кривецкий Валерий Владимирович Химический факультет МГУ
12:50 – 13:25	Капелюшников Андрей Сергеевич	Термодинамическое моделирование систем на основе солей метансульфоновой кислоты для разработки «зелёных» технологий переработки металлосодержащих материалов	Лаборатория химической термодинамики, кафедра физической химии, Химический факультет МГУ	к.х.н., н.с. Белова Екатерина Васильевна	к.ф.-м.н., н.с. Калинин Дарья Александровна Химический факультет МГУ
13:25 – 14:00	Артамонов Кирилл Александрович	Синтез и фотокаталитические свойства полигептазинимидов щелочных металлов	Кафедра наноматериалов, Факультет наук о материалах МГУ	к.х.н., доц. Гаршев Алексей Викторович, м.н.с. Козлов Даниил Андреевич	к.х.н., с.н.с. Япрынцев Алексей Дмитриевич ИОНХ РАН
14:00 – 14:35	Мурашко Альбина Максимовна	Остеокондуктивная макропористая керамика на основе пирофосфата кальция, полученная методом 3D печати	Кафедра междисциплинарного материаловедения, Факультет наук о материалах МГУ	к.х.н., доц. Филиппов Ярослав Юрьевич	к.т.н., с.н.с. Фомин Александр Сергеевич ИМЕТ РАН

7 июня (среда), ауд. 235 лаб. корп. Б

Время	Бакалавр	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
11:00 – 11:05	Вступительное слово Председателя Государственной экзаменационной комиссии				
11:05 – 11:40	Крот Анна Дмитриевна	Структура соединений U(VI) в радиоактивно-загрязненных объектах	Лаборатория дозиметрии и радиоактивности окружающей среды, кафедра радиохимии, Химический факультет МГУ	к.х.н., с.н.с. Власова Ирина Энгельсовна	д.ф.-м.н., в.н.с. Квашнина Кристина Олеговна Химический факультет МГУ
11:40 – 12:15	Кузнецов Кирилл Михайлович	Поиск перспективных тройных галогеноманганатов для применения в качестве рентгеновских сцинтилляторов	Лаборатория новых материалов для солнечной энергетики, Факультет наук о материалах МГУ	к.х.н., н.с. Фатеев Сергей Анатольевич	к.х.н., инж. Кожевникова Владислава Юрьевна Химический факультет МГУ
12:15 – 12:50	Бирюков Артем Сергеевич	Синтез слоистых фосфатов кальция, замещенных остатками карбоновых кислот, для получения бифазной биокерамики	Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, Химический факультет МГУ	к.х.н., доц. Пуляев Валерий Иванович, асп. Тихонов Андрей Александрович	к.х.н., в.н.с. Фадеева Инна Вилоровна ИМЕТ РАН
12:50 – 13:25	Тупикин Юрий Андреевич	Фторсодержащие фосфаты и пирофосфаты натрия и калия как электродные материалы металл-ионных аккумуляторов	Лаборатория неорганической кристаллохимии, кафедра неорганической химии, Химический факультет МГУ	к.х.н., в.н.с. Хасанова Нелли Ракиповна	к.х.н., н.с. Захаркин Максим Валерьевич Химический факультет МГУ
13:25 – 14:00	Татаренко Артём Юрьевич	Сольвотермальный синтез плёнок диоксида ванадия с переходом металл-изолятор для эффективной амплитудной модуляции ИК и ТГц излучения	Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, Химический факультет МГУ	к.х.н., доц. Бойцова Ольга Владимировна	к.х.н., с.н.с. Кривецкий Валерий Владимирович Химический факультет МГУ

8 июня (четверг), ауд. 235 лаб. корп. Б

Время	Бакалавр	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
11:00 – 11:05	Вступительное слово Председателя Государственной экзаменационной комиссии				
11:05 – 11:40	Корнеева Екатерина Юрьевна	Использование СВЧ-излучения в сольвоотермальном синтезе оксидных Cu-Zn-Al-Ge-Zr систем как катализаторов гидрирования диоксида углерода в метанол	Лаборатория экологической химии, кафедра общей химии, Химический факультет МГУ	к.х.н., доц. Кустов Александр Леонидович	к.х.н., с.н.с. Цымбаренко Дмитрий Михайлович Химический факультет МГУ
11:40 – 12:15	Карпов Иван Андреевич	Синтез и свойства новых металл-органических каркасов на основе терефталатов редкоземельных элементов	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 Химический факультет МГУ
12:15 – 12:50	Попков Матвей Андреевич	Создание материалов на основе целлюлозы и хитозана, модифицированных наночастицами CeO_2 и WO_3	Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья, ИОНХ РАН	чл.-корр. РАН, д.х.н., проф. Иванов Владимир Константинович, н.с. к.х.н. Каменева Светлана Владимировна	к.ф.-м.н., с.н.с. Смыслов Руслан Юрьевич ИВС РАН
12:50 – 13:25	Стрельникова Алла Борисовна	Получение наноформуляции липофильных производных 2,4-динитрофенола для ингибирования синтеза АТФ	Лаборатория «Химический дизайн бионаноматериалов», кафедра химической энзимологии, Химический факультет МГУ	к.х.н., с.н.с. Власова Ксения Юрьевна	к.х.н., доц. Суворов Никита Владимирович РТУ МИРЭА
13:25 – 14:00	Тумбинский Константин Алексеевич	Получение монослойных наночастиц сульфида молибдена и их нековалентная функционализация порфиринами цинка	Лаборатория биоэлектрохимии, ИФХЭ РАН	д.х.н., проф. Калинина Мария Александровна, д.х.н., проф. Ширяев А.А.	к.х.н., н.с. Марина Владимировна Волостных ИФХЭ РАН
14:00 – 14:35	Подведение итогов				

АННОТАЦИИ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ

Синтез и исследование оптических свойств новых люминофоров на основе гибридных галогенocupратов

Беликова Д.Е.

Руководитель: к.х.н., н.с. Фатеев С.А.

Галогенocupраты(I) – соединения с общей формулой $A_nCu_mX_{n+m}$ ($X = Cl, Br, I$; $A = K^+, Rb^+, Cs^+$ или органические катионы). В последние несколько лет были обнаружены перспективные оптические свойства данных материалов, такие как большие Стоксовы сдвиги, высокие квантовые выходы фотолюминесценции (PLQY – photoluminescence quantum yield), а также высокие световыходы радиолюминесценции (LY – light yield) при возбуждении ионизирующим излучением. Разновидностью галогенocupратов(I) являются органо-неорганические (гибридные) соединения, в которых вместо катионов щелочных металлов выступают органические аммонийные катионы. К настоящему моменту для гибридных галогенocupратов в литературе отсутствуют работы по выявлению фундаментальных корреляций состав-структура-свойства, понимание которых требуется для получения материалов с заданными свойствами.

Для выявления влияния особенностей кристаллической структуры на функциональные свойства гибридных галогенocupратов в данной работе было обращено внимание на галогенocupраты с компактными органическими катионами. На сегодняшний день известно лишь несколько гибридных галогенocupратов с такими катионами. Важно заметить, что несмотря на схожие размеры катионов, оптические данных соединений в значительной степени отличаются, что послужило мотивом для более детального изучения галогенocupратных фаз с компактными органическими катионами.

В данной работе показана альтернативная концепция структурного дизайна гибридных галогенocupратов(I) за счет одновременного эффекта темплатирующей способности малых органических катионов ($A = MA^+ - CH_3NH_3^+$ - метиламмоний, $FA^+ - CH(NH_2)_2^+$ - формамидиний, $DMA^+ - (CH_3)_2NH_2^+$ - диметиламмоний, $Ac^+ - CH_3C(NH_2)_2^+$ - ацетамидиний, $Gua^+ = C(NH_2)_3^+$ - гуанидиний) и «расщепления» анионного каркаса за счет изменения соотношения органического катиона и меди в структуре. В частности, в данной работе в виде монокристаллов и порошков были получены фазы состава $MACu_2Br_3$, $MACuBr_2$, $MA_4[Cu_2Br_6]$, $FA_2[Cu_4Br_6]$, $FACuBr_2$, FA_3CuBr_4 , $DMACuCl_2$, $MA_4[Cu_2Cl_6]$, $DMA_4[Cu_2Cl_6]$, DMA_3CuCl_4 , $AcCuCl_2$, $GuaCuCl_2$, Gua_3CuCl_4 . Десять из перечисленных фаз были получены и охарактеризованы впервые.

Параметры кристаллических структур полученных соединений определены методом РСА или уточнены по порошковым дифрактограммам. Все кристаллические структуры обладают либо одномерной (анионный каркас образован бесконечными цепочками тетраэдров $[CuX_4]$ с общими ребрами с различными типами сочленения), либо нульмерной (анионный каркас образован изолированными тетраэдрами $[CuX_4]^{3-}$) размерностью неорганического каркаса; структурная размерность фаз при этом уменьшается с увеличением отношения $A^+:Cu^+$.

Для всех фаз, демонстрирующих ФЛ при комнатной температуре, были измерены спектры эмиссии, возбуждения фотолюминесценции, определены полуширины полос эмиссии (FWHM) и Стоксовы сдвиги. Для большинства соединений также были измерены квантовые выходы фотолюминесценции (PLQY). В результате было показано, что для большинства галогенocupратов наиболее эффективное возбуждение фотолюминесценции наблюдается при облучении светом с длиной волны 280-320 нм (3.8-4.3 эВ), при этом наблюдаются широкие полосы эмиссии с максимумом в области 450-570 нм и полушириной порядка 80-120 нм, а результирующая величина Стоксова сдвига полосы эмиссии лежит в диапазоне 125-220 нм. Два материала – $Cs_3Cu_2Cl_5$ и $MA_4[Cu_2Br_6]$ продемонстрировали значения PLQY близкие к 100%, также квантовые выходы выше 66% были показаны для $DMA_4[Cu_2Cl_6]$, $MA_4[Cu_2Cl_6]$ и $Cs_3Cu_2I_5$. Из результатов измерений квантовых выходов

можно сделать вывод о более эффективной фотолюминесценции соединений с изолированными анионными подрешетками в сравнении с одноразмерными фазами.

Таким образом, в данной работе комплексно изучено образование галогенocupратных фаз с компактными органическими катионами (A^+) в зависимости от соотношения $A^+ : Cu^+$ в системах $MACl/CuCl$, $DMACl/CuCl$, $AcCl/CuCl$, $GuaCl/CuCl$, $MABr/CuBr$ и $FABr/CuBr$. Уникальное структурное разнообразие галогенocupратов(I) с компактными органическими катионами, а также выявленные тенденции изменения неорганического каркаса и оптических свойств этого семейства соединений в будущем могут служить основой для перспективного кристаллохимического дизайна новых галогенocupратных материалов с заданными свойствами.

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

1. Belikova D.E., Fateev S.A., Khrustalev V. N., Marchenko E.I., Goodilin E.A., Wang S., Tarasov A.B. *Exceptional structural diversity of hybrid halocuprates(i) with methylammonium and formamidinium cations*. **Dalton Transactions**, 2023. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/d3dt00687e>
2. Fateev S.A., Khrustalev V.N., Simonova A.V., Belikova D.E., Goodilin E.A., and Tarasov A.B. *Acetamidinium-methylammonium-based layered hybrid halide perovskite $[CH_3C(NH_2)_2][CH_3NH_3]PbI_4$: Synthesis, structure, and optical properties*. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, 67(7):997–1003, 2022, DOI: <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023622070087>
3. Fateev S.A., Belikova D.E., Ivlev P.A., Belich N.A., Lyssenko K.A., Maksimov E.G., Goodilin E.A., Tarasov A.B. *Optical properties and photostability improvement of $CH_3NH_3PbI_3$ treated by iodide of long $H_3N(CH_2)_{10}COOH$ bifunctional cation in “2D/3D” and “monolayer” passivation modes*. **Chemistry of Materials**, 34 (7), p. 2998–3005, 2022, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mencom.2022.07.021>
4. Fateev S.A., Belikova D.E., Novichkov D.A., Petrov V.G., Utochnikova V.V., Goodilin E.A., Tarasov A.B. *Methylammonium bromocuprate $(MeNH_3)_2CuBr_3$ as a new self-absorption-free solution-processable X-ray scintillator personal*. **Mendeleev Communications**, 32(4):495–497, 2022, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c03839>
5. Беликова Д.Е., Фатеев С.А., Хрусталеv В.Н., Марченко Е.И., Тарасов А.Б., **КОРРЕЛЯЦИИ СОСТАВ-СТРУКТУРА-СВОЙСТВА ДЛЯ НОВЫХ ФАЗ ГИБРИДНЫХ БРОМОКУПРАТОВ(I) С КАТИОНАМИ МЕТИЛАММОНИЯ И ФОРМАМИДИНИЯ. XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции.** — ООО МЕСОЛ, Россия, Москва, 2023. — С. 242 – 242
6. Belikova D.E., Fateev S.A., Khrustalev V. N., Tarasov A.B. *Structure, optical and scintillation properties of hybrid bromocuprates (i) based on methylammonium and formamidinium cations*. Сборник тезисов докладов **IV МОСКОВСКОЙ ОСЕННЕЙ МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ ПО ПЕРОВСКИТНОЙ ФОТОВОЛЬТАИКЕ (МАРРИС-2022)**. — КДУ Москва, 2022. — Р. 19–19. DOI: 10.31453/kdu.ru.978-5-7913-1264-8-2022-53.
7. Беликова Д.Е., Фатеев С.А., Хрусталеv В.Н. *Органо-неорганические бромocupраты как новый класс материалов для сцинтилляционных детекторов рентгеновского излучения*. **Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов-2022**. Под ред. И. А. Алешковский, А. В. Андриянов, Е. А. Антипов, Е. И. Зимакова. — Москва: Москва, 2022.
8. Беликова Д.Е., Фатеев С.А., Лысенко К.А., Тарасов А.Б. *Повышение фотостабильности и улучшение оптоэлектронных свойств гибридных перовскитов за счёт модификации поверхности*. **XXI Всероссийская конференция молодых ученых: Актуальные проблемы неорганической химии: синхротронные и нейтронные методы в химии современных материалов**. — Т. 1. — Москва, 2022. — С. 130–131.
9. Belikova D.E., Fateev S.A. *11-aminoundecanoic acid: new cation for 2d layered perovskites and efficient passivator improving photostability of 3d perovskites*. **III Московская осенняя международная конференция по перовскитной фотovoltaике (МАРРИС-2021): сборник тезисов, [электронное издание сетевого распространения]** – М.: КДУ, Добросвет, 2021. – 55 с. — KDU, Moscow, 2021. — Р. 15–15. DOI: <http://dx.doi.org/10.31453/kdu.ru.978-5-7913-1201-3-2021-55>
10. Беликова Д.Е., Фатеев С.А., Петров А.А. **НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ ДЕТЕКТОРОВ НА ОСНОВЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГАЛОГЕНОКУПРАТОВ // XX Конференция молодых ученых Актуальные проблемы неорганической химии: материалы с функционально активной поверхностью**, Программа лекций и тезисы докладов участников, 12-14 ноября 2021. — ООО Адмирал Принт Москва, 2021. — С. 114–115.

11. Беликова Д.Е., Фатеев С. А. *НОВЫЕ СЛОИСТЫЕ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫЕ ФАЗЫ С ПРОТОНИРОВАННОЙ 11-АМИНОУНДЕКАНОВОЙ КИСЛОТОЙ: СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ. Сборник тезисов международной конференции молодых ученых Кристаллохимические аспекты создания новых материалов: теория и практика* : сборник тезисов, [электронное издание сетевого распространения]. – М.: “КДУ”, “Добросвет”. Кафедра кристаллографии и к. — KDU, Moscow Москва, 2021. — С. 34–34. DOI: <http://dx.doi.org/10.31453/kdu.ru.978-5-7913-1192-4-2021-90>
12. Беликова Д.Е., Фатеев С.А. *ПРОТОНИРОВАННАЯ 11-АМИНОУНДЕКАНОВАЯ КИСЛОТА В РОЛИ КАТИОНА И ПАССИВИРУЮЩЕГО АГЕНТА В 2d И 3d ПЕРОВСКИТАХ. XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции.* — ООО МЕСОЛ 107564, Россия, Москва, ул. Краснобогатырская, д. 38, стр.2, этаж 2 комн 16, 2021. — С. 232–232.
13. Беликова Д.Е., Фатеев С.А. *Улучшение фотостабильности гибридных галогенидных перовскитов посредством пассивации поверхностных дефектов протонированной 11-аминоундекановой кислотой. Материалы XXXI Менделеевской школы-конференции молодых ученых.* Под ред. Г. В. Лисичкин. — Изд-во Перо, Москва, 2021. — С. 46–46.
14. Беликова Д.Е., Фатеев С.А. *Улучшение фотостабильности гибридных галогенидных перовскитов посредством пассивации поверхностных дефектов протонированной 11-аминоундекановой кислотой. Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов-2021.* Под ред. И. А. Алешковский, А. Андрианов, Е. А. Антипов, Е. И. Зимакова. — Москва: Москва, 2021. — С. 18.
15. Belikova D.E., Fateev S.A. *Layered hybrid perovskites and related lead-free single crystals obtained via novel approach and their optical properties // II Московская осенняя международная конференция по перовскитной фотовольтаике (МАРРИС-2020): сборник тезисов, [электронное издание сетевого распространения]* – М.: КДУ, Добросвет, 2020. – 87 с. — KDU Moscow, 2020. — P. 26–26. DOI: <http://dx.doi.org/10.31453/kdu.ru.978-5-7913-1149-8-2020-87>.
16. Беликова Д.Е., Фатеев С.А. *Синтез и исследование оптоэлектронных свойств монокристаллов слоистых галогенидных перовскитов и органонеорганических иодовисмутатов. Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов-2020 /* Под ред. И. А. Алешковский, А. В. Андрианов, Е. А. Антипов. — Москва: Москва, 2020.

