



**Уральский
федеральный
университет**

имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

**Институт естественных наук
и математики**



ПРОБЛЕМЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ХИМИИ

Тезисы докладов

XXXII Российской молодежной научной конференции
с международным участием, посвященной 90-летию
со дня рождения профессора В. М. Жуковского

Екатеринбург
19–22 апреля 2022 г.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА

УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

ПРОБЛЕМЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ХИМИИ

Тезисы докладов
XXXII Российской молодежной научной конференции
с международным участием, посвященной 110-летию
со дня рождения профессора А. А. Тагер

Екатеринбург, 19–22 апреля 2022 года



Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2022

УДК 543(063)

П 78

Редакционная коллегия:

И. Е. Анимица, Н. Е. Волкова (отв. за вып.), С. А. Вшивков,
Ю. П. Зайков, А. Ю. Зуев, В. Л. Кожевников, Л. К. Неудачина,
В. И. Салоутин, А. П. Сафронов, В. Я. Сосновских, В. А. Черепанов

П78 Проблемы теоретической и экспериментальной химии : тез. докл.
XXXII Рос. молодеж. науч. конф. с международ. участием, посвящ.
110-летию со дня рожд. проф. А. А. Тагер, Екатеринбург, 19–22
апр. 2022 г. / Министерство науки и высшего образования Российской
Федерации, Уральский федеральный университет. – Екатеринбург : Изд-
во Урал. ун-та, 2022. – 415 с. : ил. – ISBN 978-5-7996-3501-5. – Текст :
электронный.

ISBN 978-5-7996-3501-5

В сборнике представлены результаты исследований по пяти научным направ-
лениям: физикохимии полимерных и коллоидных систем, аналитической химии,
термодинамике и структуре неорганических систем, технологии и электрохимии
неорганических материалов и органической химии.

Для специалистов, занимающихся вопросами теоретической и эксперимен-
тальной химии, а также студентов, аспирантов и научных сотрудников.

УДК 351

ISBN 978-5-7996-3501-5

© Уральский федеральный университет, 2022

АННА АЛЕКСАНДРОВНА ТАГЕР

Анна Александровна Тагер, доктор химических наук, профессор, известный в нашей стране и за рубежом специалист в области высокомолекулярных соединений, заслуженный Соросовский профессор, родилась 31 августа 1912 г. в Москве. Ее родители, Тагер Александр Семенович, известный в Москве адвокат, и Тагер Елена Матвеевна, были очень образованными людьми. Они говорили по-французски и по-немецки, хорошо знали литературу, искусство, музыку.

В 1935 г. А. А. Тагер с отличием окончила промышленный факультет Военной академии химзащиты (г. Москва) по специальности «Фототехнология». В 1936 г. поступила в аспирантуру в Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова к доктору химических наук (впоследствии академику АН СССР) В. А. Каргину, под руководством которого в 1940 г. защитила кандидатскую диссертацию. Ее первые исследования по растворам полимеров определили все ее дальнейшее направление научной деятельности.

В 1941 г., в начале войны, семья А. А. Тагер была эвакуирована в Свердловск, где Анна Александровна начала работать на одном из свердловских оборонных заводов РТИ, на котором прошла путь от лаборанта до зам. начальника крупного цеха. В этой работе ей помогали теоретические познания. В то же время работа на заводе дала ей возможность хорошо познать нужды практики, которые всегда учитывались ею при проведении научных исследований.

С 1945 г. началась педагогическая деятельность А. А. Тагер в химико-технологическом техникуме резиновой промышленности. В 1948 г. А. А. Тагер, будучи доцентом кафедры физической химии Уральского университета, организовала новую специализацию по физической химии полимеров. В 1950 г. на химическом факультете УрГУ состоялся первый выпуск специалистов по высокомолекулярным соединениям. Научные работы, выполненные под руководством А. А. Тагер в 1950–1952 гг. студентами М. М. Иовлевой, Ж. С. Домбек, Г. М. Драгуновой и др., были связаны с исследованием термодинамических свойств

каучуков и термодинамикой растворов полимеров. Предложенный в то время метод расчета термодинамических свойств растворов до сих пор применяется и цитируется в научной литературе как «метод Тагер – Домбек». В 1956 г. Анна Александровна защитила докторскую диссертацию в Институте им. Л. Я. Карпова, в 1957 г. ей была присуждена ученая степень доктора химических наук, а в 1959 г. – ученое звание профессора. В 1958 г. А. А. Тагер создала первую на Урале и вторую в СССР (после МГУ) университетскую кафедру высокомолекулярных соединений, которой заведовала почти тридцать лет. С 1986 г. по 1995 г. она работала профессором, а затем профессором-консультантом кафедры.

Характерным для научной деятельности А. А. Тагер является ее всесторонний подход к изучению структуры и свойств растворов высокомолекулярных соединений с привлечением различных физико-химических методов: термодинамического, реологического, оптического, сорбционного, диэлектрического и других. Хорошо известны работы А. А. Тагер в области термодинамики растворов полимеров, которые были начаты совместно с В. А. Каргиным и продолжены с ее учениками. В этих работах были проведены систематические исследования термодинамических параметров процессов растворения полимеров в широкой области концентраций и температур для различных систем «полимер – растворитель». А. А. Тагер был предложен метод определения энтальпий смешения во всей области составов таких систем. Особую роль сыграли исследования, впервые проведенные А. А. Тагер для систем «полимер – гидрированный мономер». На основании этих работ была высказана идея о различии в плотности упаковки полимера и гидрированного мономера, которая заложена во всех современных теориях растворов полимеров. В последующие годы эти вопросы получили свое дальнейшее развитие в работах А. А. Тагер с сотр. по изучению термодинамики растворов в предкритической области.

Научные работы А. А. Тагер характеризует структурный подход к явлениям в растворах. Особенно это отразилось в работах по исследованию реологических свойств растворов полимеров, проведенных совместно с В. Е. Древалем с сотр. и получивших широкое признание в нашей стране и за рубежом. Им удалось установить различия в закономерностях вязкого течения разбавленных и концентрированных растворов гибко- и жесткоцепных полимеров, а также выявить значительную роль термодинамического качества растворителя на вязкость полимерных растворов. Затем эти работы были распространены и на системы «полимер – пластификатор».

Большой цикл работ А. А. Тагер посвящен исследованию одного из важных элементов структуры полимеров – их пористости. Эти работы явились логическим продолжением исследований по термодинамике растворов, в которых было показано, что стеклообразные полимеры в начальной стадии набухания ведут себя как пористые сорбенты. Эта идея об аналогии между минеральными и полимерными адсорбентами дала возможность А. А. Тагер и М. В. Цилипоткиной с сотр. применить для количественной оценки параметров пористой структуры полимеров методы, хорошо разработанные для минеральных адсорбентов.

Исследования А. А. Тагер с сотрудниками в области фазовых переходов и структуры концентрированных растворов полимеров также вошли в фонд науки о полимерах.

Под руководством А. А. Тагер защищены 35 кандидатских диссертаций. Ею подготовлено 4 доктора наук. Результаты исследований опубликованы в более чем 400 статьях в отечественных и зарубежных журналах. Работы, выполненные А. А. Тагер, внесли заметный вклад в развитие современных теорий растворов полимеров. Помимо теоретического значения результаты этих работ нашли практическое применение. Под ее руководством в течение многих лет проводились большие хозяйственные работы со многими предприятиями Москвы, Дзержинска, Перми, Владимира и других городов. Анна Александровна многократно выступала на всесоюзных конференциях с проблемными докладами по вопросам теории растворов полимеров. Ряд докладов она прочитала на международных симпозиумах в Праге, Лондоне, Париже.

Научная работа А. А. Тагер тесно переплеталась с педагогической деятельностью. Она являлась блестящим лектором, умела предельно четко изложить с современных позиций самые трудные вопросы. Поэтому не случайно А. А. Тагер приглашали для чтения лекций в различные вузы нашей страны (МГУ, Институт макромолекулярной химии г. Прага, НИИ полимеров им. В. А. Каргина и др.). Написанные А. А. Тагер монографии «Растворы высокомолекулярных соединений» (1951 г.), «Основы учения о растворах неэлектролитов» (1993 г.) являются незаменимыми пособиями для всех ученых, работающих в области исследования растворов полимеров. Семикратно переизданный на трех языках (русском, английском и литовском) учебник А. А. Тагер «Физико-химия полимеров» (1968–2007 гг.) и сегодня – настольная книга студентов и аспирантов, познающих фундамент полимерной науки. Книга «Моя жизнь в науке» (1995 г.), – воспоминания о прошедших годах, науке и людях, работавших с ней, затронула интересные стороны жизни и работы отечественного ученого, раскрыла образ Анны Александровны как незаурядного мемуариста.

Опытный педагог и блестящий лектор, А. А. Тагер создала известную в стране Уральскую школу химиков-полимерщиков, в которой подготовлено свыше 500 специалистов в области физикохимии полимеров.

А. А. Тагер умела держать в поле внимания все звенья научного процесса: монтаж установки; выбор приборов для проведения опытов; подбор образцов, отвечающих оптимальному решению поставленной проблемы; комплексный характер проводимых исследований; грамотную, профессиональную обработку полученных результатов эксперимента; выдвижение научно-достоверных, проверяемых гипотез. Блестящее умение участвовать в научной полемике на самых разных уровнях ее бытия – от беседы со студентами и аспирантами до выступлений на значимых общесоюзных и международных научных сообществах. У А. А. Тагер во всех случаях находились убедительные аргументы, демонстрировавшие одновременно как владение научной проблематикой, так и харизматический характер этой, безусловно незаурядной, женщины.

Анна Александровна была великолепным организатором. Можно отметить следующие всесоюзные конференции и семинары, которые состоялись в Свердловске, благодаря ее деятельности: 1972, 1978, 1982 гг. – I, II, III всесоюзные конференции по растворам высокомолекулярных соединений, 1987, 1989 гг. – всероссийские семинары «Акриловые полимеры в народном хозяйстве», «Переработка смесей полимеров».

Работа А. А. Тагер продолжалась в УрГУ до 1995 г., когда она вернулась в Москву – город, в котором родилась. Но до последних дней жизни (7 ноября 1999 г.) Анна Александровна продолжала поддерживать связь с кафедрой, со своими учениками. Принципиальность в науке, высокая требовательность к себе, сотрудникам и студентам, внимательное отношение к людям были характерны для А. А. Тагер как ученого и педагога.

Анна Александровна награждена медалью «За доблестный труд в Великой Отечественной войне 1941–1945 гг.», нагрудным знаком «За заслуги в области высшего образования».

Автор текста – д. х. н., проф. Вишков С. А.

115 ЛЕТ ВАЛЕНТИНУ АЛЕКСЕЕВИЧУ КАРГИНУ

23 января 2022 г. исполнилось 115 лет со дня рождения выдающегося ученого Валентина Алексеевича Каргина.

В. А. Каргин: академик АН СССР (1953), Герой Социалистического Труда, лауреат Ленинской и четырех государственных премий, награжден тремя орденами Ленина, двумя орденами Трудового Красного Знамени и многими медалями, дважды лауреат премии имени А. Н. Баха, один из основоположников науки о полимерах, координатор развития химической науки и индустрии в стране в 50–60-е годы прошлого века, создатель научной школы по физикохимии полимеров в России, основатель и главный редактор журнала «Высокомолекулярные соединения». Его учениками являются академики РАН: В. А. Кабанов, Н. А. Платэ, Н. Ф. Бакеев, чл.-корр. РАН В. П. Шибает, А. Б. Зезин, А. Л. Волынский, академик АН Украины Ю. С. Липатов, академик АН УзССР Х. У. Усманов, д. х. н. А. А. Тагер, В. П. Зубов, И. М. Паписов, С. Х. Факиров, Г. П. Андрианова, М. М. Иовлева и многие другие.

По архивным данным установлено, что род Каргиных имеет глубокие тверские корни. Большинство Каргиных служили ямщиками и проживали на окраине Твери. Отец Валентина Алексеевича Алексей Константинович окончил Тверское реальное училище. Свидетельство о рождении (семейный архив) также подтверждает, что Валентин Алексеевич родился в Твери.

Научная общественность г. Твери чтит память о своем выдающемся земляке. В городе на доме № 5 по улице Равенства (улица Академика Каргина), где прошли его детские годы, в память о В. А. Каргине установлена мемориальная доска. Начиная с 1994 г. в Твери на базе ТвГУ ежегодно проводятся Каргинские чтения. Если первые чтения носили чисто мемориальный характер, то в настоящее время они превратились в солидную научную конференцию с международным участием. В рамках Каргинских чтений проводятся: пленарное заседание ученых-полимерщиков; Всероссийская конференция молодых ученых «Физика, химия и новые технологии»; секция краеведения; экскурсии по местам, связанным с деятельностью выдающихся ученых и работников культуры России.

Автор текста – д. х. н., проф. Пахомов П. М.

**ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ
ПРИГЛАШЕННЫХ УЧАСТНИКОВ**

РЕАКЦИИ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ С ТИОАМИДАМИ*Бакулев В.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Реакции тиоамидов с азотсодержащими 1,3-диполями, такими как диазосоединения и азиды, известны с начала XX века. Однако за последние десятилетия использование катализа солями металлов и органокаталитических реакций, а также высокоэлектрофильных гетероциклических азидов и сульфонлазидов способствовало развитию новых методов синтеза 1,2,3-тиадиазолов и 1,2,3-триазолов, гетероциклических енаминов и диенаминов. Более того, была развита новая методология органического синтеза, основанная на генерировании и последующей трансформации диазосоединений. Усилиями японских и российских ученых была обнаружена новая клик-реакция сульфонлазидов с тиоамидами, которая сделала доступным большое разнообразие *N*-сульфониламидинов.

Дополнительно в лекции будут представлены новые реакции диазосоединений и азидов с тиоамидами, енаминами и диаминоакрилонитрилами, включая трансформации тиадиазолов и триазолов.

Работа выполнена по поддержке Российского научного фонда (проект № 18-13-00161-П).

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 4-ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРОГЛУТАМИНОВЫХ КИСЛОТ

Вигоров А.Ю., Низова И.А., Левит Г.Л., Краснов В.П.

