

## РЕФЕРАТ

Отчет 75 с., 22 рис., 10 табл., 115 источн.

СИНТЕЗ, ТВЕРДЫЙ РАСТВОР, СЛОЖНООКСИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ, 3,5-ДИАРИЛ-2-ИЗОКСАЗОЛИНЫ, МЕЗОМОРФНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ, ЭФИРНЫЕ МАСЛА, ЭНАНТИОМЕРЫ, ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЬ

Объектами исследования являются:

- композиционные покрытия  $\text{Cu-Sn-TiO}_2$ ;
- сложнооксидные соединения со слоистой структурой на основе  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5.4}$ ;
- твердые растворы на основе  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ;
- твердые растворы на основе феррита висмута  $\text{BiFeO}_3$ ;
- 1,3-диарил-проп-2-ен-1-оны, 3,5-диарил-2-изоксазолины и мезоморфные соединения, полученные на их основе.
- летучие вторичные метаболиты растений *Origanum vulgare* L. из коллекции ботанического сада УО «Белорусская государственная сельскохозяйственная академия».
- пенообразователь для пожаротушения «Барьер-пленкообразующий».

Цели работы:

- разработка способов получения электрохимических композиционных покрытий на основе меди, модифицированных оксидами переходных металлов, с оптимальными составом и структурой с точки зрения защиты от коррозии, декоративных и биоцидных свойств;
- разработка удобных методов синтеза ключевых промежуточных веществ для получения органических аналитических реагентов и мезоморфных материалов на основе замещенных пятичленных гетероциклических соединений с использованием реакций конденсации в условиях кислотного и щелочного катализа;
- синтез и исследование замещенных 3,5-диарилазолов, содержащих электронодонорные и электроноакцепторные группы в арильных фрагментах молекул, а также исследование мезоморфных свойств синтезированных соединений;
- оптимизация условий хроматографического разделения основных компонентов и их энантиомеров в эфирном масле душицы обыкновенной, а также установление особенностей компонентного и энантиомерного состава образцов эфирного масла различных сортов душицы;
- разработка и исследование новых функциональных материалов на основе сложнооксидных соединений со слоистой структурой;

– получение и исследование физико-химических свойств твердых растворов замещения  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-y}\text{M}_y\text{O}_{12}$  ( $\text{M} = \text{Nb}^{5+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$ ) и твердых растворов на основе  $\text{BiFeO}_3$ ;

– изучение пенообразующей способности пенообразователя «Барьер-пленкообразующий».

Методы исследования и аппаратура:

– методы химического анализа, диализ, ионометрия и рН-метрия, (И-150, индикаторные электроды – стеклянный ЭСЛ-43-07; электрод сравнения – хлоридсеребряный ЭВЛ-1МЗ), потенциометрическое титрование;

– газожидкостная хроматография (хроматограф «Цвет-800» с пламенно-ионизационным детектором и стеклянными капиллярными колонками Cyclosil B и HP-5), водно-паровая дистилляция.

– методы исследования процессов, протекающих при нагревании керамических масс, структуры и фазового состава – рентгенофазовый анализ (РФА) исходных веществ и продуктов синтеза проводился на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE фирмы «Bruker» (Германия); дифференциально-термического анализа (ДТА) основан на исследовании термохимических процессов, происходящих при нагревании исходных составов и осуществлялся с помощью прибора ДСК марки DSC 404 F3 Pegasus фирмы Netzsch (Германия);

– оптические снимки поверхности опытных образцов исследовались с помощью оптического микроскопа со встроенной аналогово-цифровой фотокамерой Leica DFC 280 (Германия).

– с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой электронно-зондового энергодисперсионного химического анализа EDXJED-2201 JEOL (Япония) микроструктура исследуемой поверхности образца получены при увеличении 100–10 000 раз. Анализ элементного состава объекта осуществлялся по спектрам характеристического излучения. Качественный состав образца определялся по положению К-линии на анализируемом спектре, а количественный – по интенсивности этих линий.

– снятие ИК-Фурье спектров проводили на ИК-Фурье микроскопе-спектроскопе Nicolet iN 10 в спектральном диапазоне  $4000\text{--}300\text{ см}^{-1}$ , количество повторений на точку – 256.