Диамид дикарбоновая кислота как экстрагент для извлечения палладия из азотно- и солянокислых растворов

Орлов А.К.

Руководитель: к.х.н., м.н.с. Евсюнина М.В.

Металлы платиновой группы применяются во многих областях: от стекольной промышленности до медицины и производства керамики. По этой причине запасы МПГ падают и прогнозируется, что к 2030-м годам возникнет дефицит палладия и платины. Перспективными источниками являются отходы электроники, а также отработавшее ядерное топливо, которое содержит стабильные изотопы палладия. Однако существует проблема высокоэффективного извлечения МПГ из вторичных источников.

Из существующих сегодня методов извлечения палладия из отходов наиболее популярна жидкостная экстракция благодаря своей эффективности, скорости и экологичности. Известно, что палладий наиболее эффективно экстрагируется лигандами, содержащими либо атом, несущий неподеленную электронную пару, либо группу, легко протонирующуюся в кислом растворе. В настоящей работе в качестве экстрагента для извлечения палладия были предложен диамид дикарбоновая кислота.

Для исследования эффективности экстракции приготовили растворы, содержащие различные

металлы (Pd (II), UO₂ (II), ²⁴¹Am, Eu (III), Zn (II), Ni (II), Mg (II), Mn (II), Cu (II), Sr (II), Co(II), ¹⁵²Eu, PЗЭ) в соляной (2М) и азотной кислоте различной концентрации (0.01 - 5М). Приготовленные растворы экстрагировали равным объёмом растворов лигандов в Ф-3 в течение 35 минут. Спектрофотометрическое титрование проводили в среде ацетонитрила. В растворы лиганда (10⁻⁴ М) добавляли малыми порциями раствор Pd (II) (10⁻³ М) и детектировали изменения спектра. Расчёт констант связывания проводили с помощью программного обеспечения Huperspec 2014.

Для определения времени установления экстракционного равновесия была исследована кинетика экстракции палладия (II). Показано, что через 35 минут коэффициент распределения D достигал максимального значения. Исследована зависимость эффективности экстракции металлов от концентрации лиганда в диапазоне от 0,01 до 5 мМ. Содержание неактивных изотопов металлов в исходной водной фазе и водной фазе после экстракции определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Радиоактивные изотопы ¹⁵²Eu и ²⁴¹Am детектировали методом гамма-спектроскопии. PЗЭ, уран, америций и европий не экстрагируются диамид дикарбоновой кислотой (D < 0,01). Максимальные коэффициенты распределения наблюдались для палладия при экстракции 5 мМ экстрагентов в F-3 из 3 М азотной кислоты. Константа связывания лиганда с нитратом палладия при этом составила lgk ~ 7. Угол наклона зависимости логарифма lgD от lgC_{лиганда} соответствует количеству молекул лиганда на один атом металла в комплексе. Так, показано, что соотношение лиганд:палладий в исследуемом комплексе составляет 1:2. Эти же значения получены при исследовании нагрузочной способности лиганда по отношению к палладию(II). Методом ИК-спектроскопии так же установлено, что в связывании палладия(II) участвуют атомы кислорода в нитрат-ионе. Высокая селективность экстракции позволяет рассматривать диамид дикарбоновую кислоту как перспективный класс соединений для извлечения палладия из вторичных отходов. Так, диамид дикарбоновая кислота проявляет высокую селективность по отношению к палладию(II) в присутствии двухвалентных металлов и лантаноидов. Коэффициенты распределения лантаноидов и двухвалентных металлов < 0,01, а коэффициент селективности SF > 300.

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

1. М. А. Комкова, А. К. Орлов, А. А. Galushin et al. Anchoring pqq-glucose dehydrogenase with electropolymerized azines for the most efficient bioelectrocatalysis. **Analytical Chemistry**, 2021, 93, 35, 12116–12121. DOI: 10.1021/acs.analchem.1c02664.
2. А. К. Орлов, А. А. Галушин, А. А. Карякин, М. А. Комкова. Bioelectrocatalysis by pqq-glucose dehydrogenase enhanced by electropolymerized azines for advanced biosensors. 3rd **European BioSensor Symposium EBS ONLINE 2021**. — 2021.
3. А. К. Орлов, А. А. Galushin, М. А. Комкова, А. А. Karyakin. Bioelectrocatalysis by pqq-glucose dehydrogenase enhanced by electropolymerized azines for advanced biosensors. **Mendeleev 2021, the XII International Conference on Chemistry for Young Scientists**. — St. Petersburg, 2021.
4. А. К. Орлов, А. А. Галушин, А. А. Карякин, М. А. Комкова. Высокоэффективные глюкозные биосенсоры на основе пирролохинолинхинон-зависимой глюкозодегидрогеназы и проводящих полимеров азиновых красителей. **XXXI Менделеевская конференция молодых ученых**. — Перо Москва, 2021.
5. Орлов А. К., Галушин А. А., Комкова М. А. Биосенсоры второго поколения на основе пирролохинолинхинон-зависимой глюкозодегидрогеназы и проводящих полимеров азиновых красителей // **Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов-2020** / Под ред. И. А. Алешковский, А. В. Андриянов, Е. А. Антипов. — Москва: Москва, 2020.
6. А. А. Галушин, А. К. Орлов, М. А. Комкова, А.А. Карякин. Биосенсоры второго поколения на основе глюкозодегидрогеназы и проводящих полимеров азиновых красителей. **X Юбилейная Всероссийская конференция по электрохимическим методам анализа ЭМА-2020**. — 2019.

α -Замещённые пирролидиндиамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот для экстракции трёхвалентных f-элементов

Хульт Е.К.

Руководитель: к.х.н., доц. Матвеев П. И.

Отработавшее ядерное топливо (ОЯТ) – сложная многокомпонентная химическая система, представляющая серьёзную угрозу окружающей среде. Единственный используемый на сегодняшний день способ переработки ОЯТ – PUREX-процесс. Рафинат его первой стадии представляет собой высокоактивные отходы, обращение с которыми – сложная химико-технологическая задача. Наибольший положительный экономический и экологический эффект достигается при отделении и дальнейшей трансмутации америция.

Поиск новых экстракционных систем для селективного связывания актинидов продолжается. Перспективными представляются диамиды 1,10-фенантролин-дикарбоновой кислоты, содержащие «жёсткие» атомы кислорода и «мягкие» атомы ароматического азота. Особенность данного класса лигандов состоит в том, что на их экстракционное свойство возможно влиять путём варьирования заместителей. Цель данной работы: изучение влияния заместителя в α -положении пирролидиндиамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислот на комплексообразование с f-элементами. Задачи: установление экстракционных свойств рассматриваемых лигандов, а также определение состава, устойчивости и структуры их комплексов.

В ходе работы изучены новые Am(III)-селективные лиганды, содержащие метильные и трифторметильные группы в α -положении амидного заместителя. Также изучено влияние атомов хлора в положениях 4, 7 фенантролинового фрагмента. Методом спектрофотометрического титрования исследовано комплексообразование данных лигандов с нитратами лантаноидов(III), проведены эксперименты по жидкостной экстракции, рентгеноструктурный анализ.

Методом спектрофотометрического титрования установлено константы связывания лигандов с лантаноидами(III) в ацетонитриле. В случае лигандов с метилпирролидиновыми заместителями возможно образование комплексов L:Ln(III) стехиометрии 1:1 и 1:2. В случае трифторметилзамещённых лигандов более основной лиганд может образовывать комплексы состава 1:1 и 1:2, тогда как лиганд, содержащий атомы хлора в положениях 4 и 7 фенантролинового кольца, образует комплексы только 1:1. Результаты жидкостной экстракции показали, что введение донорной метильной группы в α -положение пирролидиновых заместителей при амидных атомах азота значительно улучшает экстракционные свойства лигандов, что позволяет рассматривать их в качестве эффективных экстрагентов для группового разделения америция(III) и лантаноидов(III). Получены монокристаллы комплексных соединений двух метилзамещённых лигандов с Nd(III), строение комплексов установлено с помощью рентгеноструктурного анализа. Введение атомов хлора в положения 4 и 7 снижает заряд атомов азота фенантролинового фрагмента. Это приводит к снижению устойчивости комплексного соединения, что подтверждается в твёрдом состоянии (увеличение расстояний f-элемент – центры связывания), в растворе ацетонитрила (уменьшение констант связывания) и в условиях жидкостной экстракции (уменьшение коэффициентов распределения).

Данные по комплексообразованию и экстракции f-элементов свидетельствуют о том, что введение СН₃-групп в α -положение пирролидиновых заместителей при амидных атомах азота в случае нехлорированных лигандов приводит к увеличению селективности по отношению к америцию Am(III), а также повышению эффективности экстракции. В случае хлорированных лигандов столь ярко выраженного эффекта не наблюдается.

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

1. Lempfort P.S., Evsiunina M.V., Matveev P.I., Petrov V.S., Pozdeev A.S., Khult E.K., Nelyubina Yu V., Isakovskaya K.L., Roznyatovsky V.A., Gloriov V.I.P., Tarasevich B.N., Aldoshin A.S., Petrov V.G., Kalmykov S.N., Ustynyuk Yu A., Nenajdenko V.G., *2-Methylpyrrolidine derived 1,10-phenanthroline-2,9-diamides: promising extractants for Am(III)/Ln(III) separation // Inorganic Chemistry Frontiers*, 2022, 9, p. 4402-4412 doi: 10.1039/D2QI00803C.

2. Ustynyuk Yuri A., Lempfort Pavel S., Roznyatovsky Vitaly A., Lyssenko Konstantin A., Gudovanny Alexey O., Matveev Petr I., Khult Ennie K., Evsiunina Mariia V., Petrov Vladimir G., Gloriov Igor P., Pozdeev Anton S., Petrov Valentine S., Avagyan Nane A., Aldoshin Alexander S., Kalmykov Stepan N., Nenajdenko Valentine G., *First Trifluoromethylated Phenanthrolinediamides: Synthesis, Structure, Stereodynamics and Complexation with Ln(III)* // **Molecules**, 2022, 27 (10), p. 3114 doi: 10.3390/molecules27103114.
3. Gutorova S.V., Matveev P.I., Lempfort P.S., Trigub A.L., Pozdeev A.S., Yatsenko A.V., Tarasevich B.N., Konopkina E.A., Khult E.K., Roznyatovsky V.A., Nelyubina Yu.V., Isakovskaya K.L., Khrustalev V.N., Petrov V.S., Aldoshin A.S., Ustynyuk Yu A., Petrov V.G., Kalmykov S.N., Nenajdenko V.G., *Structural Insight into Complexation Ability and Coordination of Uranyl Nitrate by 1,10-Phenanthroline-2,9-diamides* // **Inorganic Chemistry**, 2022, 61 (1), p. 384-398 doi: 10.1021/acs.inorgchem.1c02982.
4. Хульт Е.К., Матвеев П.И., *α -Замещённые пирролидиндиамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот для экстракции трёхвалентных f-элементов* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2023", секция "Химия", сборник тезисов**. Москва, Россия, 10-21 апреля 2023, с 860.
5. Хульт Е.К., Матвеев П.И., *Определение констант устойчивости комплексов диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты с лантаноидами методом спектрофотометрического титрования* // **XXI Всероссийская конференция "Актуальные проблемы неорганической химии: синхротронные и нейтронные методы в химии современных материалов"**, сборник тезисов. Россия, 11-13 ноября 2022, с 283-284.

Магнитные свойства соединений с 1D-магнитной структурой $\text{Cu}_2(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_3(\text{NO}_2 - \text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)$

Болобаев К.С.

Руководитель: к.ф.-м.н., н.с. Козлякова Е.С.

Связь разнообразных квантовых кооперативных явлений, например, магнетизма и сверхпроводимости, является одним из краеугольных вопросов современной физики. Недавно было обнаружено, что сверхпроводимость может наблюдаться в соединениях, родственных квазиодномерным магнетикам с магнитной подсистемой спиновых цепочек. Однако корреляция между проявлением этих явлений в материале и его кристаллической структурой во многих случаях остаётся загадкой. Поэтому до сих пор активно развивающимся направлением физики конденсированного состояния является поиск и изучение низкоразмерных магнетиков. В таких веществах магнитные ионы геометрически образуют объекты пониженной размерности: кластеры, цепочки, лестницы, слои и другие. Благодаря этому их физические свойства определяются не магнитным дальним взаимодействием (магнитным упорядочением), а корреляциями ближнего магнитного порядка (магноны), в результате чего даже при сильном обменном магнитном взаимодействии, например, внутри линейной спиновой цепочки, соединение не испытывает магнитного упорядочения при любой конечной температуре $T \neq 0\text{K}$.

Целью данной работы являлись синтез и исследование магнетизма в соединениях состава $\text{Cu}_2(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_3(\text{NO}_2 - \text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)$. Для этого требовалось решить следующие задачи: провести анализ кристаллической структуры и предположить модель магнитной подсистемы, измерить полевые и температурные зависимости намагниченности и спектров ЭПР, провести их обработку различными теоретическими моделями и определить из них основные характеристики наших соединений, такие как интеграл обменных взаимодействий (J), температуру Вейсса (θ), g -фактора.

Измерения намагниченности проводились на приборах PPMS и SQUID. Полученные

экспериментальные данные были обработаны законом Кюри-Вейсса, моделями Изинга и Гейзенберга. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) был измерен на CMS 8400 (ADANI) в интервале температур [6 К, 300 К]. Также была отдельно проанализирована возможная примесь нашего медного соединения состава $\text{Cu}(\text{CCl}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_3$.

В результате работы было подтверждено предположение о слабом ферромагнитном поведении $\text{Cu}_2(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5$, сделанное на этапе анализа кристаллической структуры. Соединение не испытывает магнитного упорядочения вплоть до 2 К. $\text{Co}(\text{NO}_3)_3(\text{NO}_2 - \text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)$ проявляет себя как сильный антиферромагнетик, однако мы наблюдаем метамагнитный переход при $T_N = 21,2$ К, который нельзя однозначно отнести к ферро- или антиферромагнитному.

Страница студента (<https://istina.msu.ru/profile/Bolobaev/>).

Электрохимический синтез биметаллических Ag/Au инвертированных опалов

Арабов Р.И.

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

В настоящее время создаются различные оптические сенсоры, основанные на методе спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР). Данный метод анализа перспективен, и уже сегодня известно много возможностей его применения в химии, биологии, фармации, экологии, криминалистике и других сферах. Эффект ГКР заключается в увеличении интенсивности сигнала комбинационного рассеяния молекул при их контакте с металлическими наноструктурами за счет поверхностного плазмонного резонанса последних. На практике применяются два типа ГКР-активных материалов: наночастицы или наноструктуры в растворе (или стохастически распределенные на подложке) и материалы с периодической структурой поверхности. Поверхностный плазмонный резонанс (ППР) возникает при взаимодействии наночастиц металла и электромагнитного излучения. Серебро и золото являются наиболее распространёнными материалами в спектроскопии ГКР в связи с их особой электронной структурой, обуславливающей наличие полос ППР в видимой области спектра, и химической инертностью наноматериалов на их основе. Биметаллические инвертированные опалы являются перспективными, но малоизученными ГКР-активными субстратами вследствие относительно высокой трудоемкости их синтеза. Для формирования таких структур был выбран электрохимический метод осаждения металлов, поскольку он позволяет получать инвертированные опалы с заданными параметрами микроstructures.

Целью данной работы является формирование биметаллических инвертированных опалов (ИО) из серебра и золота, перспективных для использования в спектроскопии ГКР. Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи: формирование прямых опалов (матриц) из полистирольных микросфер на различных проводящих подложках, изучение влияния условий электроосаждения серебра и золота в полистирольную матрицу на морфологию поверхности получаемых ИО, а также изучение оптических свойств биметаллических ИО с различной структурой поверхности, оценка эффективности их использования в спектроскопии ГКР на модельном примере.

Подбор условий для формирования металлических ИО осуществлялся на основе данных циклической вольтамперометрии (ЦВА) для выбранных электролитов серебрения и золочения. Для исследования состава и структуры поверхности электрохимически осажденных покрытий, а также прямых и инвертированных опалов использовались следующие методы: растровая электронная микроскопия (РЭМ), рентгенофазовый анализ (РФА), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), рентгеноспектральный микроанализ (РСМА). Оптические свойства биметаллических ИО исследовались методами спектроскопии зеркального и диффузного отражения (СЗО, СДО). Оценка эффективности использования ИО в спектроскопии ГКР осуществлялась на основе спектров модельных аналитов (метиленовый синий, родамин 6Ж).