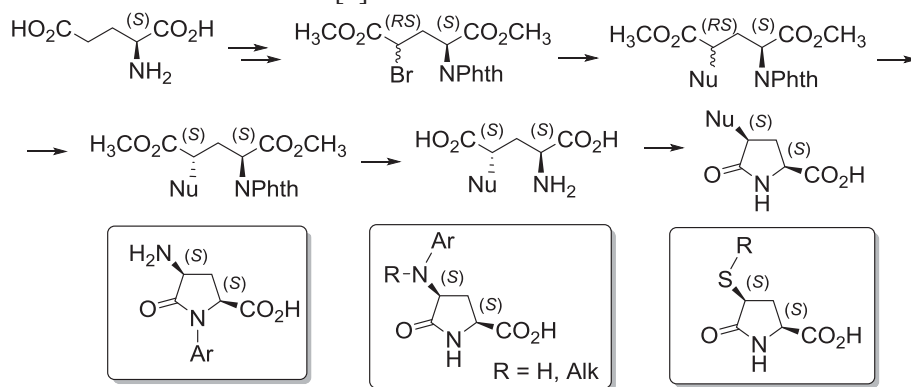
Институт органического синтеза УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

C(4)-производные глутаминовой кислоты и ее лактама (пироглутаминовой кислоты) проявляют разнообразную биологическую активность и используются в органическом синтезе в качестве хиральных строительных блоков. Поскольку биологическая активность соединений существенным образом зависит от их стереоконфигурации, получение индивидуальных стереоизомеров хиральных соединений имеет большое значение.

Для синтеза стереоизомеров C(4)-производных пироглутаминовой кислоты применяют: алкилирование лактам-енолятов, получаемых под действием сильных оснований из защищенных пироглутаминовых кислот, замещение гидроксигруппы в 4-гидроксипролине с последующим введением оксогруппы в положение 5, циклизация C(4)-производных глутаминовой кислоты.

Нашим коллективом в течение ряда лет разрабатывается подход к синтезу C(4)-производных глутаминовой и пироглутаминовой кислот, заключающийся в бромировании *N*-фталоил-(*S*)-глутаминовой кислоты с последующей этерификацией, замещении брома различными нуклеофилами, разделении диастереомеров, удалении защитных групп и замыкании лактамного цикла [1].

В докладе будут рассмотрены особенности данного метода синтеза C(4)-производных глутаминовой и пироглутаминовой кислот и приведены данные о их биологической активности [2].



Синтез 4-замещенных пироглутаминовых кислот

1. Krasnov V.P., Nizova I.A., Vigorov A.Yu., et al. // Eur. J. Org. Chem. 2008. P. 1802–1810.

2. Vigorov A.Yu., Krasnov V.P., Nizova I.A., et al. // AIP Conference Proceedings. 2022. Vol. 2390. P. 020087-1–020087-7.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 20-43-660045.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИОНА Eu^{3+} В КАЧЕСТВЕ
СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОГО ЗОНДА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ
СТРУКТУРЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

*Липина О.А., Сурат Л.Л., Мелкозерова М.А., Пасечник Л.А., Чуфаров А.Ю.,
Еняшин А.Н., Тютюнник А.П., Зубков В.Г.*
Институт химии твердого тела УрО РАН
620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

Широко известно, что люминесцентные свойства соединений, активированных ионами лантаноидов, в первую очередь определяются природой допанта. Однако в некоторых ионах существуют переходы, вероятность которых в значительной степени зависит от локального окружения оптического центра. Такие переходы называются сверхчувствительными и подчиняются правилам отбора $|\Delta L| \leq 2$ и $|\Delta J| \leq 2$. Ярким примером подобных переходов является переход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ в ионе Eu^{3+} . Он является запрещенным для Eu^{3+} в centrosymmetric окружении, однако любое отклонение атомов, входящих в первую координационную сферу Eu^{3+} , от centrosymmetric положения приводит к частичному снятию запрета и появлению соответствующей полосы ($\lambda_{\text{em}} \sim 600\text{--}640$ нм) в спектре люминесценции. Данная особенность позволяет использовать Eu^{3+} в качестве спектроскопического зонда кристаллической структуры неорганических соединений.

При исследовании кристаллической структуры и люминесцентных свойств твердых растворов $\text{CaLa}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, $\text{BaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, $\text{Sr}_3\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{Ge}_3\text{O}_9)_2$ и $\text{Ba}_2\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ оптические характеристики соединений использовали для выявления особенностей заполнения катионных позиций и описания незначительных изменений в локальном окружении ионов Eu^{3+} . Возбуждение образцов осуществляли УФ-излучением. Для всех серий были определены оптимальные концентрации допанта, при которых достигается наибольшая интенсивность излучения в видимой области спектра (570–730 нм).

Введение ионов Eu^{3+} в решетку координационного сульфата $(\text{NH}_4)_3\text{Sc}(\text{SO}_4)_3$ позволило создать материал с оптическими характеристиками, отражающими структурные превращения, происходящие при $T=353$ К. Обнаружено, что в результате обратимого фазового перехода изменяется локальная симметрия позиций Sc/Eu, а также возрастает степень искажения полиэдров Sc/EuO₆. Вышеперечисленное приводит к увеличению коэффициента асимметрии $R = I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2) / I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1)$, вычисленному на основе данных люминесцентной спектроскопии.

Таким образом, люминесцентные характеристики соединений, активированных ионами Eu^{3+} , могут служить эффективным инструментом для исследования структурных изменений, происходящих при полиморфных переходах и при образовании твердых растворов.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИХТТ УрО РАН, тема АААА-А19-119031890025-9.

СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН НАФИОН ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

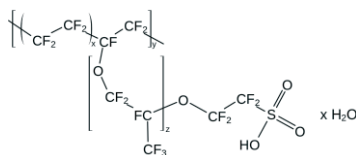
Чернюк С.Д.^(1,2), Бушкова О.В.⁽¹⁾, Сафронов А.П.⁽²⁾

⁽¹⁾ Институт химии твердого тела УрО РАН
620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

⁽²⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Полимерные электролиты являются перспективным материалом для создания новых литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) с низкой пожароопасностью и расширенным диапазоном рабочих температур $-40...+80$ °С, подходящих для использования в электромобилях [1].

Целью данной работы являлась характеристика термодинамики и кинетики процесса набухания протонированной и литированной формы мембраны Нафион в воде и апротонных диполярных растворителях и их смесях, а также характеристика степени кристалличности полимера в зависимости от предыстории формирования мембраны.



Химическое замещение подвижных протонов мембраны на ионы лития осуществлялось путем выдержки образцов в водном растворе LiOH. Зависимость степени набухания протонированной и литированной формы Нафиона от температуры была получена методом гравиметрии пленок, пластифицированных водой, этиленкарбонатом, сульфоланом и их смесью. Влияние предыстории полимера на поглощение паров воды установлено по данным сорбционного анализа. Концентрационная зависимость энтальпии взаимодействия воды и порошка Нафиона, полученного методом криогенного измельчения, была изучена методом микрокалориметрии. Степень кристалличности протонированной мембраны Нафион исследовалась методами рентгеноструктурного анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Было установлено, что при увеличении температуры способность к набуханию мембраны Нафион увеличивается независимо от природы растворителя. При переходе к литированной форме полимера поглощение этиленкарбоната увеличивается в два раза. Показано, что условия отлива мембраны влияют на сорбцию паров воды. Была установлена зависимость степени кристалличности Нафиона от условий получения мембраны. Установлен вид зависимости энтальпии взаимодействия H⁺-Нафиона с водой, характерный для стеклообразных полиэлектролитов.

1. Kusoglu A., Weber A.Z. // Chemical reviews. 2017. Vol. 3. P. 987–1104.

**СЕКЦИЯ ФИЗИКОХИМИИ
ПОЛИМЕРНЫХ И КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ**

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КРАСИТЕЛЯ НА КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕНТОНИТОВЫХ ОБРАЗЦОВ

Абдуллаева Л.А., Ахмедова Г.Н., Аскерова Т.Н.

Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана
1143, г. Баку, пр. Г. Джавида, д. 113

Бентонитовые глины принадлежат к числу важнейших неметаллических полезных ископаемых и широко используются в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства [1].

Глинистые минералы являются высокодисперсными системами. Высокая дисперсность глинистых минералов и их специфические свойства достигаются благодаря особенностям их кристаллохимического строения [2].

В данном сообщении приводятся результаты исследований влияния концентрации красителей на коллоидно-химические свойства Даш-Салахлинского бентонита и его катионзамещенных форм. При использовании сорбентов в сорбционных процессах очистки сточных вод от катионоактивных красителей одним из важных условий является контроль их физико-химических и коллоидно-химических свойств.

Для исследования вышеуказанных характеристик нами использовались монокатионные формы (H^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+}) бентонита Даш-Салахлинского месторождения, которые мы получили методом ионного обмена.

Для выявления влияния концентрации красителей на коллоидно-химические свойства бентонитовых образцов, были взяты растворы красителей с концентрациями 5, 10 и 15 мг/л. Для их сравнения использовали дистиллированную воду. Было установлено, что в дистиллированной воде содержание коллоидной фракции исследуемых бентонита и его Na^+ , K^+ образцов составляет 65,6–94,0 %, а в Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} катионзамещенных формах ввиду увеличения их заряда и ионного радиуса уменьшается их дисперсность и гидратируемость в водной среде, а это приводит к уменьшению содержания их коллоидной фракции, которая составляет 2,4–5,2 %.

1. Кононенко С. А. Технологические основы модифицирования бентонита Тарасовского месторождения для формовочных смесей : дис. ... канд. хим. наук / С. А. Кононенко ; Южно-Российский государственный политехнический университет. Новочеркасск, 2009. 120 с.

2. Крупин С.В., Трофимова Ф.А. Коллоидно-химические основы создания глинистых суспензий для нефтепромыслового дела. Казань : ФГУП ЦНИИ геолнеруд., 2010. 411 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА ПВДФ/ BiFeO_3

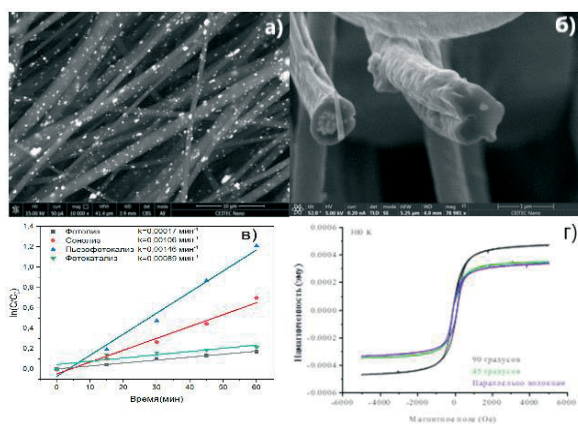
Абдурахманов М.Г.⁽¹⁾, Гюлахмедов Р.Р.⁽¹⁾, Шуайбов А.О.⁽¹⁾, Селимов Д.А.⁽¹⁾,
Рабаданова А.А.⁽¹⁾, Собола Д.С.^(1,2), Часткова К.⁽²⁾,
Рамазанов Ш.М.⁽³⁾, Оруджев Ф.Ф.^(1,3)

⁽¹⁾ Дагестанский государственный университет
367000, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, д. 43а

⁽²⁾ Брненский технологический университет
60200, Чехия, г. Брно, ул. Антонинска, д. 548

⁽³⁾ Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН
367037, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, д. 45

Композитные полимер-неорганические наноматериалы находят широкое применение во многих областях науки, благодаря возможности управления функциональными свойствами. В работе методом электропрядения синтезирован нановолоконный композит ПВДФ/ BiFeO_3 . BiFeO_3 (BFO) является мультиферроиком, а ПВДФ является полимерным полукристаллическим сегнето-пьезоэлектриком.



СЭМ-изображения нановолокон (а, б), полулогарифмические анаморфозы пьезофотокаталитического окисления МС при видимом свете (в), петли магнитного гистерезиса при различной ориентации нановолокон (з)

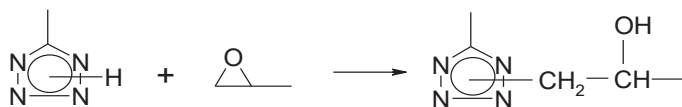
Из рисунка а, б видно, что волокна композита имеют преимущественную ориентацию и неоднородный диаметр. Большая часть наночастиц ВФО довольно однородно включена в волокна. Результаты ИК-спектроскопии показали, что включение наночастиц меняет соотношение фаз в полимере. Данные разложения Метиленового Синего (МС) при облучении видимым светом показали (см. рисунок в), значительное ускорение процесса при пьезофотокатализе, за счет генерируемого в ПВДФ пьезопотенциала. Показано, что намагниченность (см. рисунок з) волокон зависит от ориентации магнитного поля относительно направления волокон.

МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ КАРБО- И ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ТЕТРАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ*Акамова Е.В., Кижняев В.Н., Покатилов Ф.А.*

Иркутский государственный университет

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

Присутствие в структуре высокомолекулярных соединений N-H незамещенных тетразольных циклов позволяет получать на их основе полимерные соединения сетчатого строения, способные к ограниченному набуханию в водных средах с образованием полиэлектролитных гидрогелей. В основе образования мостиков, связывающих макромолекулы, лежит реакция между тетразольными и оксирановыми циклами, принадлежащими разнородным полимерам.



В результате реакционного смешения тетразол- и оксирансодержащих полимеров образуются сетчатые парные полимеры, трехмерная сетка которых может объединять цепочечные фрагменты самых разных по природе полимеров: ионизирующихся и неионогенных гидрофильных и гидрофобных, чувствительных к различным изменениям в окружающей среде.

При использовании в качестве участников смешения хотя бы одного водорастворимого полимера, образующиеся сетчатые продукты, также обладают термодинамическим сродством к воде, что выражается в способности к ограниченному набуханию с образованием гидрогелей. Природа тетразолсодержащих полимеров может быть самая разнообразная. Могут быть карбоцепные, гомо- и сополимеры 5-винилтетразола с различными сомономерами: стиролом, метилметакрилатом, акрилонитрилом, винилметилтетразолом, а также гетероцепные тетразолсодержащие полисахариды на основе крахмала, целлюлозы, арабиногалактана, декстрана, хитозана. Не менее разнообразна природа оксирансодержащих контрагентов; могут быть эпоксидные смолы, а также карбоцепные полимеры содержащие оксирановый цикл в качестве бокового фрагмента: сополимеры винилпирролидона, винилкапролактна, метилметакрилата, акрилонитрила, винилметилтетразола.

Варьируя природу участников реакционного смешения, можно целенаправленно получать полимерные сетки с определенным гидрофильно-гидрофобным балансом, для которых характерно наличие рН- и термочувствительности, проявление комплексообразующих свойств по отношению к объектам органического и неорганического происхождения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта для поддержки научно-исследовательской работы аспирантов и молодых сотрудников ИГУ 2021 № 091-21-308.