– для выделения и очистки соединений, полученных методом органического синтеза, использованы экстракция, кристаллизация, перегонка, колоночная хроматография. Строение синтезированных веществ доказано с помощью ИК-, УФ- и ЯМР-спектров;

– прибор Росс-Майлса для получения пен и исследования кинетики устойчивости и других свойств полученных пен.

— для выделения и очистки соединений, полученных методом органического синтеза, использованы экстракция, кристаллизация, перегонка, колоночная хроматография. Строение синтезированных веществ доказано с помощью ИК-, УФ- и ЯМР-спектров;

— прибор Росс-Майлса для получения пен и исследования кинетики устойчивости и других свойств полученных пен.

Методами линейной вольтамперометрии, а также стационарной и импульсной хронопотенциометрии изучены кинетические особенности электрокристаллизации композиционных покрытий  $\text{Cu-Sn-TiO}_2$  в сернокислом электролите при использовании периодического перемешивания. При перемешивании электролита происходит смещение катодного потенциала в область положительных значений. Показано, что после выключения перемешивания электролита значение катодного потенциала, при котором происходит сплавовообразование меди и олова при катодной плотности тока  $-0.013 \text{ А/см}^2$ , устанавливается за 70 с, а при использовании импульсного электролиза — за 80 с. Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что наиболее однородные и равномерные покрытия  $\text{Cu-Sn-TiO}_2$  формируются при использовании импульсного электролиза. Периодическое перемешивание электролита в процессе электролиза способствует формированию композиционных покрытий с мультислойной структурой.

Твердофазным методом были синтезированы твердые растворы на основе  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  и изучено влияние частичного замещения бария магнием на кристаллическую структуру и электротранспортные свойства образующихся твердых растворов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ . По результатам исследования было установлено, что замещение бария магнием в структуре  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  приводит к незначительному росту степени тетрагонального искажения кристаллической ячейки твердых растворов, увеличению энергии металл-кислородных связей в структуре  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ , уменьшению удельной электропроводности и увеличению коэффициента термо-ЭДС изученных твердых растворов.

Впервые осуществлен синтез и исследованы кристаллическая структура, электрические, магнитные и сенсорные свойства твердых растворов на основе сегнетомагнитного  $\text{BiFeO}_3$  и твердых растворов замещения  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-y}\text{M}_y\text{O}_{12}$  ( $\text{M} = \text{Nb}^{5+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$ ). Результаты проведенных исследований магнитных свойств показали, что при незначительном изовалентном замещении ионов  $\text{Bi}^{3+}$  ионами  $\text{La}^{3+}$  и ионов  $\text{Fe}^{3+}$  ионами  $\text{Co}^{3+}$  в  $\text{BiFeO}_3$  ( $0,05 \leq x \leq 0,10$ ) происходит увеличение удельной намагниченности, что является следствием структурных искажений вследствие введения ионов-заместителей в кристаллическую структуру  $\text{BiFeO}_3$ , которое способствует разрушению спиральной пространственно-модулированной структуры  $\text{BiFeO}_3$  и появлению сла-



бого ферромагнетизма. Исследование газочувствительности материалов позволило установить, что изученные образцы обладают хорошими сенсорными свойствами даже без катализаторов (платины или палладия). Сенсоры на основе  $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$  могут устанавливаться в различных помещениях для обнаружения в них опасных концентраций паров исследованных горючих органических веществ в воздухе.

В результате проведенных исследований разработаны удобные методы синтеза новых мезогенных 1,3-диарил-проп-2-ен-1-онов. Разработанные методы синтеза включают конденсацию замещенных ацетофенонов и бензальдегидов в присутствии гидроксида калия. Область применения – органический синтез, химия и технология мезоморфных веществ и органических аналитических реагентов.

В результате выполнения работы оптимизированы условия газохроматографического анализа эфирных масел растений *Origanum vulgare* L. Рассчитаны относительные индексы удерживания основных компонентов эфирных масел и их энантиомеров. Получены новые данные по компонентному составу эфирных масел, выделенных из новых перспективных сортов растений *Origanum vulgare* L. Изучены особенности распределения оптических изомеров основных компонентов эфирных масел новых сортов растений *Origanum vulgare* L. при их культивировании в условиях Республики Беларусь. Полученные экспериментальные результаты могут быть использованы для разработки высокоэффективных фитопрепаратов за счет расширения базы отечественного растительного сырья при введении новых перспективных сортов растений.