В работе впервые найдены условия, позволяющие формировать упорядоченные прямые опалы и биметаллические (Au/Ag и Ag/Au) опаловые структуры с различными морфологией и химическим составом поверхности на проводящих подложках стекло/ITO и стекло/ITO/Au. На основе оптических характеристик ИО подобраны длины волн лазеров и модельные объекты для наблюдения эффекта резонансного ГКР.

Таким образом, в рамках данной работы показано, что электрохимический метод осаждения металлов позволяет получать упорядоченные биметаллические Ag/Au ИО. Варьирование условий синтеза обеспечивает формирование структур с различной морфологией поверхности. Полученные материалы перспективны для применения в качестве субстратов для спектроскопии ГКР.

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

1. Arabov R.I., Komarova M.Y., Astafurov M.O., Knotko A.V., Maslakov K.I., Savilov S.V., Grigorieva A.V. *Electrochemical Fabrication of Inverse Opals of Silver with Cyanide-Free Electrolytes* // **Metals**, 2022, 12 (12), p. 2042. doi: <https://doi.org/10.3390/met12122042>.
2. Астафуров М.О., Арабов Р.И., Ашуров М.С., Григорьева А.В. *Синтез и оптические свойства опалоподобных пленок Ag/TiO₂/Ag* // **Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2022 (ICMSSTE 2022)**, сборник материалов. Симферополь, Россия, 2022. с. 316–322.
3. Астафуров М.О., Арабов Р.И., Сидоров А.В., Ивченко А.В., Григорьева А.В. *Применение машинного обучения для анализа ГКР-спектров каталазы* // **АПНХ-2022: синхротронные и нейтронные методы в химии современных материалов**, сборник тезисов. Москва, Россия, 13-15 ноября 2020, с. 134-135.
4. Proshina D.S., Astafurov M.O., Arabov R.I. *Comparison of the possibilities of synthesis of inverted silver opals by impregnation and electrochemical deposition* // **XXIII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых учёных "Химия и химическая технология в XXI веке" (ХХТ-2022)**, сборник тезисов. Томск, Россия, 15 мая - 20 июня 2022, с. 226.
5. Арабов Р.И., Астафуров М.О., Комарова М.Ю., Григорьева А.В. *Формирование биметаллических инвертированных опалов электрохимическим методом* // **АПНХ-2021: материалы с функционально активной поверхностью**, сборник тезисов. Москва, Россия, 12-14 ноября 2021, с. 43-44.
6. Арабов Р.И., Астафуров М.О., Прошина Д.С., Григорьева А.В. *Синтез инвертированных опалов серебра с использованием электрохимического и растворного методов* // **Всероссийская научно-практическая конференция им. Жореса Алферова**, сборник тезисов. Россия, 5-11 ноября 2021, с. 64-65.
7. Астафуров М.О., Прошина Д.С., Арабов Р.И., Комарова М.Ю., Григорьева А.В. *Синтез и исследование оптических свойств нанокompозитных опалоподобных структур* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2021»**. 12-23 апреля 2021 года [Электронный ресурс]. М.: МАКС Пресс, 2021. ISBN 978-5-317-06593-5. https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2021/data/section_38_22375.htm.
8. Прошина Д.С., Астафуров М.О., Арабов Р.И., Комарова М.Ю., Григорьева А.В. *Синтез инвертированных опалов серебра и анализ их оптических спектров* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2021»**. 12-23 апреля 2021 года [Электронный ресурс]. М.: МАКС Пресс, 2021. ISBN 978-5-317-06593-5. https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2021/data/section_38_22373.htm.
9. Арабов Р.И., Григорьева А.В., Комарова М.Ю. *Электрохимический синтез инвертированных опалов серебра* // **XI Конференция Нанотехнологического общества России**, сборник материалов. Россия, 17-20 декабря 2020, с.60-61.
10. Арабов Р.И., Григорьева А.В., Комарова М.Ю. *Электрохимический синтез инвертированных опалов серебра* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2020»**. 12-23 апреля 2021 года [Электронный ресурс]. М.: МАКС Пресс, 2020. ISBN 978-5-317-06593-5. https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2020/data/section_38_19549.htm.

Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системах ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – *o*-ксилол – ди-(2-этилгексил)фосфат лантана (празеодима, тербия, лютеция)

Каплина М.Д.

Руководитель: к.х.н., доц. Курдакова С.В.

Одним из эффективных экстрагентов для выделения и разделения редкоземельных элементов (РЗЭ) является ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК) с разбавителем. Лантаноиды, при взаимодействии с Д2ЭГФК, переходят из водной в органическую фазу в виде ди-(2-этилгексил)фосфатов РЗЭ. Подобные экстракционные системы включают большое число компонентов, и для подбора оптимальных условий извлечения РЗЭ требуется проведение множества экспериментов. Наличие термодинамической модели позволит оптимизировать процесс экстракции. Для определения параметров такой модели необходимо располагать данными о термодинамических свойствах системы и соответствующих подсистем. Представляет интерес информация о фазовых равновесиях жидкость – твердое в системах, образованных Д2ЭГФК, LnA_3 и разбавителем, так как ограниченная растворимость LnA_3 может приводить к образованию твердых ди-(2-этилгексил)фосфатов лантаноидов, затрудняющих процесс экстракции.

Цель данной работы – получение массива экспериментальных и расчетных данных о термодинамических свойствах и фазовых равновесиях в системах ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – *o*-ксилол – ди-(2-этилгексил)фосфат лантана (празеодима, тербия, лютеция).

Ди-(2-этилгексил)фосфаты РЗЭ синтезировали по методике, представленной в литературе. Идентификацию образцов проводили методами термогравиметрии, порошковой рентгеновской дифракции, элементного анализа. Плотности растворов систем Д2ЭГФК – *o*-ксилол – LnA_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Lu}$) определяли с использованием вибрационного плотномера при 298.15 К. Давление насыщенного пара *o*-ксилола над растворами системы Д2ЭГФК – *o*-ксилол – LnA_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Tb}, \text{Lu}$) при 298.15, 303.15 и 308.15°К измеряли статическим методом. Для определения растворимости использовали метод изотермического насыщения. Содержание РЗЭ в насыщенном растворе находили многоступенчатой реэкстракцией лантаноида с последующим анализом методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Состав растворов уточняли, используя зависимости плотности раствора от состава.

В ходе работы синтезированы и идентифицированы ди-(2-этилгексил)фосфаты РЗЭ ($\text{La}, \text{Pr}, \text{Tb}, \text{Lu}$). Получены экспериментальные данные об объёмных свойствах систем Д2ЭГФК – *o*-ксилол – LnA_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Lu}$) при 298.15 К, которые были описаны моделью Редлиха-Кистера, на их основании рассчитаны плотности жидких LaA_3 и LuA_3 . Измерено давление насыщенного пара разбавителя над растворами системы Д2ЭГФК – *o*-ксилол – LnA_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Tb}, \text{Lu}$) при 308.15, 303.15, 298.15 К и вычислены парциальные термодинамические функции *o*-ксилола в растворах тройных систем, полученные данные описаны с использованием модели UNIQUAC. Предсказана граница гомогенности растворов ди-(2-этилгексил)фосфатов РЗЭ ($\text{La}, \text{Pr}, \text{Tb}, \text{Lu}$) в Д2ЭГФК и смеси Д2ЭГФК – *o*-ксилол при 298.15 К.

Показано, что растворы систем, содержащих Д2ЭГФК, *o*-ксилол и ди-(2-этилгексил)фосфат РЗЭ ($\text{La}, \text{Pr}, \text{Tb}, \text{Lu}$) не являются идеальными коэффициенты активности отличны от единицы. Для корректного описания данных в тройной системе моделью UNIQUAC необходимо введение параметров взаимодействия разбавителя с ди-(2-этилгексил)фосфатом лантаноида. Область устойчивости растворов систем ди-(2-этилгексил)фосфат РЗЭ ($\text{La}, \text{Pr}, \text{Tb}, \text{Lu}$) – Д2ЭГФК – *o*-ксилол увеличивается в ряду $\text{Lu} - \text{La}$.

Публикации студентки (<http://istina.msu.ru/profile/KaplinaMariia/>):

1. Каплина М.Д., Поташников А.А., Курдакова С.В., Коваленко Н.А., Успенская, И.А. Термодинамические свойства растворов ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – ди-(2-этилгексил)фосфат лантана (лютеция) – *o*-ксилол // Журнал физической химии, 2022, 96 (12), с. 1759–1765. doi: 10.31857/S0044453722120159
2. Каплина М.Д. Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системах ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – *o*-ксилол – ди-(2-этилгексил)фосфат праеодима //

- Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных Ломоносов-2023, секция Химия**, сборник тезисов. Москва, Россия, 10-21 апреля 2023, с. 931.
3. Kaplina M.D., Kurdakova S.V. *Phase equilibria in the di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid – toluene (n-dodecane, n-heptane) – di-(2-ethylhexyl) samarium phosphate (europium, gadolinium) systems* // **XXIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia**, book of abstracts. Kazan, Russia, August 22-37, 2022, p. 235.
 4. Каплина М.Д. *Объёмные свойства и фазовые равновесия в системах ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – о-ксилол – ди-(2-этилгексил)фосфат лантана (лютеция)* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных Ломоносов-2022, секция Химия**, сборник тезисов. Москва, Россия, 11-22 апреля 2022, с. 766.
 5. Kaplina M.D., Kurdakova S.V., Kovalenko N.A., Uspenskaya I.A. *Extraction of terbium (III) from nitrate medium by di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid*// **11th Liquid Matter Conference**, book of abstracts. Virtual Conference, Prague, Czech Republic, July 19-23, 2021, p. 281.
 6. Каплина М.Д., Курдакова С.В. *Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системе ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – о-ксилол – ди-(2-этилгексил)фосфат тербия* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных Ломоносов-2021, секция Химия**, сборник тезисов. Москва, Россия, 12-23 апреля 2021, с. 931.
 7. Каплина М.Д., Курдакова С.В. *Экстракция тербия из азотнокислых растворов ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных Ломоносов-2020, секция Химия**, сборник тезисов. Москва, Россия, 10-27 ноября 2020, с. 1183.

Нанокристаллические оксиды SnO₂ и In₂O₃, модифицированные наночастицами Ag и органическими комплексами Ag(I), как материалы для газовых сенсоров

Гончаров Т.А..

Руководитель: д.х.н., проф. Румянцева М.Н.

Для обнаружения в воздухе токсичных и взрывоопасных газов в следовых концентрациях применяются газовые сенсоры. В качестве чувствительного материала газовых сенсоров резистивного типа используются широкозонные полупроводниковые оксиды n-типа проводимости: SnO₂, In₂O₃, ZnO, WO₃, и другие. В процессе взаимодействия газов с оксидами металлов (адсорбция, химическая реакция, перенос заряда) изменяется электрическое сопротивление сенсора. Это изменение преобразуется в электрический сигнал, который затем считывается и обрабатывается. Полупроводниковые газовые сенсоры обладают достаточной чувствительностью для детектирования большого числа газов, однако основным их недостатком является низкая селективность.

Для ускорения процессов, протекающих на поверхности чувствительного слоя и для увеличения чувствительности сенсоров, необходим термический нагрев. Рабочая температура сенсоров составляет 200–500 °С. Данный диапазон температур достаточно энергозатратен и уменьшает срок службы сенсора. Для снижения рабочей температуры и увеличения чувствительности полупроводниковых оксидов используют различные модификаторы и катализаторы. Одним из таких перспективных модификаторов может служить металлоорганический комплекс, преимущество которого заключается в обратимой специфической реакции с анализируемыми газами за счет селективного взаимодействия газа-аналита с центральным катионом и внутримолекулярного взаимодействия в лиганде. Таким образом, настоящая работа нацелена на изучение влияния металлоорганических комплексов Ag(I) на сенсорные свойства SnO₂ и In₂O₃ по отношению к сероводороду.

В качестве чувствительных полупроводниковых материалов в настоящей работе использованы SnO₂ и In₂O₃, полученные методом осаждения из раствора с последующей термической обработкой. В качестве сенсibilizаторов использованы органические комплексы Ag(I) и наночастицы Ag, способные

к специфическому взаимодействию с H_2S . Характеристики синтезированных материалов исследованы методами: РФА, РФЛА, РФЭС, ИК и КР спектроскопии, ТГА. Методом термического анализа установлено, что композиты на основе нанокристаллических оксидов и органических соединений являются устойчивыми к разложению до 180–200 °С, что позволяет их использовать в качестве чувствительных элементов для газовых сенсоров. Сенсорные свойства образцов чистых и модифицированных SnO_2 и In_2O_3 исследованы по отношению к H_2S (0.12–2 ppm) и другим газам восстановителям H_2 , NH_3 , CO (5–20 ppm) в диапазоне температур 25–150 °С.

Для композитных материалов, содержащих металлоорганические комплексы $Ag(I)$, обнаружена повышенная чувствительность и селективность при детектировании H_2S по сравнению с чистыми полупроводниковыми оксидами и оксидами, модифицированным наночастицами серебра. Был сделан вывод, что преобладающими факторами, влияющими на сенсорные свойства и селективность по отношению к H_2S , являются структура модификатора и химическое состояние серебра. Селективность сенсоров на основе синтезированных материалов была проверена по отношению к четырем газам-восстановителям. Результаты показали высокую селективность композитов по отношению к H_2S .

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/profile/goncharov.t.a/>):

1. Goncharov T, Nasriddinov A, Zubenko A, Tokarev S, Shatalova T, Khmelevsky N, Fedorova O, Romyantseva M. Nanocrystalline SnO_2 Functionalized with $Ag(I)$ Organometallic Complexes as Materials for Low Temperature H_2S Detection. **Materials**, 2021, 14(24):7778, doi: <https://doi.org/10.3390/ma14247778>.
2. Гончаров Т.А., Насриддинов А.Ф., Токарев С.Д., Федорова О.А., Румянцева М.Н. Синтез нанокристаллического SnO_2 , модифицированного наночастицами серебра и органическими комплексами серебра для газовых сенсоров // XX Всероссийская школа- конференция «**Актуальные проблемы неорганической химии**», сборник тезисов. Москва, Россия, 12–14 ноября 2021, с. 26–27.
3. Гончаров Т.А., Насриддинов А.Ф., Румянцева М.Н. Гибридные материалы на основе SnO_2 и органических комплексов серебра для детектирования H_2S // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «**Ломоносов- 2022**», сборник тезисов. Москва, Россия, 11–18 апреля 2022.

Синтез порошков $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ для изготовления Li-проводящей керамики

Кириянова А.В.

Руководители: к.х.н., м.н.с. Капитанова О.О., асп. Сүй С.

В настоящее время повышение удельных электрохимических характеристик перезаряжаемых источников тока является актуальной задачей для ряда приложений, таких как портативная электроника и электромобили. Быстрое развитие катодных и анодных материалов привело к проблеме поиска электролитов, электрохимически стабильных в широком окне рабочих потенциалов, термически устойчивых при высоких температурах и более экологичных. Перспективным примером данных электролитов являются керамические материалы. Поэтому их разработка и оптимизация является высоко востребованной при создании безопасных аккумуляторов с улучшенной удельной энергией. Так, в современной науке подходы к синтезу электрокерамики можно разделить на твердофазные и жидкофазные (методы золь-гель и соосаждения). Однако, ни один метод не позволяет эффективно получать прекерамические порошки с контролируемым размером наночастиц менее 100 нм и высокой фазовой чистотой. При этом снижение размера частиц открывает возможности понижения температуры синтеза керамики, а также позволяет повысить ее относительную плотность и прочность. Также наночастицы являются перспективной компонентой для гибких гибридных полимерных электролитов и электродных материалов, позволяющей улучшить удельные емкостные характеристики. Поэтому в данной работе представлен новый полимерный гель-синтез керамических порошков перспективного

твердотельного электролита на основе $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ (LATP).

В связи с вышесказанным, цель данной работы заключается в разработке метода полимерного гель-синтеза прекерамических порошков на основе LATP с контролируемым размером наночастиц для создания твердых электролитов. Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

1. Исследовать фазовый состав и морфологию частиц прекурсоров в полимерной матрице с целью определения влияния данных параметров на итоговые порошки LATP.
2. Изучить влияние концентрации прекурсоров и температуры термической обработки на итоговый латеральный размер и фазовый состав наночастиц LATP.
3. Синтезировать и охарактеризовать микрочастицы LATP, полученные классическим твердофазным методом.
4. Подобрать оптимальные условия спекания бимодальной смеси частиц с различным содержанием нано- и микрофракций;
5. Изучить электрохимические характеристики полученных твердотельных электролитов.