ВЯЗКО-УПРУГИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ЖЕЛАТИНЫ*Андропова А.И., Русинова Е.В., Вишников С.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Гели и растворы желатины с давних пор являются типовыми объектами для выдвижения и обоснования гипотез строения и поведения физических гелей в различных режимах деформирования. Кроме того, желатина имеет очень большое практическое значение как полимер технического назначения. До сих пор в вопросе о строении гелей желатины и комплексов макромолекул желатины с другими природными и синтетическими ионогенными высокомолекулярными соединениями существуют весьма противоречивые представления. В этой связи целью работы явилось исследование реологических свойств растворов желатины в диапазоне температур, предшествующих обратимому конформационному переходу клубок-спираль и при температуре, практически совпадающей с началом этого перехода для макромолекул желатины.

Исследовали водные растворы образца пищевой желатины. Реологические кривые получали на ротационном реоскопе HAAKE MARS с рабочим узлом конус-плоскость ($C\ 60/1^\circ$) в диапазоне напряжений 0,1–200 Па и частот 0,1–100 Гц при температурах 298 и 308 К. Измерения частотных зависимостей комплексной вязкости, модуля упругости и модуля потерь проводили при постоянном напряжении 1 Па. В предварительных испытаниях было обнаружено, что данные значения амплитуды деформирования находятся в области линейного вязкоупругого поведения растворов желатины с концентрациями 7,0 и 10,0 % масс.

Обнаружено, что исследованные растворы желатины являются вязкоупругими системами. С ростом концентрации модуль упругости значительно превышает по величине модуль потерь. Повышение температуры приводит к уменьшению различий в величинах динамических модулей. Вязкость растворов во всех случаях не является постоянной – она резко уменьшается и достигает постоянного значения при увеличении частоты деформирования. С использованием приближения Френкеля – Эйринга рассчитаны значения величин энтальпии активации процесса течения, которые по порядку величины согласуются с известными данными для растворов аналогичных по жесткости цепи и природе макромолекул.

**СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПО ОТНОШЕНИЮ К ВОДЕ
СМЕСЕЙ ПОЛИДИАЛЛИЛДИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА
С ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ**

Балкина Ю.А., Кузнецова Е.Д., Адамова Л.В., Сафронов А.П.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В настоящее время полимерные соединения четвертичного аммония находят широкое применение в промышленности. К числу таких соединений относится ПДАДМАХ. Он используется во многих сферах: в качестве коагулянта и флокулянта; для защиты каналов, дамб от ветровой и водной эрозии; для интенсификации процесса очистки сточных вод в нефтеперерабатывающей, горнорудной, целлюлозно-бумажной промышленности, коммунальном хозяйстве; в производстве электростатической бумаги для цветной электростатической записи; как биокаталитический агент в медицине; в качестве фунгицида и бактерицида для защиты растений. Проблемой в использовании ПДАДМАХ является его высокая растворимость в воде. Для уменьшения степени водопоглощения ПДАДМАХ смешивают с другими полимерами, например, с полиакриловой кислотой ПАК. Особый интерес представляет процесс взаимодействия ПДАДМАХ и ПАК с образованием полиэлектролитного комплекса.

В связи с этим целью данной работы является исследование сорбционной способности по отношению к воде смесей ПДАДМАХ с ПАК.

Объектами исследования являлись линейные полимеры ПДАДМАХ, ПАК и их смеси с различным соотношением компонентов. Синтез ПДАДМАХ проводили радикальной полимеризацией ДАДМАХ в водной среде при $T=90$ °С. Использовали инициатор персульфат аммония ПСА. Вискозиметрическим методом были определены молекулярные массы полимеров: $M_{\text{ПДАДМАХ}}=1,36 \cdot 10^4$ г/моль и $M_{\text{ПАК}}=2,09 \cdot 10^4$ г/моль. Смеси готовили смешением 3 %-ых водных растворов ПДАДМАХ и ПАК в необходимом соотношении.

При сливании растворов ПДАДМАХ и ПАК при комнатной температуре наблюдали помутнение раствора, затем образование белого хлопьевидного осадка, представляющего собой полиэлектролитный комплекс. С целью предупреждения выделения нерастворимого комплекса смеси готовили при 75 °С. В этих условиях растворы смесей были прозрачными, как и пленки из них. Удаление воды из всех образцов проводили сушкой на воздухе при температуре 90 °С.

Объемным методом с использованием автоматического анализатора удельной поверхности и пористости ASAP 2020 фирмы Micromeritics изучена равновесная сорбция паров воды всеми образцами и рассчитаны величины разностей химических потенциалов воды $\Delta\mu_1$, полимерного компонента $\Delta\mu_2$, средние удельные энергии Гиббса смешения индивидуальных полимеров и смесей с водой Δg^m . Обнаружено, что сорбционная способность смесей уменьшается по мере увеличения содержания ПАК в системе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 20-12-00031).

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА,
ПОЛУЧЕННОГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БОРСОДЕРЖАЩИХ
НАГРЕВАТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ**

Бердников Р.А., Гафурова А.А., Бороздин И.А.

Пермский национальный исследовательский политехнический университет
614990, г. Пермь, Комсомольский пр., д. 29

Известно, что благодаря хорошим сорбционным свойствам терморасширенный графит (ТРГ) является перспективным материалом для ликвидации разливов нефтепродуктов на поверхностях водоемов. Одним из способов синтеза ТРГ является действие теплового удара на интеркалированный графит, источником которого может служить экзотермическая реакция в нагревательной смеси.

Ранее нами были исследованы характеристики образцов ТРГ, полученных на основе нагревательных смесей «магний- и алюминий-фторопласт», взятых в различных соотношениях, вариантах составления композиции и с различными модифицирующими добавками.

В данной работе исследованы образцы ТРГ, полученные с использованием борсодержащих нагревательных смесей. Перед использованием бор очищали от оксидной пленки в *n*-гептане. Поскольку инициировать реакцию чистого бора с фторопластом не удалось, к нему прибавляли магний в соотношении 1 : 4. Также были исследованы образцы, полученные с прибавлением к исходной смеси добавок фторида магния и карбоната кальция. Морфологию полученных образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Образцы на основе магния отличаются рыхлой структурой, состоящей из пачек графитовых листов (рис. 1), алюминия – «позвоночной» структурой с поперечными «каньонами» (рис. 2), бора – пористыми площадками, также разделенными каньонами (рис. 3).

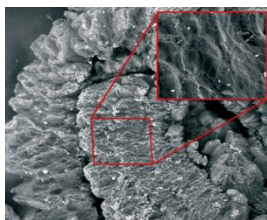


Рис. 1

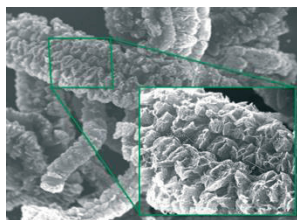


Рис. 2

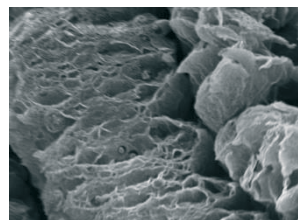


Рис. 3

Нефтеемкость образцов ТРГ, полученных на основе разных нагревательных смесей, представлена в таблице (в случае разных вариантов постановки опыта представлены крайние из полученных значений):

Элемент	Без добавок	MgF ₂	CaCO ₃
Al	40,6–45,2	36,2–40,6	29,6–51,4
Mg	31,4–47,2	22,6–36,0	30,2–39,6
B	55,2	36,340	32,793

**(СО)ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2,2,3,3,4,4,5,5-ОКТАФТОРПЕНТИЛАКРИЛАТА
И ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА
В УСЛОВИЯХ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ**

Вихирева А.Д., Григорьева А.О., Зайцев С.Д.

Национальный исследовательский

Нижегородский государственный университет
603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23

Одним из основных направлений современной полимерной химии является контролируемый синтез полимеров с заданными свойствами. Для этих целей были разработаны методы псевдоживой радикальной полимеризации, которые дали возможность получать полимеры с определенной молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением.

В числе этих методов универсальностью отличается радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ) по механизму присоединения-фрагментации, где радикал обратимо взаимодействует с агентом передачи цепи, который содержит лабильный атом или группу атомов.

В качестве мономеров интерес представляют фторакрилаты, обладающие термической и химической стойкостью, и глицидилметакрилат, который совмещает химические свойства как непредельных соединений, так и эпоксидов.

Целью данной работы является исследование гомо- и сополимеризации 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилата (ОФПА) и глицидилметакрилата (ГМА) в условиях обратимой передачи цепи.

На первом этапе работы исследовали гомополимеризацию ОФПА в присутствии различных концентраций 2-циано-2-пропилдодецилтретиокарбоната (ЦПДТ). Установили, что оптимальной концентрацией, позволяющей получить ПОФПА с узким молекулярно-массовым распределением и достаточно большой молекулярной массой является 0,01 моль/л. Следом была изучена сополимеризация ОФПА и ГМА методом классической радикальной сополимеризации, а также ОПЦ-сополимеризация в присутствии ЦПДТ. Получены кривые состава сополимеров, определены относительные активности методами Файмана – Росса и Келена – Тюдеша. Исследованы конверсионные зависимости состава сополимеров для различных составов мономерных смесей, а также молекулярно-массовые характеристики полученных образцов.

ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ НА ОСНОВЕ PLURONIC P123/ДМСО

Галеева А.И., Зими́на М.В., Селиванова Н.М., Галяметдинов Ю.Г.

Казанский национальный исследовательский технологический университет
420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68

В последнее время лиотропные жидкокристаллические системы (ЛЖК) на основе амфифильных блок-сополимеров привлекают значительное внимание в исследованиях систем доставки терапевтических агентов. Среди них наиболее широко изученным является триблок-сополимер Плюроник. Отличительной особенностью Плюроника является его универсальность, легкость функционализации и низкая токсичность. Функциональные свойства Плюроника позволяют контролировать и изменять важнейшие биологические характеристики молекулярного носителя, такие как фармакокинетика, биораспределение, биосовместимость и контролируемое высвобождение биологически активных субстанций.

В данной работе получены ЛЖК на основе блок-сополимера Плюроник P123 и диметилсульфоксида (ДМСО), использующийся для повышения проницаемости лекарственных средств. Системы исследованы методами поляризационно-оптической микроскопии (ПОМ) дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), вискозиметрии. По данным ПОМ определены концентрационные и температурные диапазоны существования лиотропных систем. Образование ЛЖК происходит при следующей концентрации компонентов: P123 – 50–90 % мас., ДМСО – 10–50 % мас. Для определения термодинамических характеристик фазовых переходов использовался метод ДСК. Для ЛЖК следующего состава P123/ДМСО 60/40 % мас. на термограмме наблюдался пик, принадлежащий переходу мезофаза – изотропная жидкость при $T_{LC-1} = 35,7$ °С и $\Delta H = -0,96$ кДж/моль. Для системы состава P123/ДМСО 90/10% мас. удалось зафиксировать фазовый переход при $T_{LC-1} = 26,8$ °С, характеризующийся $\Delta H = -2,01$ кДж/моль. Для индивидуального P123 при $T = 25$ °С и $\Delta H = -0,17$ кДж/моль.

Реологические свойства полученных систем исследовались на программируемом вискозиметре Брукфильда DV-II+PRO с измерительной системой конус/плита, скорость сдвига варьировалась от $0,07$ с⁻¹ до $7,5$ с⁻¹. Для исследованных образцов при увеличении концентрации полимера в системе от 30 до 80 мас. % наблюдалось повышение значений вязкости. Анализ кривых течения показал, что для ЛЖК характерно неньютоновское течение нелинейного пластичного тела. Оценка реологического поведения систем проводилась в рамках микрореологических моделей Гершеля – Балкли и Кэссона, Бингами, Оствальда, Ньютона. Высокий коэффициент корреляции экспериментальных данных и рассчитанных параметров систем P123/ДМСО получен для модели Кэссона ($R^2=0,95-0,97$). Таким образом, полученные лиомезофазы могут являться эффективными системами для инкапсулирования биоактивных субстанций.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 18-13-00112П.

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ
ПОЛИЛАКТИДА, СОДЕРЖАЩИХ В КАЧЕСТВЕ
НАНОПОЛНИТЕЛЕЙ НАНОЧАСТИЦЫ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО
ГРАФИТА И ВОССТАНОВЛЕННЫЙ ОКСИД ГРАФЕНА**

*Гасымов М.М.⁽¹⁾, Роговина С.З.⁽¹⁾, Ломакин С.М.^(1,2), Кузнецова О.П.⁽¹⁾,
Ермолаев И.М.⁽¹⁾, Шевченко В.Г.⁽³⁾*

⁽¹⁾ Федеральный исследовательский центр химической физики РАН
119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4

⁽²⁾ Институт биохимической физики РАН
119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4

⁽³⁾ Институт синтетически полимерных материалов РАН
117393, г. Москва, ул. Профсоюзная, д. 70

Создание новых композиционных материалов на основе биоразлагаемого полиэфира полилактида (ПЛА), синтезируемого из природного сырья, и наноразмерных углеродных наполнителей является перспективным направлением работ, проводимых в данной области. Структурные особенности и хорошие механические характеристики графеновых производных позволяют применять их для производства на основе ПЛА изделий с необходимыми характеристиками.

В данной работе композиции ПЛА, содержащие нанопластины графита (НПГ) и восстановленного оксида графена (ВОГ) в широком диапазоне концентраций, были получены жидкофазным способом в растворе хлороформа при перемешивании ультразвуком. Методом лазерной дифракции исследовано распределение порошков НПГ и ВОГ по размерам. Изучение морфологии композиций методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показало отличие в их структуре, связанное с различным распределением наполнителя в полимерной матрице. При изучении влияния наполнителей на комплекс свойств композиций установлено, что присутствие НПГ и ВОГ различным образом влияет на возрастание механических и электрических характеристик, а также на увеличение термостабильности по сравнению с исходным ПЛА, что связано с особенностями структуры наполнителей. На основании данных дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) рассчитаны тепловые эффекты стеклования, кристаллизации и плавления ПЛА в композициях, содержащих НПГ и ВОГ. Обнаруженные различия в значениях полученных величин свидетельствуют о различной сегментальной подвижности молекул ПЛА в присутствии НПГ и ВОГ.

Таким образом, проведенные исследования продемонстрировали влияние природы наполнителя на комплекс свойств композиций, обусловленных их различной структурой, образующейся при использовании НПГ и ВОГ.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-23-00369).