Диспергационным методом с помощью прибора Росс-Майлса получены пены в присутствии пенообразователя «Барьер-пенообразующий» с истекшим сроком годности, который подлежит утилизации. На основании исследования пенообразующей способности данного ПАВ, кинетики устойчивости и других свойств полученных пен сделаны выводы о возможности его использования при получении теплоизоляционных ячеистых материалов строительного назначения методом пенообразования.

Полученные за 2021 г. результаты используются в учебном процессе на кафедре физической, коллоидной и аналитической химии Белорусского государственного технологического университета (имеется 5 справок о внедрении НИР в учебный процесс), опубликованы в 4 статьях в научных журналах, 12 статьях в сборниках научных трудов и материалов конференций, тезисах 6 докладов. Кроме этого, была создана обучающая система с использованием компьютерных симуляторов на примере оборудования для эмиссионно-фотометрического и кондуктометрического анализа. Система апробирована при подготовке студентов химико-технологических специальностей 2 и 3 курса в рамках учебных дисциплин «Физическая химия» и «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа».

## ВВЕДЕНИЕ

Благодаря ряду уникальных свойств: высокой коррозионной устойчивости, тепло- и электропроводности, пластичности, износостойкости, декоративному виду – медь и ее сплавы широко используются в различных областях промышленности. В последнее время повышенный интерес к меди и ее сплавам вызван их антибактериальной, противогрибковой и противовирусной активностью по отношению к широкому спектру микроорганизмов. Последние исследования показали, что использование контактных поверхностей на основе меди и ее сплавов позволяет не только снизить бактериальную нагрузку, но и уменьшить распространение устойчивых к антибиотикам бактерий в окружающей среде. По сравнению с чистой медью ее сплавы обладают более низкими биоцидными свойствами, но имеют ряд преимуществ: привлекательный декоративный вид, высокие значения микротвердости, износо- и коррозионной стойкости.

Несмотря на то, что в литературе представлено достаточно большое количество работ, касающихся исследований защитно-декоративных и биоцидных свойств сплавов меди, практически все они сосредоточены на изучении сплавов, полученных металлургическими способами. При электрокристаллизации сплавов на основе меди образуются фазы, стабильные при комнатной температуре и не соответствующие диаграммам состояния (интерметаллиды, твердые растворы, высокотемпературные фазы). По этой причине гальванические и металлургические сплавы одного и того же количественного состава могут существенно отличаться по физико-механическим и физико-химическим свойствам. Методами электрохимического осаждения также могут быть получены модифицированные различными материалами композиционные покрытия, обладающие как улучшенными, так и совершенно новыми свойствами. Поэтому электроосаждение медьсодержащих сплавов различными наполнителями является перспективной стратегией в области создания покрытий с улучшенными защитно-декоративными, биоцидными и физико-механическими свойствами, а исследования в этой области являются актуальными и научно обоснованными.

Интерес к различным соединениям с замещенными пятичленными гетероциклами связан с широкими возможностями их синтетического и практического применения. К такого рода гетероциклическим соединениям относятся, в частности, замещенные 2-изоксазолины, изоксазолы, изоксазолонны и пиразолонны. Некоторые изоксазолонны и пиразолонны – коммерчески доступные вещества, производящиеся в промышленных масштабах. Это связано с широким использованием их, например, в качестве лекарственных препаратов. Кроме того, изоксазолонны и пиразолонны широко используют в органическом синтезе в качестве промежуточных веществ при получении биологически активных ве-

ществ, пестицидов, красителей, материалов для электронной техники. Однако, несмотря на такое достаточно широкое использование изоксазолонов и пиразолонов их синтетический потенциал и возможности практического применения далеко не исчерпаны. Поэтому, по нашему мнению, разработка методов синтеза и получение новых изоксазолонов и пиразолонов представляет большой научный и практический интерес. Среди множества возможных направлений исследования в этой области можно отметить синтез мезоморфных материалов, которые могут быть использованы в жидкокристаллических композициях. Кроме того, на их основе вполне возможен синтез новых органических аналитических реагентов.