Предложенный полимерный гель-синтез заключается в предварительном растворении всех прекурсоров с проведением дальнейшей полимеризации для фиксирования равномерного распределения ионов в полученной матрице. Так, на первом этапе синтеза растворяли тетра н-бутоксид титана в 8М растворе азотной кислоты при 60°C и постоянном перемешивании. Далее Ti^{4+} с различной концентрацией комплексовали раствором H_2O_2 (30%) с образованием ярко-алого раствора. Стоит отметить, что в литературных данных используется цитратный комплекс, поэтому предложенный метод химической стабилизации ионов титана (IV) был более детально изучен спектроскопическими, спектроскопии КР, РФА, ТГ и ДСК методами. Далее в реакционную смесь добавляли соли оставшихся прекурсоров (LiNO_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) в стехиометрических соотношениях. После данного этапа раствор оставался прозрачным, что указывает на полное отсутствие побочных реакций осаждения. Для образования полимерной матрицы, которая обеспечит равномерное распределение растворенных прекурсоров, использовали сополимеризацию акриламида и N,N'-метилен-бис-акриламида. В результате были получены прозрачные полимерные композиты желтого цвета, которые затем термически обрабатывали при $600\text{--}800^\circ\text{C}$. Морфологию и фазовый состав как полимерных пленок, так и полученных порошков на основе LATP исследовали методами СЭМ, светорассеяния, РФА, РСМА и КР-спектроскопии. В результате было показано, что использование пероксокомплекса титана (IV) позволило снизить температуру термического разложения смеси прекурсоров вплоть до 270°C , что значительно ниже, чем значения при твердофазном методе (450°C). Также, использование полимерной матрицы привело к снижению степени агломерации частиц при низких концентрациях прекурсоров. Все вышесказанное позволило синтезировать нанопорошки LATP с размером в диапазоне от 200 до 15 нм и достаточно высокой фазовой чистотой ($>80\%$) в зависимости от концентрации компонентов в полимерном композите и температуры синтеза, что ранее не было представлено в литературе.

На следующем этапе работы полученные наночастицы были апробированы как спекающая добавка к микрочастицам на основе LATP, полученных классическим твердофазным синтезом. Для этого порошки с разным размером частиц смешивали и гомогенизировали в шаровой мельнице, после чего спекали при 900°C в течение 6 часов. Электрохимические характеристики полученной керамики исследовали методом спектроскопии импеданса для определения ионной проводимости, а также в процессе электрохимического циклирования симметричных ячеек $\text{Li}||\text{LATP}||\text{Li}$.

Использование полученных наночастиц в качестве спекающей добавки позволило повысить эффективность уплотнения керамики в процессе спекания по сравнению с образцами, спеченными без использования добавки. Так, при 10% содержании наночастиц полученная электрокерамика обладает преимущественно однофазным составом, высокой относительной плотностью (96,4%) и ионной проводимостью ($6 \cdot 10^{-4}$ См/см), что значительно выше значений, получаемых для твердотельных электролитов с моодисперсным распределением частиц по размеру.

Публикации студентки (http://istina.msu.ru/profile/Kirianova_Alina/):

1. Jiao X., Kirianova A.V., Xu X., Kapitanova O.O., Krivchenko V.A., Napolskiy F.S., Volkov V.S., Gallyamov M.O., Liu Y., Conductive Additives for Improving the Rate Capability of Cathode Materials in Secondary Lithium Batteries // **ACS Applied Energy Materials**, 2023, 6 (5), p. 2855-2862, doi: 10.1021/acsaem.2c03772.

2. Kazaryan P.S., Gritsevich D.K., Gallyamov M.O., Pestrikova A.A., Gulin A.A., Kirianova A.V., Kondratenko M.S., Dependence of Slippery and Elastic Properties of Thin Polymer Films on the Grafted Flexible Sidechain Amount // **Langmuir**, 2023, 39 (20), p. 7029-7045, doi: 10.1021/acs.langmuir.3c00238.
3. Chernova E.A., Gurianov K.E., Berekchiian M.V., Brotsman V.A., Valeev R.G., Kapitanova O.O., Kirianova A.V., Lukashin A.V., Ageing of graphene oxide thin films: the dynamics of gas and water vapors permeability in time // **Наносистемы: физика, химия, математика**, 2022, 13 (4), p. 468-474, doi: 10.17586/2220-8054-2022-13-4-468-474.
4. Wang X., Kirianova A.V., Xu X., Liu Y., Kapitanova O.O., Gallyamov M.O., Novel electrolyte additive of graphene oxide for prolonging the lifespan of zinc-ion batteries // **Nanotechnology**, 2021, 33 (12), 125401, doi: 10.1088/1361-6528/ac40bf.
5. Кириянова А.В., Сюй С., Галлямов М.О., 2, Капитанова О.О., Масштабируемый одностадийный электрохимический синтез графеноподобного материала контролируемой морфологии // Доклады Российской академии наук. **Химия, науки о материалах**, 2021, 498 (1), с. 76-82, doi: 10.31857/s2686953521030067.
6. Chernova E.A., Petukhov D.I., Chumakov A.P., Kirianova A.V., Sadilov I.S., Kapitanova O.O., Boytsova O.V., Valeev R.G., Roth S.V., Eliseev Ar A., Eliseev An A., The role of oxidation level in mass-transport properties and dehumidification performance of graphene oxide membranes // **Carbon**, 2021, 183, p. 404-414, doi: 10.1016/j.carbon.2021.07.011
7. Кириянова А.В., Сюй С., Капитанова О.О., Синтез нанопорошков $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (LATP) для изготовления Li-проводящей керамики // **XXXIII Менделеевская школа-конференция молодых ученых**, сборник тезисов, Иваново, Россия, 16-20 апреля 2023, с. 44.
8. Кириянова А.В., Сюй С., Капитанова О.О., Разработка масштабируемой методики электрохимического синтеза графеноподобного материала как проводящей добавки для литий-ионных аккумуляторов // **XXXI Менделеевская школа-конференция молодых ученых**, сборник тезисов, Москва, Россия, 2021, с. 96.
9. Кириянова А.В., Яковлев И.И., Капитанова О.О., Сюй С., Синтез бимодальных композитов порошков $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ для изготовления высоко эффективной Li-проводящей керамики // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых **Ломоносов -2023**, секция «Химия», сборник тезисов, Москва, Россия, 10-21 апреля 2023, с. 1044.

Термодинамическое моделирование систем на основе солей метансульфоновой кислоты для разработки «зелёных» технологий переработки металлсодержащих материалов

Капелюшников А.С.

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

Для вскрытия руд и переработки твердых бытовых отходов (например, аккумуляторов) часто используется кислотное выщелачивание растворами сильных неорганических кислот (таких как HCl, HNO₃, H₂SO₄). В последнее время пытаются заменить эти реагенты биоразлагаемыми органическими кислотами, такими как метансульфоновая (CH₃SO₃H). Эта кислота образует более растворимые соли с 3d-металлами и ЦЗМ, чем H₂SO₄, а CH₃SO₃⁻ менее коррозионно активен по сравнению с Cl⁻. Для разработки технологических схем с участием CH₃SO₃H необходима информация о равновесиях жидкость-пар (VLE), жидкость-твердое (SLE) в многокомпонентных системах. Однако, такие данные есть в литературе только для двухкомпонентных систем. Поэтому термодинамическое моделирование, опирающееся на минимально необходимый набор экспериментальных данных, существенно упростит решение этой задачи.

Целью работы было построение единой термодинамической модели систем H₂O-Me(CH₃SO₃)₂-CH₃SO₃H (Me=Zn, Mn, Ni) и расчёт изотермических сечений фазовых диаграмм в этих системах при

298.15 К. Для её достижения необходимо было решить следующие задачи: подобрать подходящую термодинамическую модель для описания жидкой фазы, найти в литературе уже имеющиеся параметры жидкой фазы для лимитирующих подсистем и параметры стабильности твёрдых фаз, а также найти данные, по которым будет производиться проверка качества предсказания и оптимизация отсутствующих параметров. Кроме того, необходимо было выбрать экспериментальные методы изучения для получения недостающих данных, получить эти данные и произвести оптимизацию отсутствующих параметров, и провести расчет фазовых равновесий.

VLE в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ в температурном диапазоне 288.15-323.15 К исследовали при помощи статического метода и метода точки росы. Исследование SLE в $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}-\text{Me}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ ($\text{Me}=\text{Zn}, \text{Ni}, \text{Mn}$) при 298.15 К проводили методом изотермической растворимости, используя метод мокрых остатков для соотнесения равновесной твёрдой фазы. В качестве модели жидкой фазы выбрали модель Питцера-Симонсона-Клегга (ПСК).

В ходе работы впервые были рассчитаны параметры стабильности кристаллогидратов $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}\cdot n \text{H}_2\text{O}$ и параметры бинарного взаимодействия модели ПСК в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$. Впервые получены экспериментальные данные о растворимости в системах $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}-\text{Me}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ ($\text{Me}=\text{Zn}, \text{Ni}, \text{Mn}$) при 298.15 К. Эти данные использовались для проверки качества расчёта равновесий с использованием модели ПСК, построенной без параметров тройного взаимодействия. Оказалось, что для адекватного предсказания растворимости в этих системах необходимо (а) ввести параметры тройного взаимодействия, (б) уточнить константу растворимости (K_{sp}) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, (в) найти K_{sp} $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, неизвестную ранее. В ходе оптимизации по данным VLE и SLE в тройных системах были получены параметры тройного взаимодействия по всех системах и K_{sp} $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Эти данные позволили рассчитать изотермические сечения фазовых диаграмм $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}-\text{Me}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ ($\text{Me}=\text{Zn}, \text{Ni}, \text{Mn}$), хорошо согласующихся с экспериментальными данными.

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

1. Белова Е. В., Капелюшников А. С., Восков А. Л., Фазовые равновесия в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$: эксперимент и термодинамическое моделирование // **Журнал физической химии**, 2023, 97 (7), с. 1-7.
2. Капелюшников А. С., Белова Е. В., Термодинамическое моделирование систем на основе солей метансульфоновой кислоты для разработки «зелёных» технологий переработки металлсодержащих материалов // XXX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2023", сборник тезисов. Москва, Россия, 12 апреля 2023.
3. Капелюшников А.С., Кушнир С.Е., Росляков И.В., Лысков Н.В., Напольский К.С. Влияние кристаллографической ориентации алюминиевой подложки на особенности формирования анодного оксида алюминия в серной кислоте // XXI Всероссийская конференция молодых ученых **Актуальные проблемы неорганической химии: синхротронные и нейтронные методы в химии современных материалов**. Красновидово, Россия, 2022, с. 146–147.
4. Капелюшников А. С., Кушнир С. Е. Синтез фотонно-кристаллических гетероструктур со свойствами оптического микрорезонатора и фотонного кристалла на основе анодного оксида алюминия // XX Конференция молодых ученых **Актуальные проблемы неорганической химии: материалы с функционально активной поверхностью**, программа лекций и тезисы докладов участников. Москва, Россия, 2021, с. 95–96.
5. Капелюшников А. С., Кушнир С. Е. Синтез фотонно-кристаллических гетероструктур со свойствами оптического микрорезонатора и фотонного кристалла на основе анодного оксида алюминия // XXIX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2021", сборник тезисов. Москва Россия, 2021, с. 15.
6. Капелюшников А. С. Синтез фотонно-кристаллических гетероструктур со свойствами оптического микрорезонатора и фотонного кристалла на основе анодного оксида алюминия // **59-я Международной научной студенческой конференции**. Новосибирск, Россия, 2021, с. 113.

Синтез и фотокаталитические свойства полигептазинимидов щелочных металлов

Артамонов К.А.

Руководители: м.н.с., Козлов Д.А., к.х.н., доцент Гаршев А.В.

Графитоподобный нитрид углерода $g\text{-C}_3\text{N}_4$ - перспективный фотокатализатор, который может быть использован во множестве реакций: в процессах восстановления углекислого газа, окисления органических загрязнителей и разложения воды. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ обладает слоистой структурой, состоящей из гептазиновых звеньев. Встраивание катионов металлов в межслоевое пространство приводит к формированию родственных структур: полигептазинимидов (ПГИ) и политриазинимидов (ПТИ) металлов. Соединения со структурой полигептазинимида демонстрируют существенно большую по сравнению с $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и ПТИ фотокаталитическую активность (ФКА). Полигептазинимиды и политриазинимиды некоторых щелочных металлов могут быть получены термолизом органических прекурсоров в расплаве солей. Формирование данных соединений происходит в схожих условиях поэтому актуальной задачей является разработка подходов к синтезу однофазных образцов ПГИ и ПТИ щелочных металлов. Помимо получения термолизом в расплаве солей, отмечается, что катионы в соединениях со структурой полигептазинимидов могут замещаться в водных растворах. Таким образом, для получения ПГИ, содержащих катионы, которые не могут быть интеркалированы в результате термической обработки азотосодержащих прекурсоров, возможно использование реакции ионного обмена.

Целью данной работы является разработка методики получения высокоэффективных фотокатализаторов на основе полигептазинимидов щелочных металлов. Для достижения поставленной цели было определено влияние условий синтеза ПГИ и ПТИ при отжиге в расплаве хлоридов щелочных металлов (KCl/LiCl , NaCl/LiCl , LiCl) на фазовый состав и фотокаталитические свойства полученных материалов. Исследована деинтеркаляция катионов из однофазных образцов, которая проводилась обработкой полигептазинимида калия и натрия водой или соляной кислотой. Были отработаны две методики получения однофазных образцов ПГИ: термическая обработка предварительно полученного $g\text{-C}_3\text{N}_4$ в расплаве хлоридов и реакция ионного обмена, которую осуществляли при перемешивании деинтеркалированного ПГИ (ПГИ-Н) или ПГИ-К в растворах гидроксидов калия, лития, натрия, цезия, аммония, тетраметиламмония (ТМА) и тетрабутиламмония (ТБА).

Фазовый и элементный состав полученных материалов был исследован методами рентгенофазового анализа и рентгеноспектрального микроанализа. Образцы, содержащие только фазу политриазинимида лития могут быть синтезированы при отжиге меламина в присутствии хлорида лития. В результате отжига могут быть получены однофазные образцы полигептазинимида только калия, лития и натрия. С помощью метода ионного обмена помимо катионов K^+ , Na^+ , Li^+ в структуры могут быть интеркалированы катионы цезия, аммония, тетраметиламмония (ТМА) и тетрабутиламмония (ТБА). Полученные материалы имеют структуру аналогичную образцам, полученным отжигом. По результатам просвечивающей электронной микроскопии можно сделать вывод, что материалы состоят из агрегатов, содержащих мелкие кристаллиты. Было установлено, что деинтеркаляция приводит практически к полному выходу катионов из структур ПГИ: доля K^+ , Na^+ в ПГИ-Н составила менее 9% и 2% от номинальной.

Показано, что однофазные полигептазинимиды щелочных металлов, полученные как методом ионного обмена, так и в результате синтеза в расплаве солей проявляют высокую фотокаталитическую активность. В реакции разложения метиленового синего и образовании пероксида водорода при воздействии УФ излучения значения констант скоростей достигают $40 \cdot 10^{-2} \text{ г с}^{-1}$ (ПГИ-Na) и $18 \cdot 10^{-3} \text{ М мин}^{-1}$ (ПГИ-К) соответственно.

Публикации студента (https://istina.msu.ru/profile/Artamonov_Kiril/):

1. Козлов Д.А., Артамонов К.А., Ревенко А.О., Хазова К. М., Чумаков Р. Г., Гаршев А. В. *Влияние атмосферы синтеза графитоподобного нитрида углерода на его активность при фотокаталитическом получении пероксида водорода* // **Журнал неорганической**

- химии, 2022, 67 (2), с. 646-652.
2. Артамонов К.А., Козлов Д.А., Гаршев А.В., *Синтез и исследование графитоподобного нитрида углерода, допированного ионами щелочных металлов* // **X Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**: Тезисы докладов конференции, Москва, 2020, 6-10 апреля 2020, с. 230-230.
 3. Артамонов К.А., Козлов Д.А., Гаршев А.В., *Синтез и исследование нитридов углерода с триазиновой и гептазиновой структурой* // **XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**: Тезисы докладов конференции, Москва, 2021, 6-9 апреля 2021, с. 108-108.
 4. Артамонов К.А., Козлов Д.А., Гаршев А.В., *Синтез и исследование политриазиновой и полигептазиновой структур графитоподобного нитрида углерода* // **XXVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2021"**: Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов-2021, Москва, 2021, 12-23 апреля 2021.
 5. Артамонов К.А., Козлов Д.А., Гаршев А.В., *Синтез и исследование графитоподобного нитрида углерода ($g-C_3N_4$), допированного ионами щелочных металлов, и поликристаллических структур на его основе* // **XXXI Менделеевская школа-конференция молодых ученых**: сборник тезисов, Москва, 2021, 12-14 мая 2021, с. 44-44.
 6. Артамонов К.А., Козлов Д.А., Гаршев А.В., *Получение фотокаталитически активных материалов на основе нитрида углерода с гептазиновой структурой* // **XII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**: Тезисы докладов конференции, Москва, 2022, 5-8 апреля 2022, с. 82-82.
 7. Артамонов К.А., Козлов Д.А., Гаршев А.В., *Синтез материалов с гептазиновой структурой нитрида углерода и исследование их фотокаталитической активности* // **XXIX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2022"**: Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов-2022, Москва, 2022, 11-22 апреля 2022.
 8. Артамонов К.А., Козлов Д.А., Гаршев А.В., *Получение фотокаталитически активных материалов на основе нитрида углерода с гептазиновой структурой* // **XXXII Менделеевская школа-конференция молодых ученых**: сборник тезисов, Москва, 2022, 11-13 мая 2022, с. 28-28.
 9. Артамонов К.А., Козлов Д.А., Гаршев А.В., *Синтез фотокаталитически активных полигептазинимидов щелочных металлов* // **XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**: Тезисы докладов конференции, Москва, 2023, 3-7 апреля 2023, с. 164-164.