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИАКРИЛАМИДА

Графкова А.С., Русина Е.В., Вишнев С.А.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Полиакриламид (ПАА) относится к числу наиболее распространенных водорастворимых полимеров. Известно, что для достаточно концентрированных водных растворов ПАА, как и для водных растворов ряда других полимеров (метилцеллюлозы, поливинилового спирта и др.), характерна способность к гелеобразованию. Гели ПАА являются псевдопластическими телами, динамическая вязкость которых резко снижается с увеличением скорости сдвига и температуры. Переход водных растворов полимеров в состояние геля, как и проявление аномалии их вязкости, обусловлен сильным межцепным взаимодействием макромолекул за счет образования водородных и ван-дер-ваальсовых связей между макромолекулами. Известно также, что эффект аномалии вязкости не проявляется в сильно разбавленных растворах полимеров, а также при низких молекулярных массах полимера.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании поведения растворов ПАА в режиме вынужденных колебаний: определение амплитудных и частотных зависимостей динамических модулей и вязкости растворов ПАА, поскольку вид этих зависимостей определяет склонность растворов полимеров к гелеобразованию. Изучение реологических свойств проводили на ротационном реоскопе НААКЕ MARS с рабочим узлом конус-плоскость ($C 60/1^\circ$) в диапазоне напряжений 0,1–200 Па и частот 0,1–100 Гц при температурах 298 и 308 К. Измерения частотных зависимостей комплексной вязкости, модуля упругости и модуля потерь проводили при напряжении 1 Па. В предварительных испытаниях было обнаружено, что данное значение амплитуды деформирования находится в области линейного вязкоупругого поведения растворов ПАА с концентрациями 1,0 и 2,0 % масс.

Обнаружено, что растворы ПАА ($C=1,0$ и $2,0$ % масс.) являются неньютоновскими жидкостями: с увеличением скорости сдвига или частоты деформирования динамическая вязкость растворов монотонно уменьшается. Показано, что с увеличением концентрации ПАА от 1 до 2 % масс. значение напряжения в точке перехода от упругого к вязкому поведению на амплитудных зависимостях возрастает в три раза. Из частотных зависимостей следует вывод о доминировании упругого поведения растворов во всем диапазоне изученных частот. Температурные зависимости начальных значений динамических вязкостей (при частоте 0,1 Гц) использованы для оценки величины энтальпии активации процесса течения.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПЬЕЗОФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
НАНОВОЛОКОН ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА (ПВДФ)
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТИТАНАТОМ БАРИЯ (BaTiO_3)**

*Гюлахмедов Р.Р.⁽¹⁾, Шуайбов А.О.⁽¹⁾, Селимов Д.А.⁽¹⁾, Рабаданова А.А.⁽¹⁾,
Абдурахманов М.Г.⁽¹⁾, Собола Д.С.^(1,2), Касткова К.⁽²⁾, Рамазанов Ш.М.⁽³⁾,
Оруджев Ф.Ф.⁽¹⁾*

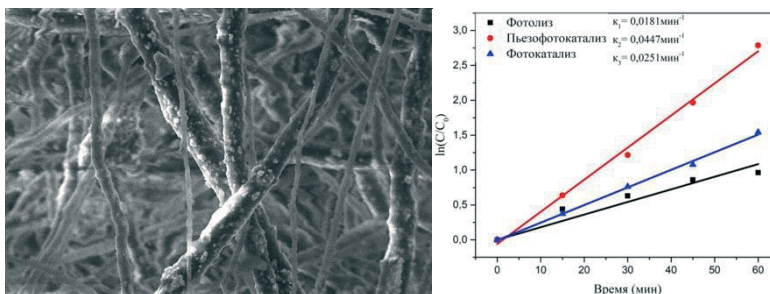
⁽¹⁾ Дагестанский государственный университет
367000, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, д. 43а

⁽²⁾ Брненский технологический университет
60200, Чехия, г. Брно, ул. Антонинска, д. 548

⁽³⁾ Институт физики ДФИЦ РАН
367030, г. Махачкала, ул. Ярагского, д. 94

Методом электроспиннинга были синтезированы и исследованы пьезофотокаталитические (ПФК) свойства нановолокон ПВДФ, модифицированных BaTiO_3 (ВТ). ВТ обладает как фотокаталитическими, так и сегнетоэлектрическими свойствами. ПВДФ является органическим пьезоэлектриком с сегнетоэлектрическими свойствами.

Полученные мембраны толщиной порядка 25 мкм представляют собой нетканые маты из ориентированных волокон ПВДФ с включенными в них наночастицами ВТ. Микрофотография данной мембраны представлена на рисунке.



Микрофотография нановолокон ПВДФ, модифицированных ВТ (слева).

Полулогарифмические анаморфозы разложения метиленового синего (МС, 1 мг л^{-1} , 20 мл) (справа)

Волокна имеют неоднородный диаметр. Можно заметить, что частицы частично расположены снаружи. По результатам ПФК эффективность фотодегradации МС составила 93,8 %. Также для сравнения были проведены эксперименты по фотокатализу (ФК) и фотолизу, эффективность составила 78,6 и 62,0 % соответственно. Константы скорости (k) (см. рисунок) составили 0,0447, 0,0251 и $0,0181 \text{ мин}^{-1}$ для ПФК, ФК и фотолиза, соответственно. Высокая эффективность при ПФК обусловлена возникновением пьезополяризованных зарядов, способствующих пространственному разделению фотоиндуцированных зарядов, ограничивающих электрон-дырочную рекомбинацию.

**СТРУКТУРА И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК
МЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ
РАСТВОРОВ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ**

Еретнова Е.В., Галяс А.Г., Вишневков С.А.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Водорастворимая метилцеллюлоза обладает комплексом ценных физико-химических свойств и широко применяется во многих отраслях промышленности в качестве загустителя, стабилизатора водных дисперсий и пленкообразующего вещества. Имеется большое количество публикаций, посвященных изучению применения метилцеллюлозы для решения различных практических задач. Одним из способов управления надмолекулярной структурой жесткоцепных и полужесткоцепных полимеров, к которым относятся эфиры целлюлозы, является магнитное поле. Но сведения о свойствах пленок из эфиров целлюлозы, полученных под действием магнитного поля, малочисленны. Поэтому целью данной работы стало изучение влияния магнитного поля на структуру и сорбционные свойства пленок метилцеллюлозы, полученных из водно-этанольных смесей.

Исследовали образец метилцеллюлозы (МЦ) марки Culminal MC 2000S производства фирмы «Aqualon» ($M_n=2,3 \times 10^5$, $СЗ=1,34$). Растворителями являлись дистиллированная вода и водно-этанольные смеси. Чистоту воды и этанола оценивали рефрактометрически.

Пленки МЦ отливали из водно-этанольных растворов на подложку из пищевой алюминиевой фольги с последующей сушкой при комнатной температуре и атмосферном давлении. Пленки получали в отсутствие магнитного поля и в постоянном магнитном поле с напряженностью 3,6 кЭ с направлением силовых линий, параллельным длинной оси пленки, и 3,7 кЭ с направлением силовых линий, перпендикулярным длинной оси пленки. Окончательную сушку пленок до постоянной массы проводили при комнатной температуре в вакуумном шкафу при остаточном давлении 100–130 мм рт. ст.

Структуру пленок и растворов изучали методом поляризационной микроскопии с помощью микроскопа ВХ-51 (ф. Olympus). Для исследования сорбционных свойств пленок использовали весовой вариант статической сорбции при 298 К. Использовали металлические спиральные весы Мак-Бена с чувствительностью 0,31 мм/мг. Набухание пленок производилось в насыщенных парах воды.

В растворах обнаружены гелевые частицы микронных размеров, проявляющие оптическую анизотропию. В пленках наблюдается увеличение количества анизотропных областей, что указывает на развитие структурообразования. Получены кинетические кривые набухания и рассчитаны коэффициенты диффузии воды в пленки МЦ.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СОВМЕСТИМОСТЬ
АЛЬГИНАТА НАТРИЯ С АГАРОЗОЙ***Карашина А.А., Адамова Л.В., Курилова Н.М., Сафронов А.П.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Природные водорастворимые полисахариды вызывают у исследователей большой интерес. Отсутствие токсичности, вязкостные свойства, высокая водоудерживающая способность таких биополимеров позволяют разрабатывать на их основе новые медицинские материалы. Одним из важных гелеобразующих полимеров, который добывают из бурых водорослей, является альгинат натрия АН. АН является сополимером и состоит из чередующихся Na-замещенных звеньев α -L-гулуруновой и β -D-маннуруновой кислот.

Для изменения свойств АН и расширения круга применения его комбинируют с другими полимерами, например, с агарозой. Агароза – биосовместимый полисахарид, добываемый из морских красных водорослей, который содержит повторы агаробиозы (дисахарид D-галактозы и 3,6-ангидро-L-галактопиранзы).

При изготовлении материалов на основе нескольких полимеров необходимо получить устойчивые системы, обладающие стабильными свойствами. Термодинамический подход к изучению многокомпонентных полимерных систем связывает устойчивость композиций с совместимостью компонентов, которая определяется знаком и величиной энергии Гиббса смешения компонентов Δg_x и ее второй производной по составу. В связи с этим, целью данной работы является исследование термодинамической совместимости альгината натрия с агарозой.

Объектами исследования являлись АН, агароза и смеси АН-агароза (100/0, 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80 и 0/100). Образцы в виде пленок получали сушкой из 3 % водных растворов на полиэтиленовой подложке. Водные растворы АН и агарозы готовили при 90 °С, смешивали в определенных соотношениях, сушили при 70 °С, а затем при 25 °С и остаточном давлении 10^3 Па.

На всех образцах изучена равновесная сорбция паров воды при 25 °С объемным методом с использованием автоматического сорбтометра ASAP 2020 и измерены энтальпии смешения полимеров и смесей с водой с помощью микрокалориметра типа Тиана – Кальве.

На основании полученных изотерм сорбции проведены расчеты изменений химических потенциалов воды $\Delta\mu_1$, полимерных компонентов $\Delta\mu_2$, средних удельных энергий Гиббса взаимодействия полимеров и их смесей с водой Δg_m , а также полимеров друг с другом Δg_x .

Показано, что изотермы имеют S-образный вид, характерный для рыхлоупакованных полимеров. Сорбционная способность АН, агарозы и их смесей отличается незначительно. Соответственно мало меняется с составом смесей отрицательная энергия Гиббса. Композиции смешиваются с водой экзотермически.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 20-12-00031).

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ КАТИОНИТА КУ-2×8 ВОДНЫМ РАСТВОРОМ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Козлова М.М.⁽¹⁾, Марков В.Ф.^(1,2), Маскаева Л.Н.^(1,2)

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

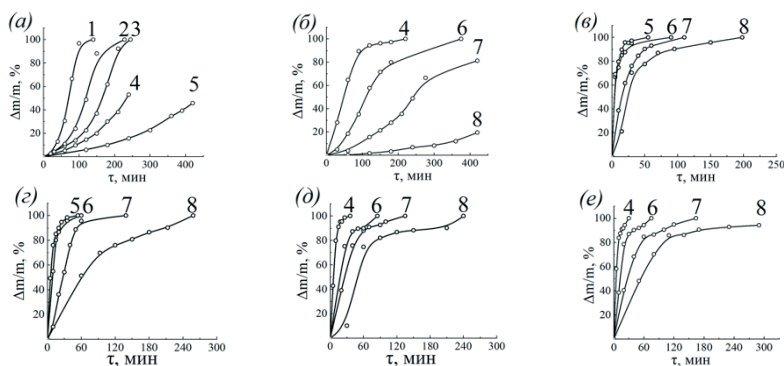
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Уральский институт Государственной противопожарной службы МЧС России

620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 22

Ежегодно на атомных электростанциях накапливаются значительные количества отработанных ионообменных смол, которые необходимо подвергать надлежащей утилизации. Предложен перспективный метод утилизации отработанных смол – процесс Фентона, характеризующийся окислением органических соединений при действии пероксида водорода H_2O_2 . Катализаторами реакции служат соли переходных металлов (железа (II), железа (III), меди (II)).

В настоящей работе проведены комплексные кинетические исследования окислительного разложения катионита КУ-2×8 с использованием процесса Фентона. Безкаталитическое окисление катионита проводили 5–25 об. % H_2O_2 при температурах 353–368 К. Каталитическое окислительное разложение катионита 20 об. % H_2O_2 исследовали в интервале температур 323–353 К с добавлением $CuSO_4$ концентрации 0,001–0,009 моль/л и с добавлением $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $Fe(NO_3)_3$ концентрации 0,001–0,005 моль/л. В результате установлено, что изменение температуры реакции значительно влияет на скорость окислительного разложения смолы (см. рисунок).



Кинетические кривые относительной убыли массы катионита КУ-2×8 в 20 об. % растворе H_2O_2 без катализатора (а) и с добавлением 0,005 моль/л $CuSO_4$ (б), 0,003 моль/л $FeSO_4$ (в), $Fe_2(SO_4)_3$ (г), $FeCl_3$ (д), $Fe(NO_3)_3$ (е) при температуре, К: 368 (1), 363 (2), 358 (3), 353 (4), 348 (5), 343 (6), 333 (7), 323 (8)

Рассчитанные значения энергии активации безкаталитического окисления катионита находятся в диапазоне 132,46–141,96 кДж/моль. Введение катализатора $CuSO_4$, $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $Fe(NO_3)_3$ снижает энергию активации до 89,7–115,2, 40,9–67,1, 50,3–78,7, 55,3–73,1, 68,9–81,0 кДж/моль, соответственно.

**КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
КИНЕТИКИ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ
В ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**

Комбаров В.Д., Ильинова К.О., Сафронов А.П.

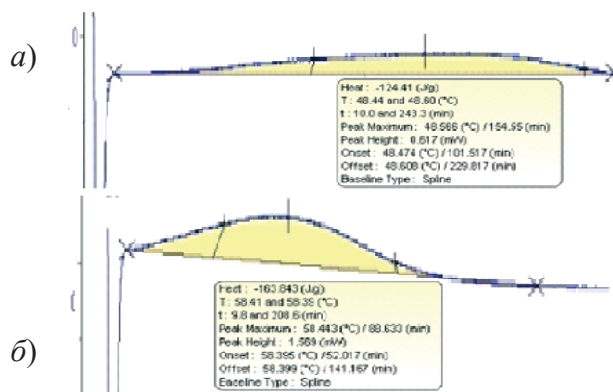
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Эпоксидные смолы (ЭС) используются во многих областях производства полимерных материалов, начиная от клея и пластмасс и заканчивая композитами с матрицей из эпоксидной смолы, которые применяются во многих отраслях промышленности.