Применение эфирномасличного сырья и эфирных масел в пищевой, фармацевтической и косметической промышленности обусловлено содержащимися в них биологически активными веществами, не вызывающими аллергических реакций, не оказывающими раздражающего действия, и которые в большинстве случаев характеризуются низкой токсичностью и активностью в отношении штаммов микроорганизмов и вирусов, устойчивых к антибиотикам и синтетическим лекарственным препаратам. Каждое эфирное масло многофункционально, но есть общие свойства эфирных масел: они обладают бактерицидным, антисептическим и противовоспалительным действием, положительно воздействуют на нервную систему, являясь стимуляторами, адаптогенами и седативными маслами; благотворно влияют на эмоции и психическое здоровье; обновляют механизм саморегуляции в организме; имеют биоэнергетическую ценность; обладают выраженной косметической и дерматологической активностью.

В последнее время наметился прогресс в расширении спектра используемых эфирных масел при разработке лекарственных и косметических препаратов растительного происхождения. При сравнении перечня препаратов отечественного и зарубежного производства следует отметить, что последние значительно отличаются по ассортименту используемых эфирных масел и их компонентов. В препаратах зарубежных фирм эфирные масла и их компоненты иногда комбинируются с другими биологически активными веществами: дубильными веществами, микроэлементами, антрагликозидами, токоферолом и др. Это значительно расширяет спектр фармакологического действия препаратов.

Таким образом, возможности использования эфирномасличных растений при разработке новых лекарственных, косметических и пищевых продуктов могут быть гораздо шире. Следует отметить, что отечественная промышленность при производстве фитопрепаратов недостаточно использует богатство сырьевых ресурсов эфирномасличных растений Республики Беларусь.



Известно, что компонентный состав эфирных масел в существенной мере определяется хемотипом растений, климатическими и географическими условиями их выращивания, сбора и хранения растительного сырья, а также технологическими особенностями извлечения эфирного масла. Эфирное масло душицы обыкновенной (*Origanum vulgare* L.) широко применяется в фармацевтической, пищевой и парфюмерно-косметической промышленности, что обусловлено биологической активностью входящих в его состав соединений.

Важную роль в проявлении биологической активности эфирных масел играет характер распределения их оптически активных компонентов. В этой связи изучение компонентного состава и особенностей распределения энантиомеров основных компонентов эфирного масла душицы обыкновенной, произрастающей в Республике Беларусь, представляется актуальным.

Актуальность работы по исследованию твердых растворов на основе  $\text{Bi}_4\text{Tl}_3\text{O}_{12}$  заключается в том, что многокомпонентные титанаты висмута, относящиеся к семейству фаз Ауривиллиуса, привлекают к себе внимание для теоретических и экспериментальных исследований, а также практического применения при получении новых материалов с целью создания электронных приборов и устройств хранения информации нового поколения. Например, замещенный лантаном титанат висмута является своего рода материалом-кандидатом для применения в энергонезависимой сегнетоэлектрической памяти FeRAM. Кроме того, твердые растворы на основе сегнетоэлектрического  $\text{Bi}_4\text{Tl}_3\text{O}_{12}$  перспективны для использования в качестве бессвинцовых сегнето- и пьезоэлектрических материалов и могут найти применение в радио-, акусто- и оптоэлектронике, поскольку обладают высокими температурами Кюри и сохраняют сегнетоэлектрические свойства в широком интервале температур. Все это обуславливает неугасающий интерес к исследованию твердых растворов на основе титаната висмута  $\text{Bi}_4\text{Tl}_3\text{O}_{12}$ , в котором позиции в А и В подрешетках могут быть заняты одинаковыми или несколькими различными ионами. На основе подобных замещений в титанате висмута различными ионами с близкими радиусами и соответствующими зарядами можно в несколько раз расширить семейство фаз Ауривиллиуса и улучшить электрофизические свойства материалов. Таким образом, проведение исследований в указанном направлении является весьма актуальным, а полученные результаты представляют научную и практическую значимость и играют важную роль для поиска новых материалов для различных технических приложений.

Актуальность работы со сложнооксидными соединениями со слоистой структурой определяется необходимостью разработки новых функциональных материалов на основе слоистых перовскитов, в том числе для создания среднетемпературных ТОТЭ.

Тема ГБ 19-21 соответствует следующим приоритетным направлениям научной, научно-технической и инновационной деятельности на 2021-2025 гг (Указ Президента Республики Беларусь № 156 от 07.05.2020):

«2. Биологические, медицинские, фармацевтические и химические технологии и производства: фармацевтические субстанции, диагностические препараты и системы, лекарственные средства и иммуномодуляторы»;

«4. Машиностроение, машиностроительные технологии, приборостроение и инновационные материалы: композиционные и многофункциональные материалы».