Остеокондуктивная макропористая керамика на основе пирофосфата кальция, полученная методом 3D печати

Мурашко А.М.

Руководитель: к.х.н., доц. Филиппов Я.Ю.

Наиболее перспективными материалами для остеопластики являются биорезорбируемые материалы. Керамика на основе пирофосфата кальция может быть рассмотрена в качестве такого материала, поскольку она не проявляет токсического воздействия на организм, биосовместима, а также обладает оптимальной скоростью резорбции. Существует фундаментальная проблема при получении такой керамики, связанная с низкой подвижностью пирофосфат анионов, вследствие чего возникает необходимость в использовании спекающих добавок. Для обеспечения протекания регенерационных процессов материал должен обладать связанной системой макропор, которая может быть получена с

помощью 3D печати.

Целью данной работы стало создание макропористого биорезорбируемого материала на основе пирофосфата кальция с заданной архитектурой. Для достижения поставленной цели нужно решить целый класс задач, связанных с исследованием процессов спекания керамики на основе фаз $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и $\text{CaNa}_2\text{P}_2\text{O}_7$; разработкой метода получения макропористой керамики; проведением механических испытаний и тестов *in-vitro* полученных материалов.

Плотную пирофосфатную керамику изготавливали путем формования порошковой смеси в расчёте на конечный состав с различным соотношением $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и $\text{CaNa}_2\text{P}_2\text{O}_7$, с последующей термообработкой при различных температурах. Макропористую керамику получали с применением подходов 3D печати.

Установлено, что натрийсодержащая добавка положительно влияет на эффективность процессов спекания при низких температурах, однако при температуре 1000°C , необходимой для удаления остаточного углерода в материале, ее введение приводит к неконтролируемому росту кристаллитов. Дальнейшие исследования проводились с составом на основе чистого $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, для которого наилучшие прочностные характеристики и плотности были получены при температуре 1000°C (прочность при сжатии – 154 ± 17 МПа, модуль Юнга – 9 ± 2 ГПа при плотности до 95%). Установлено благоприятное влияние двух факторов на процессы спекания: мелкого размера частиц порошка сферической формы, а также наличия примеси, выступающей в роли спекающей добавки. В ходе оптимизации процесса термообработки было показано, что наиболее прочный материал получается при обжиге при 1000°C с выдержкой в течение 3 часов. РН водного раствора в контакте с изготовленной пирофосфатной керамикой лежит в диапазоне от 6 до 6.2, что является приемлемым для биомедицинского применения материала. По результатам испытаний *in-vitro* все предложенные керамические материалы являются биосовместимыми, биоактивными и не оказывают токсического воздействия на клетки, помимо этого, на поверхности керамики наблюдается их адгезия и распластывание.

В процессе печати были изготовлены структуры гироида и Кельвина с заданной пористостью 70%. Предложен режим термообработки, при котором происходит удаление полимерной составляющей напечатанного композита без растрескивания материала. Полученные структуры обладают прочностью при сжатии до 5 МПа, модулем Юнга до 0.5 ГПа при макропористости 70 ± 1 % и микропористости до 7%, что приемлемо для проведения хирургических операций.

Таким образом в рамках работы получена остеокондуктивная макропористая биосовместимая керамика с достаточными механическими характеристиками, которая показала свои перспективы в качестве биорезорбируемого материала для медицинского применения.

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

1. Filippov Ya.Yu., Murashko A.M., Evdokimov P.V., Safronova T.V., Putlayev V.I., *Stereolithography 3D printed calcium pyrophosphate macroporous ceramics for bone grafting* // **Open Ceramics**, 2021, 8:100185, doi: [10.1016/j.oceram.2021.100185](https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100185).
2. Тихонова С.А., Евдокимов П.В., Путляев В.И., Голубчиков Д.О., Мурашко А.М., Леонтьев Н.В., Филиппов Я.Ю., Щербаков И.М., *Формирование композитов с гидрогелевой матрицей, наполненных магнитоэлектрическими элементами феррит кобальта/пьезоэлектрик, методом стереолитографической 3D-печати* // **Перспективные материалы**, 2022, № 8 с. 36-47, doi: [10.30791/1028-978X-2022-8-36-47](https://doi.org/10.30791/1028-978X-2022-8-36-47).
3. Рассолова Ю.Р., Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю., *Реакционно-связанные материалы на основе октакальциевого фосфата для остеопластики* // **XXXIII Менделеевская школа-конференция молодых ученых**, ФГБОУ ВО Ивановский государственный химико-технологический университет, 16-20 апреля, 2023.
4. Преображенский И.И., Мурашко А.М., Дейнеко Д.В., Путляев В.И., *Получение керамических материалов на основе двойных фосфатов магния-натрия* // **Инновационные материалы и технологии**, материалы Международной научно-технической конференции молодых ученых, Минск, 21-23 марта 2023.
5. Рассолова Ю.Р., Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю., *Биорезорбируемые материалы на основе октакальциевого фосфата для регенерации костной ткани* // **Химия и химическая технология в XXI веке**, сборник тезисов, Т. 1, Томск, 2023.
6. Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю., *Биосовместимая керамика на основе пирофосфата кальция с заданной архитектурой порового пространства для регенерации костной ткани* // **26-я Пушкинская школа-конференция молодых ученых с международным участием БИОЛОГИЯ – НАУКА XXI ВЕКА**, Сборник тезисов, Пушкино, 2023.

7. Преображенский И.И., Мурашко А.М., Титков В.В., Пуляев В.И., *Исследование процесса спекания биокерамики на основе $MgNaPO_4$ и $Mg_4Na(PO_4)_3$* // **Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов-2023**, Москва, 2023.
8. Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю., *Получение 3D структур на основе пирофосфатной керамики для остеопластики* // **Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов-2023**, Москва, 2023.
9. Рассолова Ю.Р., Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю., *Получение и испытание in-vitro реакционно-связанных материалов на основе ОКФ* // **Инновационные материалы и технологии**, материалы Международной научно-технической конференции молодых ученых, Минск, 21-23 марта 2023.
10. Рассолова Ю.Р., Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю., *Реакционно-связанные материалы на основе октакальциевого фосфата, полученные в ацетатном и сукцинатном буферном растворе* // **Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов-2023**, Москва, 2023.
11. Рассолова Ю.Р., Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю., *Реакционно-связанные материалы на основе октакальциевого фосфата, полученные в различных буферных системах* // **XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, Тезисы докладов конференции, Т. 1, ООО МЕСОЛ, Россия, Москва, 2023, 366 с.
12. Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю., *Стереолитографическая печать остеокондуктивной биокерамики на основе системы $Ca_2P_2O_7$ - $CaNa_2P_2O_7$* // **XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, Тезисы докладов конференции, Т. 1, ООО МЕСОЛ, Россия, Москва, 2023, 366 с.
13. Murashko A.M., Filippov Ya. Yu., *Fabrication of macroporous ceramics based on calcium pyrophosphate by stereolithographic printing* // **Abstracts of 20th International school-conference for young scientists and specialists**, Moscow, Russia, 2022.
14. Murashko A.M., Filippov Ya. Yu., *Mechanochemical activation as a fabrication method of calcium phosphates powder mixtures for 3D printing of bioresorbable ceramics* // **The Book of Abstracts of the VI International Conference «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies»**, November 21-24, 2022, Novosibirsk: ISSCM SB RAS.
15. Murashko A.M., Filippov Ya. Yu., *Resorbable materials of complex shape based on calcium pyrophosphate for bone tissue regeneration* // **9th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures**, BOOK of ABSTRACTS, HSE University, St. Petersburg Санкт-Петербург, 2022.
16. Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю., *Биорезорбируемая керамика на основе пирофосфата кальция со сложной архитектурой* // **Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием IV Байкальский материаловедческий форум, БМФ, БНЦ СО РАН Улан-Удэ**, 2022.
17. Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю., *Биорезорбируемые керамические материалы на основе системы $Ca_2P_2O_7$ - $CaNaPO_4$* // **II Школа-конференция студентов бакалавриата Современные функциональные материалы и наноматериалы**, Т. 1 из ISBN 978-5-89847-668-7, Университет Дубна, 2 апреля 2022.
18. Рассолова Ю.Р., Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю., *Биорезорбируемые реакционно-связанные материалы на основе октакальциевого фосфата* // **XXI Всероссийская конференция молодых ученых Актуальные проблемы неорганической химии: синхротронные и нейтронные методы в химии современных материалов**, Т. 1, Красновидово, 2022.
19. Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю., *Керамические резорбируемые материалы на основе пирофосфата кальция* // **XII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, Тезисы докладов конференции, Т. 1, ООО МЕСОЛ, Россия, Москва, 2022.
20. Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю., *Получение биосовместимой резорбируемой керамики на основе пирофосфата кальция с заданной макропористостью* // **XXI Всероссийская конференция молодых ученых Актуальные проблемы неорганической химии: синхротронные и нейтронные методы в химии современных материалов**, Сборник тезисов, Т. 1, Красновидово, 2022.
21. Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю., *Резорбируемая пирофосфатная керамика, полученная стереолитографической печатью* // **XXIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов 2022»**, Сборник тезисов, Москва, 11-22 апреля, 2022.
22. Murashko A.M., Filippov Ya. Yu., *Macroporous ceramics for bone grafting based on calcium pyrophosphate produced by stereolithographic 3D printing* // **Proceedings of the 58th Annual Convention of Chemists 2020 & International Conference on Recent Trends in Chemical Sciences**, abstracts, INDIAN CHEMICAL SOCIETY Kolkata, India, December 21-24, 2021.

23. Murashko A.M., Filippov Ya.Yu., *Stereolithography 3D printed calcium pyrophosphate macroporous ceramics for bone grafting // Mendeleev 2021, the XII International Conference on Chemistry for Young Scientists*, St. Petersburg, 2021.
24. Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю., *Макропористая керамика на основе пирофосфата кальция, полученная методом 3D-печати // XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии*, Сборник тезисов докладов конференции. — ООО МЕСОЛ, 2021.
25. Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю., *Макропористая керамика на основе пирофосфата кальция, полученная методом 3D-печати // XXVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2021»*, Сборник тезисов, Москва, 12-23 апреля, 2021.
26. Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю., *Стереолитография как метод создания макропористых биорезорбируемых материалов на основе пирофосфата кальция // XX Всероссийская школа-конференция «Актуальные проблемы неорганической химии»*, Сборник тезисов, Пансионат «Красновидово», 12-14 ноября, 2021.
27. Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю., *Коллоидное формование 3-D структур с заданной архитектурой на основе системы $Ca_2P_2O_7$ - $CaNa_2P_2O_7$ // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020»*, Сборник тезисов, Москва, 10-27 ноября, 2020.

Структура соединений U(VI) в радиоактивно-загрязненных объектах

Крот А.Д.

Руководитель: к.х.н., с.н.с. Власова И.Э.

Результатом работы ядерных реакторов и связанных с ними предприятий ядерного топливного цикла (ЯТЦ) является накопление значительного количества радиоактивных отходов. Исторические временные хранилища радиоактивных отходов, образованных при производстве ядерного оружия, испытательные полигоны и выведенные из эксплуатации предприятия ЯТЦ сегодня составляют мировое ядерное наследие, и представляют угрозу радиоактивного загрязнения окружающей среды. Уран, как основной компонент радиоактивных отходов, вызывает особенный интерес с точки зрения поведения в окружающей среде в результате аварийных ситуаций или некорректного обращения с отходами в прошлом. Понимание физико-химических форм, образуемых техногенным ураном в условиях объектов ядерного наследия и в результате его распространения в окружающую среду является ключевым для прогнозирования его биодоступности, миграционных свойств и построения обоснованных стратегий обращения с такими объектами.

Таким образом, целью работы является установление локальной структуры собственных соединений и поверхностных комплексов U(VI) в модельных системах и в радиоактивно загрязненных объектах. Для достижения цели были поставлены следующие задачи: синтез и характеристика собственных соединений U(VI), способных существовать в условиях окружающей среды; определение локального окружения урана в двойных, тройных и многокомпонентных системах с глинистыми минералами, гетитом, природным органическим веществом, образцами природных почв; определение локального окружения урана в радиоактивно загрязненных грунтах с территории сублиматного предприятия АО «АЭХК».

Для характеристики собственных соединений U(VI) использовались методы порошковой рентгеновской дифракции и спектроскопии КР. Для исследования характеристик модельных двойных и тройных систем и образцов радиоактивно загрязненного грунта были применены РЭМ с РСМА, микрофлуоресцентный анализ, порошковая рентгеновская дифракция, ПЭМ. Определение степени окисления и параметров локального окружения урана во всех исследуемых пробах осуществлялось методом спектроскопии рентгеновского поглощения.

В ходе работы были получены характеристические межатомные расстояния, координационные

числа и типы атомов в ближайших координационных сферах урана в ряде модельных систем: собственных соединениях U(VI); в двойных системах с природными органическими сорбентами и глинистыми минералами группы смектитов; в тройных системах, содержащих природное органическое вещество и оксид железа (III); в многокомпонентных системах на примере почв различных горизонтов почвенного профиля, а также в образцах радиоактивно-загрязненного грунта.

В результате работы была установлена локальная структура урана в собственных соединениях и поверхностных комплексах U(VI) в модельных системах (двойных, тройных и многокомпонентных) и в радиоактивно загрязненных объектах. На основании полученных параметров локального окружения были определены физико-химические формы урана в образцах радиоактивно загрязненного грунта с территории сублиматного предприятия АО «АЭХК».

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

1. Krot A.D., Vlasova I.E., Trigub A.L., *Uranium speciation in coal fragments of radioactively contaminated soil // MRS Advances*, 2022 doi: 10.1557/s43580-022-00211-8
2. Krot A.D., Vlasova I.E., Trigub A.L., Averin A.A., Yapaskurt V.O., Kalmykov S.N., *From EXAFS of reference compounds to U(VI) speciation in contaminated environments// Journal of Synchrotron Radiation*, 2022, 29, p. 303-314 doi: 10.1107/S1600577521013473.
3. Bulushev D.A., Golub F.S., Trubina S.V., Zvereva V.V., Bulusheva L.G., Gerasimov E.Y., Navlani-García M., Krot A.D., Sekhar Jena H., *Single-Atom Pd Catalysts Supported on Covalent Triazine Frameworks for Hydrogen Production from Formic Acid// ACS Appl. Nano Mater.*, 2022 doi: 10.1021/acsanm.2c02746.
4. Nevolin I.M., Petrov V.G., Grigoriev M.S., Averin A.A., Shiryaev A.A., Krot A.D., Maslakov K.I., Teterin Y.A., Fedoseev A.M., *Crystal Structure of Mixed Np(V)-Ammonium Carbonate// Symmetry*, 2022, 14 (12) doi: 10.3390/sym14122634.
5. Poliakova T.R., Krot A.D., Trigub A.L., Nevolin I.M., Averin A.A., Yapaskurt V.O., Vlasova I.E., Matveev P.M., Kalmykov S.N., *Uranium oxides structural transformation in human body liquids// Scientific reports*, 2023, 13 (1) doi: 10.1038/s41598-023-31059-z.
6. Gerber E.A., Krot A.D., Andreadi K., Averin A.A., Shiryaev A.A., Trigub A.L., Sobolev N.A., Nevolin I.M., *U(VI) hydrazinates: structural and thermal decomposition features// New Journal of Chemistry*, 2023, 47, p. 10178-10186 doi: 10.1039/D3NJ01094E.
7. Крот А.Д. Стандартные образцы соединений уранила для определения форм урана в объектах ядерного наследия // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 10-27 ноября 2020, с. 1019.
8. Крот А.Д., Власова И.Э. *Формы урана в радиоактивно загрязненных грунтах // 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. 37.
9. Krot A.D., Vlasova I.E. *XAFS data on Uranium speciation in radioactively contaminated soils// 50èmes Journées des Actinides*, book of abstracts. Brittany, France, March 22-25, 2020, p. 35.
10. Крот А.Д. *Изучение сорбции урана на природных сорбентах методом XAFS-спектроскопии // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021»*, сборник тезисов. Москва, Россия, 12-23 апреля 2021, с. 802.
11. Krot A.D., Trigub A.L., Vlasova I.E. *U L3 edge EXAFS data on uranyl compounds and surface species // Uranium Science*, book of abstracts. Bristol, UK, June 29- July 1, 2021, p. 27.
12. Krot A.D., Trigub A.L., Vlasova I.E. *Uranium speciation models in contaminated soils // Goldschmidt*, book of abstracts. Lyon, France, July 4-9, 2021.
13. Krot A.D., Trigub A.L., Vlasova I.E. *Determination of Uranium speciation for low-level waste management of nuclear legacy sites // 45th Scientific Basis for Nuclear Waste Management Symposium*, book of abstracts. Jülich, Germany, October 25-28, 2021, p. 44.
14. Крот А.Д., Тригуб А.Л., Власова И.Э. *Спектроскопия рентгеновского поглощения для определения физико-химических форм урана в загрязненных грунтах АО «АЭХК» // XXII межвузовская молодежная научная школа-конференция имени Б. С. Ишханова "Концентрированные потоки энергии в космической технике, электронике, экологии и медицине"*, сборник тезисов. Москва, Россия, 22-23 ноября 2021, с. 127.
15. Крот А.Д., Гербер Е.А., Неволин Ю.М. *Исследование продуктов осаждения урана(VI) гидразингидратом // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022»*, сборник тезисов. Москва, Россия, 11-22 апреля 2022, с. 672.