Целью данной работы являлось calorиметрическое исследование энтальпии отверждения эпоксидной смолы в изотермических условиях эксперимента с помощью метода дифференциальной сканирующей calorиметрии.

Термограммы отверждения эпоксидных композитов были получены методом дифференциальной сканирующей calorиметрии (ДСК). Для приготовления образцов были взяты эпоксидная смола ЭД-20 и отвердитель метафенилендиамин (МФДА) в соотношении (ЭС : МФДА) 5 : 1. Отверждение проводили на сканирующем calorиметре SETARAM DSC-131. Для эксперимента был выбран изотермический режим. Регистрация термограмм ДСК начиналась от температуры $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, после чего в режиме линейного нагрева со скоростью 20 K/мин был достигнут режим постоянства температуры, который поддерживался в течение $120\text{--}180\text{ мин}$.

Было обнаружено, что в зависимости от температуры термостатирования количество выделяемой теплоты экзотермической реакции отверждения увеличивается, а время тепловыделения уменьшается (см. рисунок).



Термограмма отверждения эпоксидной смолы при термостатировании при $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (а) и $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б)

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 20-12-00031).

**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
ПОЛИАКРИЛАТА НАТРИЯ И ПОЛИМЕТАКРИЛАТА НАТРИЯ
В МАГНИТНОМ ПОЛЕ**

Кондрашин А.В., Вишивков С.А.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Полиэлектролиты представляют большой интерес в связи с их использованием в биотехнологиях и медицине, а также в технологических процессах, таких как очистка сточных и природных вод. При этом полиэлектролиты позволяют моделировать поведение сложных биологических объектов (белков, нуклеиновых кислот).

Данные о влиянии магнитного поля на реологические свойства растворов полиэлектролитов практически отсутствуют. При этом известно, что на заряженную частицу, движущуюся в магнитном поле, влияет сила Лоренца. Эта сила может изменять направление движения ионов в растворах полиэлектролитов, что должно приводить к изменениям их вязкости в магнитном поле. Таким образом, влияние магнитного поля на реологическое поведение растворов полиэлектролитов может быть обусловлено двумя причинами: диамагнетизмом макромолекул и зарядом макроионов.

Целью настоящей работы явилось исследование влияния магнитного поля на вязкость систем полиакрилат натрия – вода и полиметакрилат натрия – вода.

Растворы солей получали нейтрализацией растворов ПАК ($M=5,8 \cdot 10^5$) и ПМАК ($M=5,0 \cdot 10^4$). Измерения вязкости растворов проводили с помощью модифицированного реометра Rheotest RN 4.1. Для изучения влияния магнитного поля на реологические свойства использовали магнит, создающий постоянное магнитное поле с напряженностью $H=3,7$ кЭ и направлением силовых линий, перпендикулярным оси вращения ротора.

Изученные растворы являются неньютоновскими жидкостями, что проявляется в снижении вязкости с увеличением скорости сдвига. Уменьшение вязкости обусловлено разрушением исходной структуры растворов и ориентацией макромолекул и их ассоциатов по направлению течения. Магнитное поле изменяет вязкость растворов. Это может быть обусловлено следующими причинами: 1. Ориентацией макромолекул относительно силовых линий поля, обусловленной их диамагнитной анизотропией. Это приводит к образованию надмолекулярных частиц и увеличению вязкости; 2. Молекулы полиакрилата натрия и полиметакрилата натрия диссоциируют в водных растворах на ионы. Заряженные частицы, движущиеся в магнитном поле, подвергаются воздействию силы Лоренца, которая изменяет направление движения макроанионов в зазоре между ротором и статором и, следовательно, может приводить к изменению вязкости растворов.

EFFECT OF SiO₂ NANOPARTICLES ON THE STRUCTURAL, THERMAL, AND OPTICAL PROPERTIES OF POLYVINYL ALCOHOL*Soliman T.S.^(1,2), Vshivkov S.A.⁽¹⁾*⁽¹⁾ Ural Federal University

620002, Mira st. 19, Ekaterinburg, Russia

⁽²⁾ Benha University

13518, Benha, Egypt

Polymers embedded with inorganic nanoparticles have been a great scientific interest due to their use in organic electronic applications. SiO₂ nanoparticles are used as a filler in the PVA matrix. Fumed (SiO₂) nanoparticles are used as nanofillers in the industry like thermoplastics polymers and electronic packing. Most works concerned with polymer matrices filled with SiO₂ nanoparticles are focused on their thermal, dielectric and mechanical properties. However, the optical properties of polymer composites filled with SiO₂ are rarely discussed, especially in terms of their linear optical constants. The goal of this work is to study the structure, thermal, and optical properties of PVA films reinforced with different concentrations of SiO₂ nanoparticles.

The PVA ($M_n = 5,9 \times 10^4$ and 98% hydrolyzed) was supplied by Sigma Aldrich (USA). The SiO₂ nanoparticle specifications were density, $\rho = 2,2 \text{ g/cm}^3$, weight average diameter, $d_w = 250 \text{ nm}$. PVA/SiO₂ nanocomposite films have been synthesized, via sonication of the SiO₂ nanoparticles in the PVA matrix followed by the solution-cast technique. The samples were examined via X-ray diffraction (XRD), a scanning electron (SEM). Fourier transform infrared (FTIR) spectra of the polymer films were investigated on a Thermo Nicolet 6700 FTIR spectrometer. Shimadzu DTA-TGA system of type DTA-TGA-60, Japan was used for the measurements of the weight losses and phase changes of the samples. The optical properties were analyzed using a UV-Vis spectrophotometer. The wavelengths ranged from 190 to 1100 nm with an accuracy of $\pm 0.8 \text{ nm}$. XRD analysis confirmed the semicrystalline nature of the polymer films and the good dispersion of SiO₂ nanoparticles in the polymer matrix. SEM images confirmed the presence of SiO₂ in the polymer matrix in the nanoscale, with an average particle size of around 50 nm. Also, the SiO₂ nanoparticles were uniformly distributed in the polymer films without forming any large aggregation. This confirmed the good interaction between the SiO₂ nanoparticles and the PVA matrix. The thermal analysis confirmed that the thermal stability of the nanocomposite films was increased with the additive of SiO₂ nanoparticles in the PVA matrix. The optical absorption spectra showed a redshift with the increase of SiO₂ nanoparticle content, and this contributed to a decrease in the band gap. The direct band gap enhanced by 0.6 eV and indirect band gap by 0.35 eV with the concentration up to 10 wt% of SiO₂ nanoparticle, and the obtained polymer films were restricted in the range of insulating materials. The refractive index of the polymer nanocomposite films was increased from 1,492 to 1,760 in the visible light region (400 nm). Due to their enhanced optical band gap and high refractive index, the obtained polymer films have been useful to be used in polymer electronics.

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ
В ПРИСУТСТВИИ НЕРАСТВОРИМЫХ В ВОДЕ ПАВ***Ковтун И.Д., Грицкова И.А., Ключин Е.С., Гомзяк В.И., Романенко Г.А.*

МИРЭА – Российский технологический университет

119454, г. Москва, пр. Вернадского, д. 78

Данные об использовании нерастворимых в воде ПАВ для стабилизации полиакриловых суспензий впервые появились в литературе в конце прошлого столетия. К настоящему времени изучена полимеризация акриловых мономеров в присутствии кремнийорганических веществ различного строения, содержащих карбоксильные, аминопропильные и глицидоксипропильные концевые группы, а также оксиэтилированные полипропиленгликоли типа плуроников. Показано, что в их присутствии образуются полимерные суспензии, устойчивые в процессе синтеза, содержащие полимерные частицы с диаметрами 0,4–0,6 мкм и узким распределением по размерам. Концентрация ПАВ составляла 1–2 % мас. в расчете на мономер, а объемные соотношения мономер/водная фаза были равны 1 : 2 соответственно.

Обращают на себя внимание концентрации ПАВ, используемые для обеспечения устойчивости реакционной системы, которые значительно меньше концентраций углеводородных водорастворимых ПАВ, традиционно используемых при эмульсионной полимеризации и сополимеризации акриловых мономеров в аналогичных условиях.

Применение нерастворимых в воде кремнийорганических ПАВ для стабилизации частиц акриловых суспензий обусловлено тем, что в их присутствии образуются прямые эмульсии типа «масло в воде», что они характеризуются высокими поверхностно-активными свойствами, снижают межфазное натяжение до низких значений, характеризуются высокой поверхностной активностью и образуют толстые межфазные слои.

Несовместимость кремнийорганических ПАВ с акриловыми полимерами обеспечивает формирование устойчивых полимерных частиц со структурой типа «ядро-оболочка».

Методом поверхностной реологии на приборе Ребиндера – Трапезникова были определены модули упругости межфазных адсорбционных слоев, сформированных растворимыми в воде и нерастворимыми ПАВ на границе «вода – толуол». Было показано, что в условиях, моделирующих полимеризацию, модуль упругости межфазных адсорбционных слоев в 50 раз превышает значения этого параметра для низкомолекулярных ПАВ.

ОБРАБОТКА ПВДФ МЕМБРАН С ЦЕЛЬЮ ПРИДАНИЯ ГИДРОФИЛЬНОСТИ

Краева И.С., Фомин С.В., Широкова Е.С., Елькин О.В.,

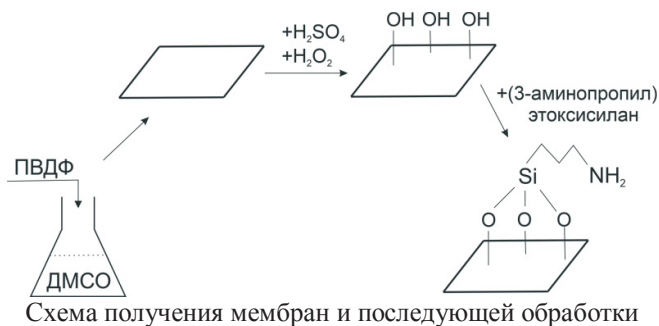
Толстобров И.В., Бушуев А.Н., Черепанова В.А.

Вятский государственный университет

610000, г. Киров, ул. Московская, д. 36

В качестве материала мембран в фильтрах находит широкое применение поливинилиденфторид (ПВДФ). Однако при его использовании в очистке водных сред ограничением является низкая смачиваемость мембраны водными растворами. Поэтому актуальна модификация ПВДФ мембран, направленная на повышение гидрофильности.

Получены ПВДФ мембраны пористостью порядка 67 % и размером пор 0,2 мкм, что позволяет использовать их для микрофльтрации. Для придания гидрофильности мембраны погружались в раствор «Пиранья» (3 объема конц. серной кислоты на 1 объем конц. перекиси водорода) на 10–60 мин. Предполагается, что в результате на поверхности возникают ОН-группы. Для подтверждения присутствия ОН-групп на поверхности мембран проводили их обработку (3-аминопропил)триэтоксисилоном (см. рисунок).



Методом НПВО подтверждено наличие аминогрупп, методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии – присутствие атомов кремния в обработанных образцах. Полученные результаты доказывают возникновение ОН-групп на поверхности мембран.

Для мембран, обработанных раствором «Пиранья», определены пористость, краевой угол смачивания и проницаемость по воде. Повышение гидрофильности подтверждено снижением краевого угла смачивания и увеличением проницаемости мембран по воде.

Таким образом показано, что обработка раствором «Пиранья» является простым способом повышения гидрофильности ПВДФ мембран, который в перспективе позволит осуществлять процесс микрофльтрации более эффективно.

**ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ВОДОЙ
ПОЛИДИАЛЛИЛДИМЕТИЛАММОНИЯ ХЛОРИДА***Кузнецова Е.Д., Адамова Л.В., Сафронов А.П.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Интерес к изучению полиэлектролитов в настоящее время возрастает. В последние годы появилось большое число работ, которые посвящены полиэлектролитам с отрицательной заряженной цепью. Существенно меньше исследованы полиэлектролиты с положительно заряженной цепью, в том числе полимерные соединения четвертичного аммония. К таким соединениям относится полидиаллилдиметиламмоний хлорид ПДАДМАХ. Высокогидрофильные четвертичные аммониевые группы ПДАДМАХ обеспечивают полимеру высокую растворимость в воде. Редкосшитые полимеры на основе ПДАДМАХ также обладают высокой водопоглощающей способностью и широко используются в медицине, фармакологии и косметологии.

Большой интерес представляет влияние химической сетки на взаимодействие с водой. В связи с этим целью работы является исследование термодинамических параметров взаимодействия линейного и сетчатого ПДАДМАХ с водой.

Синтез линейного ПДАДМАХ осуществляли методом радикальной полимеризации в водной среде при $T = 90$ °С. Использовали мономер – диаллилдиметиламмоний хлорид (ДАДМАХ). Инициатором полимеризации служил персульфат аммония. Молекулярная масса ПДАДМАХ, определенная вискозиметрическим методом, составила: $1,36 \cdot 10^4$ г/моль. Для получения сетчатого ПДАДМАХ использовали сшивающий агент метилendiакриламид (МДАА) в мольном соотношении 1:100 к мономеру. Образцы были высушены при 90 °С на воздухе, а затем при остаточном давлении 10^3 Па, при 25 °С. Полноту удаления воды контролировали гравиметрически.

Изучена равновесная изотермическая сорбция паров воды объемным методом с использованием автоматического сорбтометра ASAP 2020 фирмы Micromeritics. Рассчитаны разности химических потенциалов воды $\Delta\mu_1$, полимера $\Delta\mu_2$, средние удельные энергии Гиббса смешения полимеров с водой Δg . Измеряли энтальпию растворения линейного ПДАДМАХ и энтальпию набухания сетчатого полимера в воде при 25 °С с помощью микрокалориметра типа Кальве. Рассчитывали энтропийный вклад в энергию Гиббса $T\Delta s = \Delta h - \Delta g$.

Обнаружено, что изотерма сорбции для всех образцов имеет вид S-образной кривой, характерной для рыхлоупакованных стеклообразных полимеров. Установлено, что образование сетки уменьшает сорбционную способность по отношению к воде. Показано, что энергии Гиббса смешения ПДАДМАХ с водой отрицательны во всей изученной области составов. Энтальпия разбавления для сетчатого полимера имеет знакопеременный характер, а энтальпия смешения с водой линейного отрицательна.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 20-12-00031).