16. Крот А.Д., Кадакина А.В., Семенкова А.С., Романчук А.Ю. Власова И.Э. *Применение EXAFS-спектроскопии для описания форм U(VI) при сорбции на глинах Катч и МХ-80* // **VII Российская Школа по глинистым минералам «Argilla Studium-2021»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 18-22 апреля 2022, с. 58-59.
17. Крот А.Д., Тригуб А.Л., Власова И.Э. *Uranium speciation on various natural sorbents: clay, goethite, peat* // **LXXII International conference "Nucleus-2022: Fundamental problems and applications"**, сборник тезисов. Москва, Россия, 11-16 июля 2022, с. 349-350.
18. Крот А.Д., Тригуб А.Л., Кадакина А.В., Семенкова А.С., Романчук А.Ю. Власова И.Э. *Применение EXAFS-спектроскопии для описания форм U(VI) при сорбции на глинах разного состава* // **Радиохимия-2022**, сборник тезисов. Санкт-Петербург, Россия, 26-30 сентября 2022, с. 402.
19. Krot A.D., Savilov S.V., Arkhipova E.A., Kalmykov S.N. *Transformations of Fe in graphene nanoflakes under oxidation treatment* // **International Conference "Synchrotron Radiation Techniques for Catalysts and Functional Materials"**, book of abstracts. Novosibirsk, Russia, October 31- November 3, 2022, p. 74.
20. Крот А.Д., Тарарушкин Е.В., Тригуб А.Л., Власова И.Э. *Структуры комплексов уранила, сорбированного на глинистых минералах группы смектитов: эксперимент и атомистическое моделирование* // **65-я Всероссийская научная конференция МФТИ**, сборник тезисов. Москва, Россия, 3-8 апреля 2023.
21. Крот А.Д., Гербер Е.А., Неволлин Ю.М. *Структура соединений из семейства полиуранатов аммония* // **XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, сборник тезисов. Москва, Россия, 3-7 апреля 2023, с. 203.
22. Крот А.Д., Власова И.Э. *Структура комплексов уранила на глинистых минералах группы смектитов* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 10-21 апреля 2023.
23. Крот А.Д., Тригуб А.Л., Япаскерт В.О., Власова И.Э. *Локальная структура U(VI) в радиоактивно-загрязненном грунте* // **Радиобиология и экологическая безопасность — 2023**, сборник тезисов. Гомель, Беларусь, 25-26 мая 2023, с. 141-144.

Поиск перспективных тройных галогеноманганатов для применения в качестве рентгеновских сцинтилляторов

Кузнецов К.М.

Руководитель: к.х.н., н.с. Фатеев С.А.

Растущий спрос на материалы для детектирования ионизирующих излучений во многих научных сферах привел к обширным исследованиям сцинтилляторов. Способность сцинтиллятора поглощать высокоэнергетические рентгеновские фотоны и преобразовывать их в низкоэнергетические фотоны видимого спектра играет основную роль в таких областях, как контроль радиационного облучения, досмотровое оборудование, рентгеновская астрономия и медицинская радиография. Несмотря на то, что в качестве сцинтилляторов возможно использование различных типов материалов, все еще существует много проблем и ограничений для применяемых органических и неорганических сцинтилляционных материалов, например, жесткие условия, необходимые для получения неорганических кристаллов и их гигроскопичность, анизотропная сцинтилляция органических кристаллов, низкие световыходы в пластмассах и т.д. В связи с этим поиск недорогих высокоэффективных сцинтилляционных материалов по-прежнему представляет большой научный и практический интерес.

Предпосылками для применения материала в качестве эффективного сцинтиллятора являются сочетание высокого квантового выхода фотолюминесценции, минимального поглощения собственной эмиссии, а также наличия в составе тяжёлых элементов, эффективно поглощающих рентгеновское

излучение. Ряду заявленных требований отвечает пока малоизученный класс тройных галогеноманганатов. Таким образом, целью данной работы является поиск тройных галогеноманганатов с высокими квантовыми выходами, большим Стоксовым сдвигом и высокими световыми выходами рентгенолюминесценции для применения в качестве сцинтилляторов. В качестве объектов исследования были выбраны неорганические галогеноманганаты со стехиометрией $AMnX_3$ и A_3MnX_5 , где $A = Cs^+$, гибридные галогеноманганаты A_nMnX_{n+2} , где $A = FA^+$ (формаидиний), Ac^+ (ацетаидиний), Gua^+ (гуанидиний); $n = 1-3$, а также иодоманганаты $BenzA_2MnI_4$ и TBA_2MnI_4 , где $TBA^+ =$ тетрабутиламмоний, $BenzA^+ =$ бензиламмоний.

Все соединения были синтезированы в виде поликристаллических порошков. Также в виде монокристаллов были синтезированы впервые фазы FA_3MnBr_5 и Ac_2MnBr_4 , их структуры расшифрованы методом рентгеноструктурного анализа. Для $FAMnBr_3$ и $AcMnCl_3$ было проведено уточнение структуры по порошку.

Анализ оптических свойств галогеноманганатов показал, что наивысшие значения квантового выхода (photoluminescence quantum yield, PLQY) для октаэдрических галогеноманганатов соответствуют трём гибридным соединениям со схожими по размеру катионами ацетаидиния и гуанидиния – $AcMnCl_3$ (38%), $AcMnBr_3$ (43%), Gua_2MnBr_4 (26%), характеризующимися также наивысшими Стоксовыми сдвигами и полуширинами полос эмиссии. Среди галогеноманганатов с тетраэдрическим окружением иона марганца наивысшие PLQY (33%) достигаются для неорганического Cs_3MnBr_5 , а также гибридных TBA_2MnI_4 (32%) и Gua_2MnI_4 (29%), для которых наблюдаются значительно меньшие значения полуширины полосы эмиссии (46-50 нм) и Стоксова сдвига (~ 60 нм).

Для галогеноманганатов с высокими квантовыми выходами были зарегистрированы спектры рентгенолюминесценции и посчитаны световыходы относительно стандартного сцинтиллятора иттрий-алюминиевого граната, допированного церием (35000 фотонов/МэВ). Гибридные материалы Gua_2MnBr_4 и TBA_2MnI_4 показали сопоставимую со стандартом рентгенолюминесценцию со световыми выходами 34878 и 28793 фотонов/МэВ соответственно, что говорит о перспективных рентгенолюминесцентных свойствах полученных материалов.

Публикации студента (https://istina.msu.ru/profile/Kuznetsov_Kirill/):

1. K. M. Kuznetsov, M. I. Kozlov, A. N. Aslandukov, A. A. Vashchenko, A. Medved'ko, E. Latipov, A. S. Goloveshkin, D. Tsybarenko and V. V. Utochnikova *Eu(tta)3DPPZ-based organic light-emitting diodes: spin-coating vs vacuum-deposition* // **Dalton Transactions**, 2021, doi: 10.1039/D1DT01316E.
2. Kozlov M.I., Kuznetsov K.M., Goloveshkin A.S., Burlakin A., Sandzhieva M., Makarov S.V., Ilina E., Utochnikova V.V. *Solution-Processed OLED Based on a Mixed-Ligand Europium Complex* // **Materials**, 2023, doi: 10.3390/ma16030959.
3. Кузнецов К.М., Козлов М.И., Асландуков А.Н. *Разнолигандные теноилтрифторацетонаты европия в OLED* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 10-27 ноября 2020.
4. Кузнецов К.М., Козлов М.И., Асландуков А.Н., Ващенко А.А., Уточникова В.В. *Разнолигандные теноилтрифторацетонаты европия в OLED* // **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. 79-80.
5. Кузнецов К.М., Уточникова В.В. *Разнолигандные теноилтрифторацетонаты европия в OLED* // **XXXI Менделеевская Конференция Молодых Ученых**, сборник тезисов, Москва, Россия, 12-14 мая 2021.
6. Кузнецов К.М., Козлов М.И. *Новые β-дикетонаты европия с дипиридо [3,2-а:2',3'-с] феназином для OLED* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 12-23 апреля 2021.
7. Кузнецов К.М., Козлов М.И., Ващенко А.А., Уточникова В.В. *Разнолигандные теноилтрифторацетонаты в OLED* // **XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, сборник тезисов. Москва, Россия, 6-9 апреля 2021, с. 254-255.
8. K. M. Kuznetsov, M. I. Kozlov, A. A. Vashchenko, V. V. Utochnikova *Europium β-Diketonates with Dipyrido [3,2-a:2',3'-c] Phenazine in OLEDs* // **7th International Fall School on Organic Electronics – 2021 (IFSOE-2021)**, Book of abstracts. Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials of Russian Academy of Sciences. - Moscow, 2021.

9. Кузнецов К.М., Козлов М.И., Лыпенко Д.А., Уточникова В.В. *АРОМАТИЧЕСКИЕ β-ДИКЕТОНАТЫ ЕВРОПИЯ С ДИПИРИДО[3,2-А:2',3'-С]ФЕНАЗИНОМ ДЛЯ OLED // XX Всероссийская конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: материалы с функционально активной поверхностью»*, сборник тезисов. Москва, Россия, 12-14 ноября 2021, с. 126-127.
10. Кузнецов К.М., Козлов М.И. *Оптимизация OLED на основе ароматических β-дикетонатов европия с дипиридо[3,2-а:2',3'-с]феназином // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022»*, сборник тезисов. Москва, Россия, 11-22 апреля 2022.

Синтез слоистых фосфатов кальция, замещенных остатками карбоновых кислот, для получения бифазной биокерамики

Бирюков А.С.

Руководители: к.х.н., доц. Путляев В.И, асп. Тихонов А.А.

В качестве материалов для лечения и восстановления костной ткани хорошо зарекомендовали керамика и композиты на основе гидроксипатита (ГАП)-(Ca₅(PO₄)₃(OH)). Однако ввиду их низкой резорбируемости (растворимости) в среде организма, материалы на основе ГАП не способны полностью замещаться нативной костной тканью, что не позволяет в полной мере восстановить кость в области заполняемого дефекта. В данной работе предлагается использование слоистых фосфатов кальция: октакальциевого фосфата (ОКФ) - (Ca₈(HPO₄)₂(PO₄)₄·5H₂O) и брушита - (CaHPO₄·2H₂O), в качестве высокорезорбируемых компонентов костных имплантатов. Присутствующие в структуре таких фосфатов HPO₄²⁻-ионы потенциально могут быть замещены на остатки ди- и три- карбоновых кислот. Подобное замещение перспективно в случае необходимости доставки определенных веществ или лекарств в организм (например, лимонной кислоты), что способствует ускорению образования новой ткани, а также для получения бифазной керамики из единого прекурсора с варьируемым соотношением фаз (ГАП/ТКФ (трикальцийфосфат, Ca₃(PO₄)₂), ТКФ/ПФК(пирофосфат кальция, Ca₂P₂O₇)).

Целью работы было получение “интеркалированных” слоистых фосфатов кальция (брушита и ОКФ) в качестве прекурсоров для изготовления бифазной биокерамики.

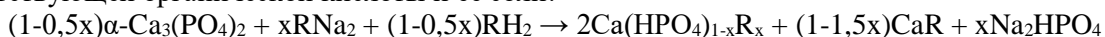
Для достижения данной цели, были поставлены следующие задачи:

1) Синтез “интеркалированных” органическими кислотами (адипиновой, лимонной) слоистых фосфатов кальция – брушита, октакальциевого фосфата (ОКФ).

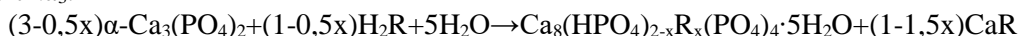
2) Исследование свойств полученных порошков (фазовый состав, микроморфология).

3) Изготовление биокерамики на основе “интеркалятов” и изучение её свойств.

«Интеркалированный» брушит получали путем гидролиза α-ТКФ в буферном растворе соответствующей органической кислоты и её соли:



“Интеркалированный” ОКФ был синтезирован путем гидролиза α-ТКФ в буферном растворе соответствующей органической кислоты (RH₂ или RH₃) и её соли (RNa₂ или RNa₃) : AdiH₂/AdiNa₂, CitH₃/CitNa₃.



Керамику получали обжигом спрессованного отожженного “интеркалированного” ОКФ при температуре от 1000 до 1200 °С в течение 3 часов

В качестве методов исследования полученных материалов использовались рентгенофазовый анализ, электронно-сканирующая микроскопия, ИК-спектрометрия дилатометрия, термогравиметрия с масс спектрометрией отходящих газов, измерение твёрдости и геометрической плотности.

Исходя из результатов РФА отожженных образцов была оценена степень “интеркаляции” адипиновой кислоты (x=0,66). Были получены керамики путем обжига синтезированных “интеркалятов” адипиновой кислотой при 1000-1200°С в течение 3 часов, изучен их фазовый состав и микроструктура. Относительная плотность полученной керамики достигала 80,8%.

Был получен цитрат замещённый ОКФ в смеси с непрореагировавшим α -ТКФ, однако при увеличении времени синтеза образовывался ГАП После серии экспериментов с варьированием условий синтеза “интеркалированного” брусита была выдвинута гипотеза о невозможности получения “интеркалята” брусита, вследствие разницы в строении кристаллических ячеек брусита и кальциевых солей соответствующих кислот.

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

1. Тихонов А.А., Климашина Е.С., Евдокимов П.В., Кукуева Е.В., Бирюков А.С., Путляев В.И., Щербачков И.М., Дубров В.Э. Дикарбоксилатзамещенные октакальциевые фосфаты для наполнения гидрогелей и изготовления резорбируемой керамики // **Перспективные материалы**. 2020. № 12, с. 27-41.
2. Tikhonov A.A., Klimashina E.S., Evdokimov P.V., Kukueva E.V., Biryukov A.S., Putlayev V.I., Scherbackov I.M., Dubrov V.E. Dicarboxylate-substituted octacalcium phosphates for hydrogel filling and fabrication of resorbable ceramics // **Inorganic Materials: Applied Research**. 2021. V. 12. №2. с. 421-432.
3. Бирюков А.С., Тихонов А.А., Путляев В.И. Получение "интеркалированных" слоистых фосфатов кальция и синтез биокерамики на их основе. // XVIII Конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии. К 150-летию Периодического закона Д.И. Менделеева". Звенигород, Россия, 22-24 ноября 2019.

Фторсодержащие фосфаты и пирофосфаты натрия и калия как электродные материалы металл-ионных аккумуляторов

Тупикин Ю.А.

Руководитель: к.х.н., в.н.с. Хасанова Н.Р.

Развитие технологий зеленой энергетики диктует необходимость разработки аккумуляторов для использования в крупногабаритных устройствах. В наши дни литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) не имеют конкуренции в сфере портативных устройств, однако при масштабировании такие недостатки ЛИА, как высокая цена, связанная с ограниченностью запасов лития, и проблемы с безопасностью становятся существенными. В качестве альтернативы была предложена разработка металл-ионных аккумуляторов с заменой лития на более дешевые и распространенные натрий и калий. Соединения с оксоанионными группами $(\text{XO}_m)^n$ обладают рядом преимуществ при их использовании в качестве катодных материалов металл-ионных аккумуляторов: 1) высокой структурной стабильностью, обеспечивающей длительную работу аккумулятора; 2) повышенным значением рабочего потенциала и, соответственно, энергоёмкости за счет индуктивного эффекта анионной группы. Однако низкая электронная проводимость этих соединений обуславливает необходимость получения материалов определенной морфологии для обеспечения оптимальных функциональных характеристик.

Целью данной работы являлась разработка методов синтеза катодных материалов на основе углеродсодержащих композитов $\text{K}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7\text{F}_2/\text{C}$, отработка методов синтеза катодных материалов $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3/\text{C}$ и дальнейшее исследование электрохимических свойств полученных электродных материалов в различных ячейках.

Кристаллическая структура фторидопирофосфатов калия ($\text{K}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7\text{F}_2$) образована зигзагообразными цепочками объединенных по общему ребру октаэдров MO_4F_2 . Цепочки вытянуты вдоль оси c и объединены пирофосфатными P_2O_7 группами в трехмерный каркас, катионы калия располагаются в образованных каналах, обеспечивающих одномерную диффузию щелочного катиона. Удельная емкость этих соединений составляет ~ 134 мАч/г при деинтеркаляции 2 моль калия. При этом анализ диффузионной подвижности ионов K^+ показал, что замещение Fe^{2+} на Mn^{2+} должно приводить к снижению активационного барьера диффузии за счет увеличения размера каналов в структуре.

Для изучения электрохимических характеристик электродных материалов на основе

$K_2Fe_{2-x}Mn_xP_2O_7F_2$ было разработано несколько различных методик получения соответствующих углеродных композитов. Во всех случаях прекурсорами для получения фторидопирофосфатов служили пирофосфаты состава $Fe_{2-x}Mn_xP_2O_7$, которые после смешивания с KHF_2 и отжига формировали целевую фазу. Т.к. на морфологию $K_2Fe_{2-x}Mn_xP_2O_7F_2$ заметное влияние оказывает микроструктура соответствующих пирофосфатов, то для получения $Fe_{2-x}Mn_xP_2O_7$ были применены различные подходы (осаждение, гидротермальный, твердофазный синтез). Было установлено, что применение подходов «мягкой» химии приводит к образованию частиц субмикронного размера в отличие от твердофазного метода, при котором материал содержал кристаллиты размером 6–7 мкм. Состав полученных соединений подтверждался методами порошковой рентгеновской дифракции, локального рентгеноструктурного и термического анализа. Исследование методом Мессбауэровской спектроскопии подтверждало зарядовое состояние и окружение катионов железа в структуре.

Электрохимические свойства ряда композитов $K_2Fe_{2-x}Mn_xP_2O_7F_2/C$ были исследованы в Li- и Na-ячейках. Наибольшие значения емкости на разряде наблюдались для образцов, полученных методами «мягкой» химии. Так, тестирование образца $K_2FeMnP_2O_7F_2$ в Li-ячейке при 75°C показало протекание обратимых электрохимических процессов при потенциалах ~ 2.9–3.6 В (отн. Li/Li⁺) с максимальным значением разрядной емкости в 42 мАч/г. Полученные значения на 10–15% превышают емкости для электродных материалов, полученных твердофазным методом. Измерения в Na-ячейке показали протекание обратимых процессов (де)интеркаляции ионов щелочного металла при 3–3.3 В (отн. Na/Na⁺) с максимальной емкостью на разряде в 37 мАч/г, что соответствует (де)интеркаляции 0.54 моль Na⁺. Наблюдаемые величины потенциалов соответствуют электрохимической активности, связанной с redox-парой Fe²⁺/Fe³⁺. Изучение электродных материалов после циклирования методом порошковой рентгеновской дифракции показало сохранение структурного каркаса в процессе электрохимического тестирования, что свидетельствует об обратимости протекающих процессов.

Фторидофосфат натрия ($Na_3V_2(PO_4)_2F_3$) представляет собой трехмерный каркас на основе слоев чередующихся искаженных октаэдров ванадия и тетраэдров PO₄, соединенных по вершинам. Теоретическая емкость данного соединения составляет ~ 128 мАч/г при деинтеркаляции 2 моль натрия.

Для получения катодного материала $Na_3V_2(PO_4)_2F_3/C$ были изучены золь-гель и твердофазный методы, при этом были оптимизированы время отжига, содержание сажи и соотношение реагентов. Электрохимические свойства электродного материала, полученного твердофазным методом и содержащего 5% фазы NASICON ($Na_3V_2(PO_4)_3$), были изучены в Na-ячейке на различных скоростях. Исследование в режиме гальваностатического циклирования показало наличие двух плато на кривых заряда-разряда при потенциалах 3.6 и 4.2 В (отн. Na/Na⁺), отвечающих ступенчатому окислению V³⁺→V⁴⁺. При скорости циклирования C/20 разрядная емкость на первом цикле составила ~ 105 мАч/г (82% от теоретической), и в дальнейшем она стабилизировалась на величине ~ 100 мАч/г, что соответствует обратимой (де)интеркаляции 1.5 моль Na⁺. С увеличением плотности тока наблюдалось постепенное снижение разрядной емкости до ~ 95 мАч/г (C/10), ~ 85 мАч/г (C/5) и ~ 50 мАч/г (C). При этом наличие в исследуемом образце примесной фазы не оказывало существенного влияния на электрохимические характеристики материала.

Страница студента (<https://istina.msu.ru/profile/TupikinYA/>).

Сольвотермальный синтез плёнок диоксида ванадия с переходом металл-изолятор для эффективной амплитудной модуляции ИК и ТГц излучения

Татаренко А. Ю.

Руководитель: к.х.н., доц. Бойцова О. В.

Терагерцовое (ТГц) излучение (0,1 до 10 ТГц) и инфракрасное (ИК) излучение (10 до 100 ТГц) долгое время оставались последними неосвоенными областями электромагнитного спектра. Ряд революционных научных открытий в самом конце XX века позволил создать мощные компактные источники и чувствительные детекторы ИК и ТГц волн, благодаря чему ИК и ТГц оптоэлектроника начала стремительно внедряться в практическое использование. Несмотря на последние впечатляющие достижения технологии производства ИК и ТГц оптоэлектроники все еще испытывают острую потребность в разработке новых более совершенных устройств манипулирования волнами. В данный момент ряд перспективных практических применений ограничен эффективностью амплитудных и фазовых модуляторов ИК и ТГц излучения.

Многообещающим классом материалов для применения в производительных амплитудных ТГц модуляторах и ИК устройств являются соединения с фазовым переходом. Диоксид ванадия (VO_2) претерпевает обратимый фазовый переход диэлектрик-металл (Д-М) при температуре 68°C между изолирующей моноклинной фазой $\text{VO}_2(\text{M}_1)$ с высокой прозрачностью в ИК и ТГц диапазоне и металлической рутильной фазой $\text{VO}_2(\text{R})$ с сильным отражением и поглощением ИК и ТГц излучения. Поиск идеального баланса между глубиной модуляции ИК и ТГц и порогом оптического или термического запуска является ключевой задачей при создании эффективного модулятора на основе диоксида ванадия.

Для снижения порога оптического/термического запуска необходимо понизить температуру перехода Д-М. Согласно последним литературным данным самым действенным решением этой задачи является легирование VO_2 крупными катионами, например, Mo^{6+} , Nb^{5+} , W^{6+} . В это же время введением катионов Sn^{4+} можно добиться уширения петли температурного гистерезиса. В настоящее время известно множество газофазных методов синтеза плёнок $\text{VO}_2(\text{M}_1)$, однако большинство из них являются сложно контролируруемыми из-за использования высоковакуумного оборудования, что не подходит для крупномасштабного производства устройств на основе VO_2 .

В данной работе предложена методика синтеза плёнок $\text{V}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ и $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ при помощи сольвотермального метода. Совокупностью методов РФА, КР спектроскопии, РФЭС, АСМ, РЭМ, ПЭМ ВР, 4-х контактного метода измерения электрического сопротивления и ИК- и ТГц-спектроскопии во временной области были исследованы фазовый состав, морфология, микроструктура, электрические и оптические свойства плёнок. В плёнках, легированных оловом, удалось контролируемо изменить ширину петли гистерезиса с $8,5^\circ\text{C}$ до $17,5^\circ\text{C}$, при сохранении температуры фазового перехода. Полученные материалы могут быть использованы для изготовления высокоэффективных устройств манипуляции ТГц и ИК излучения. Полученные ориентированные пленки $\text{VO}_2(\text{M}_1)$ демонстрирует рекордную для данного класса материалов глубину модуляции 88% при узкой ширине петли гистерезиса $6,0^\circ\text{C}$. Легирование вольфрамом приводит к резкому снижению температуры перехода Д-М (до 30°C) при сохранении высокой глубины модуляции ($>60\%$) и узкой петли гистерезиса.

Публикации студента (https://istina.msu.ru/profile/Artem_Tatarenko/):

1. Ivanov Alexey V., Tatarenko Artem Yu, Gorodetsky Andrei A., Makarevich Olga N., Navarro-Cía Miguel, Makarevich Artem M., Kaul Andrey R., Eliseev Andrei A., Boytsova Olga V. *Fabrication of Epitaxial W-Doped VO2 Nanostructured Films for Terahertz Modulation Using the Solvothermal Process / ACS Applied Nano Materials*, 2021, doi: 10.1021/acsnm.1c02081
2. Boytsova Olga, Zhukova Irina, Tatarenko Artem, Shatalova Tatiana, Beiltiukov Artemii, Eliseev Andrei, Sadvnikov Alexey *The Anatase-to-Rutile Phase Transition in Highly Oriented Nanoparticles Array of Titania with Photocatalytic Response Changes// Nanomaterials*, 2022, 22 doi: Nanomaterials10.3390/nano12244418.
3. Татаренко А.Ю., Иванов А.В. *Новый универсальный подход к синтезу эпитаксиальных плёнок $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ для применения в ТГц оптоэлектронике // Международная научная конференция студентов,*

- аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021», сборник тезисов. Москва, Россия, 12-23 апреля 2021, [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2021/index.htm].
4. Татаренко А.Ю., Иванов А.В., Бойцова О.В. Синтез плёнок $V_{1-x}W_xO_2$ с пониженной температурой перехода ПП-М // XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, сборник тезисов. Москва, Россия, 6-9 апреля 2021, с. 278.
 5. Татаренко А.Ю., Иванов А.В., Макаревич О.Н., Макаревич А.М., Бойцова О.В., Кауль А.Р. Разработка нового подхода к синтезу наноструктурированных тонких пленок $V_{1-x}W_xO_2/r-Al_2O_3$ для энергосберегающих панелей // 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. 160-161.
 6. Татаренко А.Ю., Иванов А.В. Синтез текстурированных пленок $V_{1-x}W_xO_2$ в гидротермальных условиях // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020», сборник тезисов. Москва, Россия, 10-27 ноября 2020, [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2020/index.htm].
 7. Татаренко А.Ю., Иванов А.В. Синтез термохромных материалов на основе легированного диоксида ванадия в гидротермальных условиях // Всероссийская научно-практическая конференция им. Жореса Алферова, сборник тезисов. Санкт-Петербург, Россия, 6-8 ноября 2020, с. 53.
 8. Татаренко А.Ю., Иванов А.В., Макаревич О.Н., Бойцова О.В., Макаревич А.М. Получение пленочных наноструктур диоксида ванадия (VO_2) для оптоэлектронного применения // Пятый междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии", сборник тезисов. Москва, Россия, 31 октября - 1 ноября 2019, с. 249-250.

Использование СВЧ-излучения в сольвотермальном синтезе оксидных Cu-Zn-Al-Ce-Zr систем как катализаторов гидрирования диоксида углерода в метанол

Корнеева Е.Ю.

Руководитель: к.х.н., доц. Кустов А.Л.

Избыток выбросов углекислого газа, обусловленный антропогенными факторами, представляет серьезную опасность для окружающей среды: с ним связывают закисление мирового океана и глобальное изменение климата. Несмотря на это, текущая динамика уровня выбросов парниковых газов не улучшается, что составляет актуальную задачу по улавливанию и утилизации CO_2 . Одним из способов утилизации углекислого газа является его каталитическое гидрирование в углеводороды различного строения, в том числе метанол, который является перспективным продуктом для дальнейшего синтеза различных органических соединений. Одними из наиболее часто используемых катализаторов для процесса гидрирования углекислого газа в метанол являются Cu/ZnO системы, часто с Al_2O_3 в составе. Среди промоторов таких катализаторов используют оксидные системы CeO_2 и ZrO_2 . Темплатный синтез позволяет получать пористую структуру катализатора, а использование микроволнового излучения в процессе синтеза позволяет ускорить процесс получения каталитических материалов в несколько раз.

В связи с чем целью настоящей работы являлось получение высокоэффективных катализаторов гидрирования CO_2 в метанол с помощью микроволново-сольвотермального метода. В рамках работы были поставлены следующие задачи, а именно синтез Cu-Zn-Al-Ce-Zr оксидных систем с варьированием молярных соотношений $(x(Cu):x(Zn):x(Me)=4(2):2:1, Me=Al, Ce, Zr, Ce/Zr)$, времени синтеза; исследование полученных систем физико-химическими методами анализа; исследование

активности полученных систем в реакции гидрирования углекислого газа в метанол.

Синтез катализаторов осуществляли путем модифицированного золь-гель метода с использованием P123 в качестве темплатного агента. Полученные образцы были охарактеризованы методами РФА, СЭМ-ЭДС, ИК молекул-зондов, ПЭМ. Также были исследованы текстурные характеристики образцов адсорбцией-десорбцией N₂. Исследование каталитической активности проводили в проточной установке.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных оксидных систем показал, что размеры кристаллитов CuO, оцененный по размеру ОКР (области когерентного рассеяния), составляет 12-15 нм. Изучена морфология поверхности и равномерность распределения элементов на ней с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС), благодаря чему было установлено, что СВЧ-синтез позволяет получать частицы с более равномерным распределением металлов на поверхности. Результаты адсорбции-десорбции N₂ указывают на наличие мезопористой структуры у всех исследованных образцов, причем общий объем пор составлял порядка 0,2-0,5 см³/г, а значение удельной площади поверхности составляет более 30 м²/г. Размер частиц, находящийся в диапазоне 3-30 нм, был определен с помощью метода ПЭМ.

Полученные образцы демонстрируют высокую селективность по CH₃OH в реакции гидрирования CO₂, а производительность по основному продукту превосходит производительность, получаемую на промышленных катализаторах получения метанола из синтез-газа и составляет порядка 0,5 г(CH₃OH)/(г(кат)*ч). Лучшую активность проявили катализаторы CuO-ZnO-Al₂O₃ (x(Cu):x(Zn):x(Al)_{теор}=4:2:1) с производительностью выше 0,7 г(CH₃OH)/(г(кат)*ч) в высокотемпературном (выше 250 °С) интервале.

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

1. Kustov L.M., Kostyukhin E.M., Korneeva E.Yu., Kustov A.L. *Microwave synthesis of nanosized iron-containing oxide particles and their physicochemical properties* // **Russian Chemical Bulletin**, 2023, 72(3), p. 583–601. doi: 10.1007/s11172-023-3823-5.
2. Корнеева Е.Ю. Получение сложных оксидов La_{1-x}Sr_xFeO₃ гидротермальным методом в условиях микроволнового нагрева // **XXIX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2022"**, тезисов. Москва, Россия, 11-22 апреля 2022, с. 854.
3. Корнеева Е.Ю., Кустов А.Л. Гидротермально-микроволновый синтез сложных оксидов La_{1-x}Sr_xFeO₃ // **XXI Всероссийская школа-конференция «Актуальные проблемы неорганической химии: синхротронные и нейтронные методы в химии современных материалов»**, сборник тезисов. Дом отдыха МГУ "Красновидово", Можайский район, Московская область, Россия, 11-13 ноября 2022, с. 208-209.
4. Корнеева Е.Ю., Кустов А.Л. Оксидные Cu-Zn-Al-Zr-Ce системы как катализаторы гидрирования диоксида углерода в метанол: влияние использования СВЧ-нагрева при сольвотермальном синтезе // **XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, сборник тезисов. Москва, Россия, 3-7 апреля 2023, с. 201.

Синтез и свойства новых металл-органических каркасов на основе терефталатов редкоземельных элементов

Карпов И.А.

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

Металл-органические каркасы (трёхмерные пористые координационные полимеры) привлекают повышенное внимание исследователей по всему миру в связи со своими уникальными свойствами, такими как высокие значения площади поверхности, простота получения и возможность настройки состава и структуры каркаса под конкретную задачу. Особый интерес вызывают каркасы на основе редкоземельных элементов в силу своих магнитных, люминесцентных и каталитических свойств. Введение гостевых частиц в пустоты такого каркаса может кардинальным образом изменять его свойства, что позволяет создавать на основе лантанид-содержащих каркасов сенсоры, например - люминесцентные сенсоры присутствия тяжёлых металлов в воде. В связи с высокой подвижностью координационной сферы редкоземельных металлов при сборке каркасов с их участием крайне важны условия процесса, поскольку на основе одних и тех же металлов и лигандов можно получать различные полимерные структуры в зависимости от механизма темплатирования, на который, в свою очередь, существенно влияет реакционная среда.

В большинстве случаев металл-органические каркасы получают сольвотермальным методом, хотя он обладает рядом существенных недостатков - требует использования вредных для окружающей среды растворителей, а также время- и энергозатратен. Всё вышеперечисленное приводит к особой актуальности задачи поиска новых путей синтеза лантанид-содержащих металл-органических каркасов, потенциально могущих привести к получению ранее неизвестных устойчивых каркасных структур с участием редкоземельных металлов. Целью данной работы был поиск новых путей синтеза металл-органических каркасов на основе терефталатов лантанидов и изучение влияния условий получения каркаса на его структуру.

Для получения каркасов применялись механохимическая активация терефталатов лантанидов, твёрдотельные превращения с темплатированием терефталевой кислотой, а также взаимодействие солей металлов с пиперазином в присутствии углекислого газа.

В результате работы было установлено, что для большинства лантанидов может быть получен термически устойчивый каркас нового структурного типа. Обнаружен новый путь получения известного в литературе каркаса, получено новое соединение того же структурного типа, но с другим металлом. Изучена динамика механохимического превращения терефталата лантана. Изучены сенсорные свойства смешаннометаллического Eu/Tb каркаса, сделан вывод о его применимости в качестве люминесцентного сенсора.

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

1. Карпов И.А., Гашигуллин Р.А., Цымбаренко Д.М., *Лактаты 3d-металлов как прекурсоры для получения плёнок ZnO по методу MOCSO* // XX Всероссийская конференция молодых учёных "Актуальные проблемы неорганической химии: физико-химические аспекты создания материалов с функционально активной поверхностью", сборник тезисов. Красновидово, Россия, 12-14 ноября 2021, с. 53-54.