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНТАЛЬПИИ НАБУХАНИЯ АЛЬГИНАТА КАЛЬЦИЯ В ВОДЕ

Курилова Н.М., Сафронов А.П.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

С каждым годом увеличивается интерес к изучению различных биополимеров, которые широко применяются в медицине, биотехнологии, тканевой инженерии, пищевой промышленности и т. д. Одними из таких полимеров, получаемых из бурых водорослей, являются альгинаты. Альгинаты – это полисахариды, состоящие из 1,4-связанных остатков β -D-маннуроносовой кислоты и 1,4- α -L-гулууроносовой кислоты. Альгинаты образуют гель в присутствии солей двухвалентных металлов, из которых наиболее распространенными являются соли кальция.

Целью работы являлись синтез альгината кальция в воде и исследование энтальпии его набухания в воде.

Альгинат кальция в виде геля получали путем гелеобразования альгината натрия в присутствии ионов кальция. Для этого были приготовлены 5 % водный раствор альгината натрия из порошка альгината натрия производства фирмы SigmaAldrich и 0,1 М водный раствор хлорида кальция. Для получения гелей альгината кальция определенное количество раствора альгината натрия равномерно распределяли на чашке Петри, затем заливали раствором хлорида кальция. Приготовленный гель хранили сутки в растворе 0,1 М хлорида кальция, далее в дистиллированной воде, с ежедневной сменой среды, после чего сушили в виде тонкой пленки при 343 К для проведения калориметрических измерений.

Измерения энтальпии набухания геля альгината кальция в воде и энтальпии разбавления его заранее приготовленных водных растворов при 298 К проводили на микрокалориметре типа Тиана – Кальве марки ДАК-1-1. На основе полученных экспериментальных данных была построена концентрационная зависимость энтальпии набухания пленок альгината кальция в воде. Было обнаружено, что набухания альгината кальция в воде отрицательны для всех составов. Концентрационная зависимость имеет типичный вид для растворения и набухания полимеров в стеклообразном состоянии. Набухание высушенного геля альгината кальция, не содержащего воду, сопровождается большими экзотермическими тепловыми эффектами (-200 Дж/г). В то же время при набухании гидрогелей альгината кальция, содержащих некоторое количество воды, отрицательные значения энтальпии набухания резко уменьшаются по абсолютной величине. При этом энтальпия набухания гелей с концентрацией альгината кальция менее 60 % близка к нулю. Такой вид зависимости указывает на преобладание в системе вклада разрушения неравновесной структуры, а вклад, связанный с молекулярным взаимодействием звеньев с водой, отсутствует, что свидетельствует о том, что энтальпийный параметр Флори – Хаггинса близок к нулю.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 20-12-00031).

**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ
ПАРАМЕТРЫ АКТИВАЦИИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ РАСТВОРОВ
МЕТИЛГИДРОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

Лапина Ю.В., Русинова Е.В., Вишневков С.А.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Этерификация целлюлозы приводит к разрушению межмолекулярных водородных связей между целлюлозными цепями и придает способность эфирам целлюлозы растворяться в воде. Способность макромолекул метилгидроксиэтилцеллюлозы (МГЭЦ) увеличивать вязкость водных дисперсных систем обусловлена наличием в определенных положениях глюкопиранозного цикла метильных и гидроксиэтильных радикалов. Водные растворы МГЭЦ могут быть использованы для направленного изменения реологических свойств различных систем в технологических процессах. В этой связи представляют интерес исследования процессов деформирования систем МГЭЦ-вода в режиме сдвигового течения и в режиме вынужденных колебаний.

В качестве объектов исследования были выбраны водные растворы метилгидроксиэтилцеллюлозы 60000 R и 6000 R (Culminal). Изучение реологические свойств растворов проводили на ротационном реоскопе HAAKE MARS с рабочим узлом конус – плоскость ($C\ 60/1^\circ$) в диапазоне напряжений 0,1–200 Па и частот 0,1-100 Гц при температурах 298 -308 К. Измерения частотных зависимостей комплексной вязкости, модуля упругости и модуля потерь проводили при постоянных напряжениях: 10 Па для МГЭЦ (60 000) и 1 Па для МГЭЦ (6 000). В предварительных испытаниях было обнаружено, что данные значения амплитуды деформирования находятся в области линейного вязкоупругого поведения растворов МГЭЦ.

Обнаружено, что растворы МГЭЦ являются псевдопластичными жидкостями: с увеличением скорости сдвига или частоты деформирования вязкость растворов резко уменьшается и достигает постоянного значения. Показано, что растворы проявляют доминирующие упругие свойства: модуль упругости выше модуля потерь в изученном диапазоне температур и концентраций. Величины энтальпии активации процесса течения зависят как от температуры, так и от молекулярной массы полимера. Для образца МГЭЦ 6000 R зависимости начальной вязкости и динамических модулей от температуры выражены в большей степени, чем таковые для МГЭЦ 60000 R.

ПОЛУЧЕНИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ АМФИФИЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА*Лебедев О.А., Григорьева А.О., Зайцев С.Д.*

Национальный исследовательский

Нижегородский государственный университет
603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23

Псевдоживая радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи (RAFT-полимеризация) является одним из наиболее удобных способов контролируемой радикальной полимеризации, который показывает высокую эффективность в создании материалов с заданными свойствами. Среди преимуществ RAFT-полимеризации можно отметить толерантность используемых соединений к функциональным мономерам, широкие возможности в получении макромолекул сложной архитектуры и достаточно мягкие условия их синтеза.

Интерес к изучению фторированных полимеров обусловлен их способностью значительно улучшать свойства покрытий, используемых в современных изделиях. Фторсодержащие полимеры обладают высокой химической стойкостью, низкой поверхностной энергией, коэффициентом трения и показателем преломления. N-винилпирролидон (НВП) является стабильным, гидрофильным соединением, которое показывает хорошую биологическую совместимость. Опираясь на эти свойства, НВП отлично подходит для использования в качестве второго блока сополимеров. Данный тип сополимеров включает в себя положительные свойства как от фторполимеров, так и от полимеров N-винилпирролидона.

За счет наличия гидрофобных и гидрофильных звеньев можно ожидать, что полученные сополимеры будут проявлять амфифильность и улучшенную способность к самоорганизации.

Одним из основных применений таких сополимеров может стать создание покрытий с пониженной поверхностной энергией (гидрофобных) со скользкой поверхностью, препятствующей обрастанию. Фторсодержащие тонкие полимерные пленки являются перспективными материалами для изготовления биосенсоров, искусственных эндопротезов, митральных клапанов и других имплантантов, для которых недопустимо прилипание тромбообразующих компонентов.

Целью данной работы является исследование особенностей RAFT-сополимеризации N-винилпирролидона (НВП) с 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропилакрилатом (ГФИПА) и 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентакрилатом (ОФПА), а также изучение поверхностных свойств полученных сополимеров.

Был произведен синтез сополимеров в присутствии как низкомолекулярного, так и высокомолекулярного RAFT-агента на основе дибензилтретиокарбоната (БТК). Методом гель-проникающей хроматографии был установлен факт протекания сополимеризации в контролируемом режиме. Полученная кривая состава сополимеров свидетельствовала о тенденции к чередованию мономерных звеньев. Также было проанализировано влияние состава сополимеров и pH субфазы на вид изотерм поверхностного давления сополимеров.

ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК СЕЛЕНИДА ВИСМУТА ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

Лихачев М.Д.⁽¹⁾, Поздин А.В.⁽¹⁾, Марков В.Ф.^(1,2)

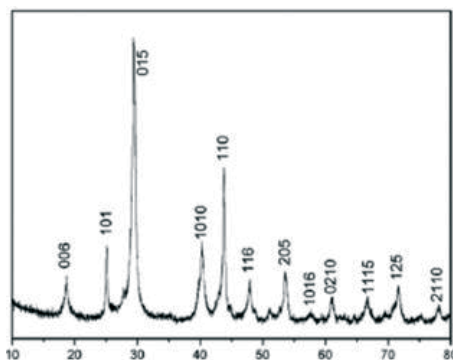
⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Уральский институт Государственной противопожарной службы МЧС России
620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 22

Узкополосный Bi_2Se_3 ($E_g \sim 0,3$ эВ) считается одним из важнейших компонентов в солнечной энергетике, в оптических и фоточувствительных устройствах, в термоэлектрических охлаждающих устройствах и в инфракрасной спектроскопии. Соединение имеет ромбоэдрическую фазу, такая же кристаллическая структура наблюдается и у других соединений V–VI групп, таких как Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 , с соответствующими ширинами запрещенных зон 0,11 и 0,14 эВ соответственно. Поэтому данная работа направлена на изучение структуры полученных пленок.

Тонкие пленки Bi_2Se_3 были синтезированы химическим осаждением из водных растворов нитрата висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, триэтанолamina $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$, селеносульфата натрия $\text{Na}_2\text{Se}_5\text{O}_3$, гидроксида аммония NH_4OH . Все пленки наносились на предварительно обезжиренные ситалловые подложки в жидкостном термостате ТС-ТБ-10 в течение 90 мин. при температуре 323 К.

Рентгеноструктурный анализ тонких пленок Bi_2Se_3 показал, что пленки являются поликристаллическими с преимущественной ориентацией кристаллитов (015) в направлении нормали к поверхности. Для них характерна ромбоэдрическая фаза (пространственная группа R-3 2/m) с постоянной кристаллической решетки Bi_2Se_3 , равной $0,41301 \pm 0,00003$ нм (см. рисунок).



Рентгенограмма пленки Bi_2Se_3 , полученной гидрохимическим осаждением при температуре 323 К в течение 90 мин.

МОДИФИКАЦИЯ ХИТОЗАНА С ЦЕЛЬЮ УЛУЧШЕНИЯ ЕГО ФОКУЛИРУЮЩИХ СВОЙСТВ

Мороз А.Д., Дрябина С.С., Ваниев М.А., Новаков И.А.

Волгоградский государственный технический университет
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, д. 28

Хитозан – второй по распространенности природный полисахарид после целлюлозы и практически единственный природный поликатион. Его уникальные свойства – биоразлагаемость, биосовместимость, нетоксичность, полная безопасность для окружающей среды, а также высокая сорбционная емкость – определяют области применения хитозана в различных областях, в том числе, сельском хозяйстве и процессах водоочистки. Однако применение хитозана несколько ограничено в связи с малой растворимостью его высокомолекулярных форм в воде. А, например, при использовании хитозана в качестве флокулянта его молекулярная масса и растворимость в воде являются наиболее значимыми факторами. Наличие меж- и внутримолекулярных водородных связей препятствует растворению хитозана в воде. Хитозан растворим только в разбавленных растворах кислот. Введение в хитозан полимерных цепей с высоким зарядом позволит преодолеть такое межмолекулярное притяжение, и, кроме того, если вводимые цепи достаточно большие, увеличит гибкость всей полимерной молекулы. В результате такой модификации хитозана становится возможным направленное регулирование устойчивости дисперсных систем.

Нами была проведена химическая модификация хитозана посредством графт-сополимеризации, которая позволяет синтезировать производные с введением новых функциональных групп и заместителей посредством прививки различных боковых цепей. При этом важным условием нашего исследования являлось сохранение молекулярной массы самого хитозана. Синтез сополимеров хитозана проводили методом контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома ATRP. В качестве сомономера использовали триметилметакрилоилоксиэтиламмоний метилсульфат. Необходимо отметить, что и хитозан, и сомономер обладают хорошей флокулирующей способностью, поэтому можно ожидать появление синергетических свойств для полученного сополимера. Изучение флокулирующей активности сополимера хитозана в условиях модельной каолиновой дисперсии показало улучшение свойств по сравнению с немодифицированным хитозаном. Вероятно, дополнительный положительный заряд обеспечивает эффективный нейтрализационный механизм флокуляции на отрицательно заряженных частицах загрязнений, а сохранение высокой молекулярной массы хитозана позволяет дополнительно реализовать мостикообразование.

Работа выполнена при финансировании Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (шифр проекта FZUS-2021-0013).

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФЕНОПЛАСТОВЫХ КОМПОЗИТОВ ПРИ ТЕРМОПРЕССОВАНИИ

Набойщикова Н.А., Агеева Т.А.

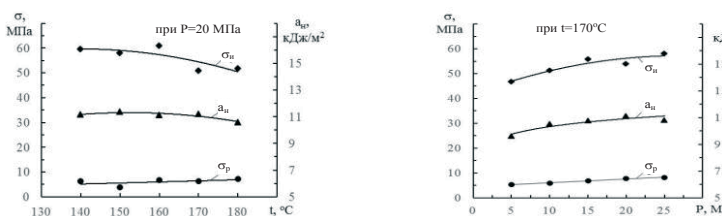
Ивановский государственный химико-технологический университет
153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7

На формирование физико-механических свойств композитов на основе твердых фенолоформальдегидных смол и органических дисперсных волокнистых наполнителей помимо их свойств и степени наполнения оказывают влияние параметры термомеханического воздействия при полимеризационном отверждении изделия. Технология получения прессматериала для термопрессования композита основывается на технологических операциях по подготовке исходных материалов (сушка, измельчение) и предварительной полимеризации их смеси с последующим измельчением. Состав исследуемого фенопластового композита приведен в таблице.

Состав композита, % масс.

Наполнитель	Смола СФ342	MgO	Каолин	Стеарат кальция	Пигмент
50	41	0,9	4,4	1,2	2,5

Закономерности изменения механических свойств (пределов прочности при растяжении σ_p , и изгибе $\sigma_{из}$, ударной вязкости a_u) фенопластового композита в зависимости от температуры и удельного давления термопрессования при заданной выдержке (на 1 мм толщины изделия/минуту) приведены на рисунке.



Закономерности прочностных свойств фенопластового композита от температуры и давления термопрессования

Исследования механических свойств композитов показали, что наиболее рациональными параметрами термоформования на гидропрессах являются температура 170 °С и удельное давление 20 МПа, при которых имеем пределы прочности при растяжении 7,5 МПа и изгибе 56 МПа, ударную вязкость 11 кДж/м² при средней степени поглощения по влаге 0,7 % и минеральному маслу 0,2 %. Полученные данные показывают возможность использования данного состава композита и технологии его изготовления для производства технических изделий машиностроительного назначения.

**СИНТЕЗ СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ МАТРИЦЫ СШИТОГО
ПОЛИАКРИЛАМИДА И БИОПОЛИМЕРА АЛЬГИНАТА НАТРИЯ***Никитина М.М., Терзиян Т.В., Лакиза Н.В.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В последние годы по мере углубления исследований гидрогелей существенно стали расширяться области их применения. Представляя собой трехмерную полимерную сетку, гидрогели способны значительно расширяться в воде с сохранением первоначальной структуры и свойств. Подобные материалы успешно могут быть использованы в качестве адсорбентов для очистки сточных вод от тяжелых металлов, красителей и т. д. Неудовлетворительные механические свойства гидрогелей могут быть значительно улучшены путем добавления небольших количеств аэросила, за счет сочетания его высокой удельной площади поверхности и сильного межфазного взаимодействия с молекулярными цепями полимера. Добавление альгината натрия, легко образующего сшитые гелевые матрицы в присутствии ионов кальция, способствует получению сорбционного материала для выделения, разделения и концентрирования ионов тяжелых металлов.