Создание материалов на основе целлюлозы и хитозана, модифицированных наночастицами CeO_2 и WO_3

Попков М.А.

Руководители: д.х.н., чл.-корр. РАН Иванов В.К., к.х.н. Каменева С.В.

Природные полимеры – целлюлоза и хитозан – биоразлагаемые и нетоксичные материалы, они легко поддаются химической модификации, способны образовывать водные дисперсии, гибкие пленки, гели и аэрогели, эффективно адсорбируют катионы металлов и неорганические наночастицы. Перечисленные качества делают целлюлозу и хитозан удобными матрицами для создания гибридных композиционных материалов. В качестве модификаторов полимеров были выбраны наночастицы CeO_2 и WO_3 , обладающие фотопротекторными, антибактериальными и антиоксидантными свойствами и при этом низкой токсичностью по отношению к клеткам млекопитающих.

В данной работе была поставлена цель синтезировать композитные материалы с антибактериальными, антиоксидантными и УФ-защитными свойствами в виде пленок и аэрогелей целлюлозы и хитозана, модифицированных наночастицами CeO_2 и WO_3 . Карбоксилированная нанокристаллическая целлюлоза (ТНКЦ) была получена путем гидролиза целлюлозы и последующего ТЕМПО-окисления. Водные дисперсии полимеров смешивали с золями оксидов для получения устойчивых гидрогелей. Гелирование происходит за счет электростатического взаимодействия поликатионов ТНКЦ, полианионов хитозана (ХИТ) и наночастиц оксидов CeO_2 и WO_3 . Аэрогели получили путем сушки в сверхкритическом CO_2 , а пленки высушиванием на воздухе при комнатной температуре.

Впервые получены аэрогели на основе ТНКЦ, модифицированной наночастицами CeO_2 . Аэрогели не претерпевают усадку, благодаря формированию сетки из стержневых наночастиц целлюлозы. Полученные в работе композитные гидрофильные пленки ТНКЦ/ХИТ и ТНКЦ/ХИТ/ CeO_2 показали высокую эффективность против грамположительных и грамотрицательных бактерий при прямом контакте. В то же время, исследованные пленки не являются токсичными по отношению к клеткам млекопитающих. Золь CeO_2 обладает выраженной антиоксидантной активностью. Также пленки ТНКЦ/ХИТ/ CeO_2 демонстрируют антиоксидантные свойства, в отличие от прооксидантных пленок ТНКЦ/ХИТ.

Композитные пленки и аэрогели ТНКЦ/ХИТ/ WO_3 проявляют обратимые фотохромные свойства. Под действием УФ-излучения происходит частичное восстановление вольфрама, композиты окрашиваются в синий цвет. Последующее окисление вольфрама кислородом воздуха приводит к обесцвечиванию. Пленки окрашиваются быстрее и интенсивнее, чем аэрогели, однако обесцвечивание пленок происходит медленнее. Ускоренное обесцвечивание пленок было достигнуто под действием паров пероксида водорода. Также было показано, что композиты ТНКЦ/ХИТ/ WO_3 обладают антиоксидантными свойствами.

Синтезированы новые УФ-защитные композитные пленки НКЦ/ CeO_2 / WO_3 , исследовано взаимное влияние наночастиц CeO_2 и WO_3 в полученных материалах. Пленки поглощают излучение с длиной волны ниже 430 нм. Увеличение содержания CeO_2 снижает интенсивность окрашивания WO_3 , прозрачность материала в видимой области спектра сохраняется. С другой стороны, WO_3 защищает материал от деградации под действием УФ-излучения, которая наблюдалась в образцах НКЦ/ CeO_2 . Было продемонстрировано, что УФ-защитные пленки НКЦ/ CeO_2 / WO_3 эффективно предотвращают фотодegradацию бета-каротина и красителей, используемых в коммерческих канцелярских товарах.

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/profile/matya2001@list.ru/>):

1. Kameneva S.V., Попков М.А., Tronev I.V., Kottsov S.Yu., Sozarukova M.M., Ivanov V.K. *Photochromic aerogels based on cellulose and chitosan modified with WO_3 nanoparticles*. **Nanosystems: Phys. Chem. Math.**, 2022, 13 (4), pp. 404–413.
2. Kameneva S.V., Yorov Kh.E., Kamilov R.K., Kottsov S.Yu., Teplonogova M.A., Khamova T.V., Попков М.А., Tronev I.V., Baranchikov A.Y., Ivanov V.K. *Epoxide synthesis of binary rare earth oxide aerogels with high molar ratios (1:1) of Eu, Gd and Yb* // **J. Sol-Gel Sci. Tech.** – accepted manuscript.
3. Попков М.А., Тронеv И.В., Созарукова М.М., Каменева С.В. *Синтез новых гибридных аэрогелей на основе биополимеров, модифицированных наночастицами оксидов металлов* // **Новые полимерные**

- композиционные материалы. Микитаевские чтения, сборник тезисов. Нальчик, Россия, 4-9 июля 2022, с. 283.
4. Попков М.А., Котцов С.Ю., Каменева С.В. *Объемные нанокомпозитные материалы на основе целлюлозы и хитозана, модифицированные наночастицами оксидов металлов* // **Второй международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства»**, сборник тезисов, г. Санкт-Петербург, Россия, 6-8 декабря 2021, с. 138.
 5. Kameneva S.V., Popkov M.A., Kottsov S.Yu., Kozlova T.O. *Synthesis of nanocomposites films and aerogels based on biopolymers modified with oxides nanoparticles* // **Шестая международная конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» - «SOL-GEL 2020»**, сборник тезисов. Самарканд Узбекистан, 11-15 октября, с. 48.
 6. Попков М.А., Тронев И.В., Котцов С.Ю., Каменева С.В. *Синтез и исследование морфологии композитных аэрогелей на основе биополимеров, модифицированных наночастицами CeO_2* // **XI Международная научная конференция "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения"**, сборник тезисов. Иваново, Россия, 20-24 сентября 2021, с. 129.
 7. Попков М.А., Попов А.Л., Каменева С.В. *Синтез композитных материалов на основе биополимеров, модифицированных наночастицами оксидов церия и вольфрама: антибактериальные свойства* // **XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, сборник тезисов, Москва, Россия, 6-9 апреля 2021, с. 270.
 8. Попков М.А., Каменева С.В. *Нанокомпозитные материалы на основе биополимеров, модифицированных наночастицами оксидов церия (IV) и вольфрама (VI)* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2021»** [Электронный ресурс] – М.: МАКС Пресс, 2021.

Получение наноформуляции липофильных производных 2,4-динитрофенола для ингибирования синтеза АТФ

Стрельникова А.Б.

Руководитель: к.х.н., с.н.с. Власова К.Ю.

Сахарный диабет второго типа (СД-2) и неалкогольная жировая болезнь печени (НАЖБП) представляют собой одну из самых актуальных проблем современной медицины. На сегодняшний день в клинике применяется ряд препаратов, направленных на лечение СД-2, но при этом отсутствует медикаментозное лечение НАЖБП. Таким образом, актуальной является разработка лекарственного средства для профилактики и лечения НАЖБП и СД-2. Одной из перспективных молекул, которая может быть эффективна и безопасна при лечении НАЖБП и СД-2, является 2,4-динитрофенол (2,4-ДНФ), изменяющий активность митохондрий. Ранее 2,4-ДНФ широко использовался в качестве средства для похудения, но был снят с производства из-за возникновения смертельной гипертермии. Для того, чтобы убрать установленные побочные эффекты от его употребления, возникла задача разработки эффективной формуляции данной молекулы для направленной доставки в печень.

Целью данной работы является создание наноконтейнеров, содержащих липофильные производные 2,4-ДНФ с контролируемым высвобождением в печени для безвредного медикаментозного лечения СД-2 и НАЖБП. Для достижения поставленной цели были сформулированы и выполнены следующие задачи: синтез наночастиц с исследованием инкапсуляции и высвобождения, *in vitro* анализ эффективности и цитотоксичности производных, изучение влияния наноконтейнера на данные показатели.

Для решения поставленных задач использовались сложные эфиры 2,4-ДНФ-карбоновых кислот с различной длиной заместителей, загруженные в липосомы разного липидного состава и наночастицы на основе полимолочной-со-гликолиевой кислоты (PLGA). Липофильность производных 2,4-ДНФ измерялась методом равновесия октанол-вода. Концентрации 2,4-ДНФ и его эфиров были измерены с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии. Высвобождение активных молекул из наноконтейнеров изучены с использованием диализных систем. Синтез АТФ в режиме реального времени *in vitro* отслеживался с помощью модифицированного люциферин-люциферазного анализа с использованием клеток 4Т1-Лус.

Наблюдалось эффективное трехкратное увеличение инкапсуляции эфиров 2,4-ДНФ в липосомы по сравнению со свободной молекулой. Была исследована зависимость пролонгированного высвобождения образцов из липосом от липидного состава и LogP сложного эфира. Доказано, что оптимальная длина эфирной цепи должна быть близка к пальмитиновой кислоте, а липидная мембрана должна состоять из фосфолипидов с определенной точкой фазового перехода в зависимости от желаемой скорости высвобождения. Также была продемонстрирована возможность инкапсулирования производных 2,4-ДНФ в наночастицы блок-сополимера PLGA. В этом случае эффективность загрузки молекул увеличивается до десяти раз по сравнению с липосомами, а загруженные молекулы высвобождаются из наноконтейнера медленнее. С помощью АТФ-люциферин-люциферазного анализа была показана эффективность каждого производного по сравнению со свободным 2,4-ДНФ. Кроме того, испытание составов *in vitro* показало пролонгированное ингибирование синтеза АТФ из-за длительного высвобождения активных молекул.

Полученные результаты открывают перспективы дальнейшего применения липосом и полимерных мицелл производных 2,4-динитрофенола в качестве протонных ионофоров, задачей которых является перенос протонов в митохондрии с отводом тепла, что приводит к ускоренному окислению жиров и, как результат, безвредному медикаментозному лечению СД-2 и НАЖБП.

Публикации студентки (<https://istina.msu.ru/profile/@alla.trusova/>):

1. Trusova A.B., Ostroverhov P.V., Abakumov M.A., Chekhonin V.P., Vlasova K.Y., Klyachko N.L., *Development of nanocontainers for the delivery of 2,4-dinitrophenol derivatives to the liver in the treatment of non-alcoholic fatty liver disease and type 2 diabetes // Public Health and Toxicology*, 2022, 2, Supplement 2, A13, p.10 doi: 10.18332/pht/150226.
2. Vlasova K.Y., Ostroverkhov P.V., Vedenyapina D., Yakimova T., Trusova A., Lomakina G.Y., Vodopyanov S.S., Grin M., Klyachko N., Chekhonin V., Abakumov M., *Liposomal form of 2,4-dinitrophenol lipophilic*

- derivatives as a promising therapeutic agent for ATP synthesis inhibition // **Nanomaterials**, 2022, 12, p. 1-20 doi: 10.3390/nano12132162.
3. **Трусова А.Б.**, Ostroverhov P.V., Abakumov M.A., Chekhonin V.P., Vlasova K.Y., *Nanoformulation of 2,4-dinitrophenyl lipophilic derivatives as a promising tool for delivery to liver* // **Public Health and Toxicology**, 2021, 1, Supplement 1, A13, p.10 doi: 10.18332/pht/142069.
 4. **Трусова А.Б.**, Никитин Е.А., Латипов Е.В., *Комплексы лантана, содержащие фрагмент пространственно-затруднённого фенола, как перспективные цитопротекторы* // **5-я Российская конференция по медицинской химии с международным участием «МедХим-Россия 2021»: материалы конференции**, 2021, с. 354 doi: 10.19163/MedChemRussia2021-2021-354.
 5. **Трусова А.Б.**, Островерхов П.В., Абакумов М.А., Чехонин В.П., Клячко Н.Л., Власова К.Ю., *Наноформуляция липофильных производных 2,4-динитрофенола, как перспективное лечение неалкогольной жировой болезни печени* // **XXIX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2022"**, сборник тезисов. Москва, Россия, 12-22 апреля 2022.
 6. **Трусова А.Б.**, Никитин Е.А., Латипов Е.В., *Цитопротекторные свойства карбоксилатов лантана, содержащих фрагмент 2,6-ди-tert-бутилфенола* // **Первая всероссийская школа для молодых ученых по медицинской химии MEDCHEMSCHOOL2021**, сборник тезисов. Новосибирск, Россия, 4-9 июля 2021, с. 130.
 7. **Trusova A.B.**, Nikitin E.A., Latipov E.V., *Cytoprotective properties of lanthanum carboxylates containing fragment of 2,6-di-tert-butylphenol* // **The XII international conference on chemistry for young scientists «Mendeleev 2021»**, book of abstracts. Saint Petersburg, Russia, September 6-10, 2021, p. 347.
 8. **Трусова А.Б.**, Никитин Е.А., Латипов Е.В., *Комплексные соединения лантана, содержащие фрагмент 2,6-ди-tert-бутилфенола, как потенциальные цитопротекторные агенты* // **Сборник материалов Весенней школы-конференции ХимРар по медицинской химии (МедХимРар-21)**. Москва, Россия, 29-30 марта 2021, с. 54.
 9. **Трусова А.Б.**, Никитин Е.А., Латипов Е.В., *Люминесцентные и антиоксидантные свойства карбоксилатов редкоземельных элементов, содержащие фрагмент 2,6-ди-tert-бутилфенола* // **ТРУДЫ 63-й Всероссийской научной конференции МФТИ, Электроника, фотоника и молекулярная физика**, 2020, с. 308-309.
 10. **Трусова А.Б.**, Никитин Е.А., Латипов Е.В., *Карбоксилаты лантана, содержащие фрагмент 2,6-ди-tert-бутилфенола, как перспективные антиоксиданты* // **XX ежегодная молодёжная конференция с международным участием ИБХФ РАН-ВУЗы "Биохимическая физика"**, сборник трудов конференции. Москва, Россия, 16-17 ноября 2020.
 11. **Трусова А.Б.**, Никитин Е.А., Латипов Е.В., *Карбоксилаты редкоземельных элементов: антиоксидантные и люминесцентные свойства* // **XXVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2021"**, сборник тезисов. Москва, Россия, 12-21 апреля 2021.
 12. **Трусова А.Б.**, Никитин Е.А., Латипов Е.В., *Антиоксидантная активность комплексных соединений лантана, содержащих фрагмент пространственно-затруднённого фенола* // **XXVII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2020"**, сборник тезисов. Москва, Россия, 10-27 ноября 2020.

Получение монослойных наночастиц сульфида молибдена и их нековалентная функционализация порфиринами цинка

Тумбинский К.А.

Руководители: д.х.н., проф. Калинина М.А., д.х.н., проф. Ширяев А.А.

Функционализация двумерных материалов органическими молекулами является одной из наиболее интенсивно развивающихся областей химии материалов. Изготовление гибридных материалов из двумерных полупроводников, таких как дихалькогениды переходных металлов, особенно важно для приложений, использующих донорно-акцепторные взаимодействия между компонентами для инициирования переноса заряда/энергии. Эти материалы могут быть широко полезны для катализа, фотокатализа, селективного химического зондирования и органической электроники.

Нанодисперсные дихалькогениды проявляют ряд полезных свойств, таких как оптическая прозрачность и сильная люминесценция. Комбинируя эти неорганические полупроводниковые матрицы с мощными органическими хромофорами, потенциально можно достичь синергии свойств компонентов путем индуцированного светом переноса энергии между ними. Порфирины являются особенно интересными органическими компонентами для этой цели, поскольку их фотохимические и рецепторные свойства обеспечивают им как сенсорную, так и фотокаталитическую активность. Однако интеграция двумерных дихалькогенидов в организованные архитектуры, обеспечивающие их функционирование, остается сложной задачей.

В данной работе был использован новый метод жидкофазного отшелушивания в насыщенном растворе 2-метилимидазола для получения химически чистых ультратонких наночастиц MoS_2 . Эти частицы были функционализированы молекулами порфирина через координационную связь с металлическими кластерами ацетата цинка методом самосборки. Объединение компонентов было подтверждено методами рентгеноструктурного анализа и флуоресцентной спектроскопии. Полученный материал был охарактеризован с помощью методов рамановской и флуоресцентной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и адсорбции азота. Фотокаталитическая активность гибридного материала была изучена на модельной реакции фотодеструкции 1,5-дигидрокси-нафталина. Механизм этого процесса был исследован с помощью фотолюминесценции и MALDI-TOF масс-спектрометрии. Стратегия самосборки, описанная в данной работе, может быть распространена на широкий спектр порфириновых комплексов для получения таких гибридных материалов без ковалентной предварительной функционализации поверхности частиц.

Благодарности: данная работа была поддержана Российским научным фондом (проект № 23-73-00095)

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

1. Sokolov, M. R., Tumbinskiy, K. A., Zvyagina, A. I., Senchikhin, I. N., Averin, A. A., Aleksandrov, A. E., Tameev A.R., Ezhov A.A., Kalinina, M. A. // **Colloid and Interface Science Communications**. 2022. 47. 100604.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

A series of horizontal dotted lines for taking notes.