Целью работы является получение сорбционных материалов на основе полу-взаимопроникающих сеток сшитого полиакриламида и альгината натрия для выделения ионов поливалентных металлов из водных растворов.

Сорбенты получали методом радикальной полимеризации в водном $2,7$ моль/см³ растворе акриламида (АА) в присутствии сшивающего агента метиленадиакриламида (МДАА), взятого в мольном соотношении 1 : 200 по отношению к мономеру. В реакционную смесь вводили альгинат натрия и структурообразующий нанодисперсный наполнитель аэросил. Инициатором служил 1%-ный раствор пероксодисульфата аммония при концентрации в реакционной смеси $4 \cdot 10^{-6}$ моль/см³.

На первом этапе получения гранулированного сорбционного материала проводили смешение АА, МДАА, альгината натрия и аэросила. Полученную смесь при помощи шприца капали в раствор хлорида кальция. После окончания сшивки биополимера ионами кальция проводили полимеризацию АА, выдерживая гранулы в сушильном шкафу при 70 °С в течение 50 мин. Синтезированные образцы промывали дистиллированной водой в течение двух недель с ежедневной сменой воды. Затем равномерно набухшие прозрачные сферические частицы высушивали при 30 °С. Полученный сорбент представляет собой сферические зерна белого цвета диаметром ~1 мм.

В статических условиях методом ограниченного объема была исследована сорбционная способность синтезированного материала по отношению к ионам поливалентных металлов.

ЭНТАЛЬПИИ НАБУХАНИЯ В ВОДЕ ГИДРОГЕЛЕЙ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛАМИДА И ГИДРОКСИЭТИЛ(МЕТ)АКРИЛАТА

Нохрин К.А., Сафронов А.П.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Гидрогели на основе полиакриламида (ПАА) представляют большой интерес для практического использования в различных областях. В связи с тем, что ПАА является нетоксичным и недорогим полимером, его часто используют в медицине и биоинженерии. Данные гидрогели применяют для изготовления контактных линз и в пластической хирургии (например, в качестве подкожного наполнителя). Они исследуются в качестве матрицы для выращивания клеток и являются многообещающими в области перевязок для ран. Основными недостатками гидрогелей ПАА являются их довольно слабые механические характеристики, такие как хрупкость, и не лучшая биологическая совместимость. Предполагается, что использование гидрогелей, в состав которых входят ПАА и полимер, обладающей лучшей биологической совместимостью, позволит получить лучшие механические и биологические свойства. В качестве сополимеров для получения гидрогелей, в частности, используют полигидроксиэтилметакрилат (ПГЭМА) и полигидроксиэтилакрилат (ПГЭА).

Целью работы было исследование энтальпии взаимодействия с водой гидрогелей сополимеров ПАА с ПГЭМА и ПАА с ПГЭА во всем диапазоне мольных соотношений мономеров в составе сетки сополимерного гидрогеля.

Гидрогели получали методом радикальной полимеризацией в водном растворе. В качестве смеси мономеров использовали акриламид (АА) и 2-гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА) в первом варианте и 2-гидроксиэтилакрилатом (ГЭА) во втором варианте. Были получены мономерные смеси с мольным соотношением компонентов от 0 до 100 %. Концентрация мономерной смеси составляла 1,6 М. В качестве сшивающего агента использовали метилendiакриламид (МДАА). Мольное соотношение сшивающего агента и смеси мономеров составляло 1 : 100. Инициатором реакции полимеризации служил персульфат аммония (ПСА). Синтез проводили при комнатной температуре с использованием катализатора N,N,N',N'-тетраметил-1,2-этилендиамина (ТЕМЕД).

Было обнаружено, что набухание индивидуальных полимеров: ПАА, ПГЭМА, ПГЭА и сополимеров носит сильно экзотермический характер. Отрицательные значения энтальпии набухания возрастают в ряду ПГЭА – ПГЭМА – ПАА. В системе ПГЭА – вода энтальпия набухания обусловлена исключительно молекулярными взаимодействиями между полимером и водой. В то же время большие отрицательные значения энтальпии набухания в системах «ПАА – вода» и «ПГЭМА – вода» обусловлены в основном неравновесным вкладом релаксации стеклообразной структуры сухих полимеров при их пластификации водой.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 20-12-00031).

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПОЗИТНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ С НАНОЧАСТИЦАМИ TiO₂ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА КАЛЬЦИЯ И ПОЛИАКРИЛАМИДА

Павлова И.А., Мансуров Р.Р., Сафронов А.П.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

На сегодняшний день гидрогели альгината кальция с наночастицами TiO₂ являются перспективными материалами для очистки воды методом фотокатализа.

Целью данной работы являлось изучение функциональных и фотокаталитических свойств композитных гидрогелей на основе альгината кальция (Alg-Ca) с наночастицами TiO₂, а также гелей на основе взаимопроникающих сеток альгината кальция с полиакриламидом (ПАА).

Гели Alg-Ca синтезировались посредством химической сшивки альгината натрия (Alg-Na) в водном растворе в присутствие ионов Ca²⁺. Раствор Alg-Na с равномерно распределенными наночастицами TiO₂ капали через шприц в 4 мас. % водный раствор CaCl₂, при этом наблюдали немедленное образование гидрогеля. Взаимопроникающие сетки Alg-Ca с ПАА синтезировались посредством химической сшивки Alg-Na с одновременной радикальной полимеризацией и сшиванием полимерных цепей ПАА при добавлении ТЕМЕДА и 0,5 мас. % ПСА к раствору CaCl.

Равновесную степень набухания в воде определяли гравиметрическим методом. Модуль упругости определяли методом нагружений в водной среде стандартными разновесами. Фотокаталитическую активность (ФА) оценивали по обесцвечиванию органических красителей метилового оранжевого (МО) и метиленового синего (МС) в водной среде под воздействием УФ-облучения.

Было установлено, что равновесная степень набухания альгинатных гидрогелей и взаимопроникающих сеток Alg-Ca с ПАА, с увеличением концентрации Alg-Ca, уменьшается. Наличие наночастиц TiO₂ также понижает степень набухания и дополнительно упрочняет структуру гидрогеля посредством армирования полимерной сетки. В связи с чем для ненаполненных гидрогелей модуль упругости ниже, чем для систем с наночастицами TiO₂. Гидрогели на основе взаимопроникающих сеток Alg-Ca с ПАА проявляли аналогичные зависимости.

Изучение ФА альгинатных гидрогелей показало, что длительное УФ-облучение приводит к деградации полимерной матрицы, вплоть до полного разрушения геля. Взаимопроникающие сетки Alg-Ca с ПАА не показали видимого разрушения при облучении. Тем не менее, значения фотокаталитической активности (ФА) композитных гидрогелей с частицами TiO₂ на основе гидрогелей, содержащих альгинат кальция, ниже, чем для гидрогелей полиакриламида, что подтверждают рассчитанные значения констант скорости фотокаталитического разложения (k) красителей.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-60015.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КОЛЛАГЕНА ПРИ ФЕРМЕНТАТИВНОМ ГИДРОЛИЗЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗНЫХ ФЕРМЕНТОВ

Пегеев Н.Л., Часова В.О., Валетова Н.Б.

Национальный исследовательский

Нижегородский государственный университет
603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23

В настоящее время существует высокая потребность в продуктах тканевой инженерии, основной задачей которой является создание клеточных матриц (скаффолдов) для образования сложных клеточных композиций, подобных ткани или органу, для дальнейшей трансплантации их пациенту взамен поврежденных или утраченных. Скаффолды получают из природных и синтетических полимеров, таких как коллаген и др., с применением протеолитических ферментов.

Целью данного исследования является сравнение молекулярно-массовых характеристик рыбного коллагена (РК) в процессе гидролиза в присутствии ферментов панкреатина и трипсина.

В данной работе использовали ферменты: панкреатин и трипсин. При проведении ферментативного гидролиза использовали 1%-ный раствор РК [1]. К раствору высокомолекулярного РК добавляли 1М NaOH для достижения нейтральной среды и доводили дистиллированной водой до определенного объема. Гидролиз в присутствии ферментов проводили при фермент-субстратном соотношении коллаген: фермент = 10:1, добавляя к полученной смеси фермент. Из реакционной среды брали пробы (1 мл) через определенные промежутки времени после добавления фермента. Для прерывания гидролиза в пробы приливали 4%-ный раствор AcOH. Молекулярно-массовые характеристики проб гидролизата РК определяли методом ГПХ.

Таким образом, проведен ферментативный гидролиз рыбного коллагена в условиях, близких к таковым при формировании скаффолдов, разными ферментами – панкреатином, трипсином. Анализ молекулярно-массовых характеристик гидролизатов коллагена методом гель-проникающей хроматографии в течение трех суток процесса показал, что разрушение белка происходит с образованием двух низкомолекулярных фракций, т.е. высокая эффективность панкреатина и трипсина приводит к тому, что в растворе сразу после первой минуты отсутствует высокомолекулярная фракция. Однако заметно небольшое различие в характеристиках продуктов гидролиза и их соотношении, что обусловлено природой каталитических центров ферментов. Полученные данные представляют интерес для разработки матриц на основе коллагена в присутствии ферментов разной природы.

1. Пат. № 2567171 Рос. Федерация. Способ получения укусной дисперсии высокомолекулярного рыбного коллагена : заявл. 06.10.2014 : опубл. 10.11.2015 / Л.Л. Семенычева и др.; заявитель и патентообладатель ООО «Системы качества жизни». 11 с.

**ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ЧАСТИЦ АМИНОГРАФЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО
ОЛИГО- И ПОЛИ(ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТОЙ)**

*Соломаха О.А.⁽¹⁾, Степанова М.А.⁽¹⁾, Гофман И.В.⁽¹⁾, Рабчинский М.К.⁽²⁾,
Рыжков С.А.⁽²⁾, Антонов Г.А.⁽²⁾, Червякова П.Д.⁽²⁾, Коржикова-Влах Е.Г.⁽¹⁾*

⁽¹⁾ Институт высокомолекулярных соединений РАН

199004, г. Санкт-Петербург, В. О. Большой пр., д. 31

⁽²⁾ Физико-технический институт РАН

194021, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 26

Разработка костных трансплантатов для имплантации в область дефекта кости, способствующих быстрому заживлению, представляет собой сложную клиническую проблему. Наибольший интерес для тканевой инженерии представляют биоразлагаемые полимеры, но все они имеют недостатки, которые можно устранить путем добавления обеспечивающих требуемые свойства наполнителей.

Данная работа посвящена получению частиц аминографена (АГ), модифицированного олигомерами глутаминовой кислоты (АГ-ОГлу) или поли(глутаминовой кислотой) (АГ-ПГлу), которые могут быть использованы в качестве добавки к материалу для устранения его недостатков. Выбор в пользу АГ был сделан, исходя из его высокой механической прочности, а ОГлу и ПГлу – из-за их способности к формированию кальцийсодержащих образований. Модификация частиц АГ осуществлялась с использованием 2 различных подходов: 1) графтирования олиго- или поли(бензилглутамата) от поверхности АГ путем полимеризации соответствующего N-карбоксиянгидрида с использованием аминогрупп графена как инициатора полимеризации с раскрытием цикла с последующим удалением бензильной защиты; 2) графтирования цепей поли(глутаминовой кислоты) (ПГлу, $M_w = 2100$) на поверхности АГ за счет активации -COOH групп ПГлу с последующей реакцией активированных сложных эфиров с аминогруппами графена. При графтировании от поверхности АГ время полимеризации составляло 48 ч и по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии длина цепей ОГлу составляла 4–8 мономерных звеньев, что может быть недостаточным для эффективного связывания Ca^{2+} , в результате чего для получения более длинных цепей ОГлу время реакции было увеличено до 72 ч. ИК-спектры продемонстрировали наличие амидной связи в АГ-ОГлу и АГ-ПГлу. Термогравиметрический анализ показал отличие температур деструкции модифицированных и исходного АГ, что также подтверждает проведение ковалентной модификации и изменение структуры АГ. Методом электрофоретического рассеяния света было определено, что для полученных частиц характерно отрицательное значение ζ -потенциала, свидетельствующее о формировании на поверхности АГ карбоксильных групп, и его уменьшение в ряду АГ > АГ-ОГлу (48 ч) > АГ-ОГлу (72 ч) > АГ-ПГлу, соответственно наибольшее количество -COOH групп получено для АГ-ПГлу. Изготовленный композит на основе поликапролактона и АГ-ПГлу продемонстрировал улучшение минерализации полученного материала.

**ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКИСЛЕННОГО ГРАФЕНА
ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ОСТЕОКОНДУКТИВНЫХ СВОЙСТВ
ОСТЕОЗАМЕЩАЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ**

*Степанова М.А.⁽¹⁾, Соломаха О.А.⁽¹⁾, Гофман И.В.⁽¹⁾, Рабчинский М.К.⁽²⁾,
Рыжков С.А.⁽²⁾, Антонов Г.А.⁽²⁾, Червякова П.Д.⁽²⁾, Коржикова-Влах Е.Г.⁽¹⁾*

⁽¹⁾ Институт высокомолекулярных соединений РАН

199004, г. Санкт-Петербург, В. О. Большой пр., д. 31

⁽²⁾ Физико-технический институт РАН

194021, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 26

В настоящее время разработка биосовместимых материалов для изготовления на их основе биоразлагаемых и биофункциональных тканеинженерных изделий для восстановления костных дефектов представляет актуальную задачу. Одними из самых перспективных материалов для регенеративной медицины являются биodeградируемые полилактиды и полилактоны, которые, однако, характеризуются таким ключевым недостатком, как низкая адгезия клеток. Использование различных наполнителей позволяет решить эту проблему, а также придать получаемым композитам другие биофункциональные свойства, способствующие их лучшей интеграции в костную ткань и ускорению процесса регенерации.

Таким образом, цель данной работы заключалась в разработке путей химической модификации способного к клеточной адгезии, характеризующегося хорошими механическими свойствами и низкой цитотоксичностью окисленного графена (ОГ) биосовместимым полианионом – поли(глутаминовой кислотой) (ПГлу), способной связывать ионы кальция, улучшая тем самым минерализацию в зоне имплантации. Использование такого наполнителя позволит поддерживать жизнеспособность остеобразующих клеток и формирование новой костной ткани, т. е. придать остеокондуктивные свойства целевому композиту.

Модификация ОГ проводилась различными способами: путем графтирования от поверхности N-карбоксиангидрида γ -бензил-L-глутаминовой кислоты и удалением после проведения полимеризации защитных бензильных групп или путем иммобилизации предварительно синтезированной ПГлу. Ковалентное присоединение ПГлу к ОГ в обоих случаях осуществлялось по NH_2 -группам модифицированного различными диаминными линкерами (этилендиамином или лизином) ОГ. Полученные частицы были исследованы с помощью ИК-спектроскопии, динамического и электрофоретического рассеяния света, термогравиметрического анализа. Во всех случаях было подтверждено проведение модификации и наличие достаточно высоких индексов термостойкости, позволяющих использовать данные частицы для получения ряда полиэфирных композитов с помощью 3D-печати, однако наиболее перспективным наполнителем благодаря наименьшим значениям размера частиц и дзета-потенциала, свидетельствующего о большем количестве сформированных карбоксильных групп на поверхности ОГ, представляется ОГ, модифицированный предварительно синтезированной ПГлу с использованием в качестве линкера лизина.

**МЕЖФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНКАХ,
СОДЕРЖАЩИХ ПОРОШКИ Al_2O_3 РАЗЛИЧНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ**

Цветкова М.М., Терзиян Т.В.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В настоящее время повышенный научный интерес вызывают композиционные материалы, в частности полимерные композитные пленки. Основу пленки представляет полимерная матрица, в которой распределены частицы дисперсного вещества. В полимерном композите важную роль играет межфазная поверхность, величина которой зависит от дисперсности порошка. В качестве дисперсных порошков могут быть использованы различные неорганические материалы, в частности оксид алюминия. Этот порошок улучшает износостойкость, ударную вязкость, прочность на изгиб композита, а также изменяет его изоляционные и барьерные свойства.

Целью данной работы было изучение термодинамики адгезионного взаимодействия в композиционных полимерных пленках на основе порошков Al_2O_3 различной дисперсности и синтетического изопренового каучука (СКИ-3). В качестве дисперсного вещества были использованы нанодисперсные порошки оксида алюминия Al_2O_3 ($S_{уд}=77 \text{ м}^2/\text{г}$), Al_2O_3 ($S_{уд}=50 \text{ м}^2/\text{г}$) Al_2O_3 ($S_{уд}=21 \text{ м}^2/\text{г}$), полученные в лаборатории импульсных процессов Института электрофизики УрО РАН методом электрического взрыва проволоки алюминия в окислительной среде. Оксид алюминия Al_2O_3 ($S_{уд}=8 \text{ м}^2/\text{г}$) был получен плазмохимическим методом.

Для получения композиционных пленок использовался метод полива из раствора. Сначала суспензии порошков в толуоле подвергали ультразвуковой обработке (УЗО) на дезинтеграторе «Cole Palmer CPX 750» в течение 20 мин. Затем к суспензии добавляли 5 %-ый раствор СКИ в рассчитанном количестве, после полученную смесь вновь подвергали УЗО в течение 40 мин. Полученные суспензии выливали на кольцо с тефлоновой подложкой и оставляли на 12–24 ч для испарения растворителя. После полученные пленки сушили при повышенной температуре $60 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин.

Были получены калориметрические данные методом изотермической микрокалориметрии с использованием микрокалориметра типа Тиана – Кальве (ДАК 1-1). Композитные пленки помещались в ампулы, которые впоследствии помещали в камеры калориметра с толуолом. Затем при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ производили смешение содержимого ампулы и камеры, которое сопровождалось тепловым эффектом. Растворение полимера в толуоле сопровождается эндотермическим эффектом, смачивание поверхности порошка оксида алюминия – экзотермическим эффектом. Были получены концентрационные зависимости теплоты растворения от состава пленки, которые использовались для расчета энтальпии адгезии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 20-12-00031).

**АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ЧАСТИЦ ОКСИДА МЕДИ (I),
СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОМ
НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**

Шарафанов Е.С., Кропачева О.И.

Челябинский государственный университет
454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129

Последние годы актуальной задачей остается получение неорганических частиц, характеризующихся однородностью по размерам и структуре. Для получения таких частиц возможно использование мицелл из блок-сополимеров. Растворяясь в селективных растворителях, макромолекулы способны агрегироваться с образованием мицеллоподобных структур, которые используются как нанореакторы для получения продуктов восстановления ионов металлов.

Целью данной работы было получение частиц оксида меди (I) путем восстановления сульфата меди (II) в мицеллах, образованных блок-сополимером (блокСПЛ) на основе полиакриловой кислоты (ПАК) и винилацетата (ВА), в водно-органической среде и оценка их агрегативной устойчивости.

Блок ПАК получали по механизму псевдоживой радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи (ОПЦ) с последующим использованием полимерного ОПЦ-агента в качестве инициатора радикальной полимеризации винилацетата.

Частицы оксида меди (I) получали путем восстановления сульфата меди (II), содержащегося в мицеллах, стабилизированных блокСПЛ, гидразин гидратом в водно-ацетоновой (3 : 1) смеси. Водно-ацетоновая среда была выбрана как обеспечивающая получение наиболее однородных мицелл блокСПЛ со средним диаметром 300 нм, причем процесс самоорганизации макромолекул происходит в течение некоторого времени (не менее 2–3 сут.).

Подобным образом происходит формирование мицелл, содержащих частицы оксида меди (I). Так, в первые минуты после восстановления отмечено наличие как частиц диаметром 400 нм, так и более крупных кластеров размером более 1 мкм. Однако через 3 сут. после установления равновесия в исследуемой системе при pH 5 обнаруживаются однородные по размерам частицы со средним диаметром 600 нм.

Установлено также влияние кислотности среды на агрегативную устойчивость частиц оксида меди (I), стабилизированных блокСПЛ, которая растет с увеличением кислотности среды. Если в нейтральной среде стабильность таких частиц сохранялась в течение 2 сут., в слабокислой (pH 5,0) – 3 сут., в более кислой среде (pH 2,0) она составила более 30 сут. Данный эффект может объясняться изменением конформационного состояния блока ПАК и его влияния на структуру образующихся мицелл.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗОК

Хименко Л.Л., Бобова А.И.

Пермский национальный исследовательский политехнический университет
614990, г. Пермь, Комсомольский пр., д. 29

Пластичные смазки являются одним из важных и незаменимых видов смазочных материалов. В настоящее время актуальной задачей является улучшение свойств пластичных смазок, для этого в них добавляют загущающие присадки, придающие смазкам ряд необходимых качеств – рабочий температурный диапазон и хорошие смазочные свойства.

В работе исследованы пластичные смазки на основе алюминиевой пудры и синтетического масла ОМТИ, с добавлением фторопласта ($(C_2F_4)_n$), мела ($CaCO_3$) и аэросила (SiO_2), которые являются загущающими присадками. Три емкости, в которые добавили по 57 г основы и в два захода (по 1,5 и 1,2 г) стабилизатора, тщательно перемешивали около 5 мин. После девяти дней наблюдения за данными смазками было установлено, что образец с аэросилом отличается густотой и равномерно распределенными твердыми компонентами в жидкой фазе (рис. 1), с фторопластом – пористостью, но при этом он является более жидким, чем образец с SiO_2 (рис. 2), с мелом – расслоением и жидкой структурой (рис. 3).

Полученные результаты с аэросилом были направлены на лабораторные исследования для определения физико-химических показателей. Температура плавления образцов установлена методом дифференциально-термического анализа и составляет 53–56 °С. Испытания по определению температуры самовоспламенения выполнялись на образцах с навеской 0,15 г, и при достижении 500 °С в образцах происходило тление с дымообразованием.

Таким образом, аэросил можно использовать для обеспечения высокой вязкости суспензии. Введение диоксида кремния препятствует расслоению, стабилизируя таким образом систему.



Рис. 1. Образец с аэросилом



Рис. 2. Образец с фторопластом

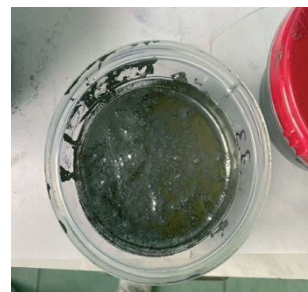


Рис. 3. Образец с мелом

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА СТРУКТУРУ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ГИДРОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ*Щербаков Н.Е., Кузнецова Е.Д., Галяс А.Г., Вшивков С.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Теория взаимодействия диамагнитных макромолекул с магнитным полем находится в стадии развития. Для жидкокристаллических растворов эфиров целлюлозы в различных растворителях было обнаружено повышение температуры фазовых ЖК переходов, расширение температурно-концентрационной области существования анизотропных фаз, изменение типа жидких кристаллов при наложении магнитного поля, а также увеличение вязкости растворов и размера рассеивающих свет частиц. В связи с этим представляет интерес исследование влияния магнитного поля на структуру и физико-химические свойства получающихся из растворов полимерных пленок и полимерных нанокомпозитов.

Для получения пленок использовали 7 % раствор гидроксиэтилцеллюлозы (ГЭЦ) в 20 % водно-этанольной смеси, очищенной фильтрованием через стеклянный фильтр с размерами пор 40–100 мкм. Для стабилизации ГЭЦ использовали бензойную кислоту в соотношении 0,4 масс. ч. на 100 масс. ч. полимера. Пленки получали методом полива растворов на подложку с последующей сушкой при комнатной температуре и атмосферном давлении как в магнитном поле, так и в его отсутствие. Для генерации магнитного поля использовали постоянные магниты с параллельным и перпендикулярным направлением силовых линий магнитного поля относительно подложки с напряженностью поля 3,6 кЭ и 3,7 кЭ соответственно. Окончательная сушка пленок до постоянной массы проводилась при комнатной температуре в вакуумном шкафу при остаточном давлении 100–130 мм рт. ст.

Изучение равновесной изотермической сорбции паров воды объемным методом проводили с использованием автоматического анализатора ASAP 2020. Пленки помещали в пробирку с заранее прокалброванным объемом. Перед проведением измерений пленки в пробирке дегазировали в вакууме при комнатной температуре. Затем измеряли незанятый объема пробирки. Для этого в систему подавали газообразный азот и измеряли его равновесное давление при комнатной температуре и температуре его кипения ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$). По значениям давления при разных температурах автоматически рассчитывается незанятый объем пробирки. После откачивания азота приступали к измерению сорбции паров воды образцом. Этот этап происходил автоматически и управлялся программой прибора.

Исследовано влияние магнитного поля на структуру и сорбционные свойства пленок ГЭЦ.

ВЛИЯНИЕ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ МОДИФИКАТОРОВ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕОТВЕРЖДЕННЫХ ЭПОКСИДНЫХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ ДИСПЕРСНЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ*Безруков Н.П., Антонов С.В., Костюк А.В., Смирнова Н.М., Левин И.С.*

Институт нефтехимического синтеза РАН

119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 29

Эпоксидные связующие относятся к самым распространенным матрицам для композитов. Главным их недостатком являются невысокая трещиностойкость и плохие ударные характеристики. В отличие от активных разбавителей и эластомеров, термопласты и высокодисперсные наполнители позволяют улучшить свойства эпоксидных систем без ухудшения эксплуатационных показателей, особенно теплостойкости отвержденного образца. Замедлению процессов седиментации и агрегирования при использовании наполнителей может способствовать растворение термопластов. Таким образом, исследование комбинированной модификации эпоксидных связующих двумя модификаторами – термопластом и дисперсным наполнителем – представляет важный интерес.

Модификаторами связующего на основе эпоксидного олигомера DER-330 выступали поливинилбутираль (ПВБ) и органомодифицированный монтмориллонит Cloisite 30В. В качестве отвердителя был взят изометилтетрагидрофталевый ангидрид. Реологические свойства неотвержденных систем исследовались на ротационном реометре DHR-2 (TA Instruments) с использованием узла конус – плоскость. Дифрактограммы отвержденных образцов были получены на рентгеновском дифрактометре Rigaku Rotaflex RU-200.

Предварительно была произведена оценка нескольких методов введения наполнителя в связующее: 1) механическое перемешивание на магнитной мешалке; 2) механическое смешение с последующей высокотемпературной обработкой в термошкафу; 3) механическое перемешивание с последующей ультразвуковой обработкой. Высокотемпературная обработка смеси олигомера с глиной при 200 °С приводит к резкому росту вязкости в области низких значений напряжения сдвига, что может свидетельствовать об увеличении количества частиц в системе и их равномерном распределении в связующем, а также о структурообразовании в смесях. Для таких отвержденных систем наблюдается снижение интенсивности пиков наполнителя на рентгеновских дифрактограммах, что может говорить об интеркаляции и эксфолиации частиц глины.

Эпоксидные системы, модифицированные ПВБ, приобретают предел текучести даже в отсутствие дисперсного наполнителя. Дополнительное введение глины приводит к постепенному росту вязкости и, довольно неожиданно, исчезновению предела текучести. Наличие ПВБ в системе приводит к уширению наблюдаемых пиков глины на дифрактограмме, что дополнительно говорит об изменении ее структуры. Для системы, содержащей ПВБ и 2,5 масс. % монтмориллонита, характерно отсутствие базального рефлекса глины на дифрактограмме вследствие лучшего распределения частиц глины или их эксфолиации.

**ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ АДГЕЗИВЫ
НА ОСНОВЕ СИСТЕМ «МЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА – ВОДА»
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДОБАВОК РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ**

Безруков Н.П., Смирнова Н.М., Костюк А.В., Антонов С.В.

Институт нефтехимического синтеза РАН

119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 29

Клеевые материалы (адгезивы) находят широкое применение в различных областях промышленности. Одной из разновидностей клеев являются стимул-чувствительные клеи, способные изменять свои свойства (в том числе адгезионные и механические) под воздействием внешних факторов. Реагирующие на стимулы гидрогелевые системы привлекательны для разработки переключаемых адгезивов. Они также известны как «умные» гидрогели, сетка связей которых может регулироваться химическими (ионы, рН, белки) или физическими (температура, свет, электрические или магнитные поля) сигналами. Подходящими гелями для подобных целей могут выступать водные системы на основе метилцеллюлозы, претерпевающие золь-гель переход в зависимости от температуры. Таким образом, в настоящей работе рассматривалось гелеобразование в водных растворах метилцеллюлозы с включением добавок различной природы.

Водные растворы метилцеллюлозы Methocel A4M готовились с добавками различной природы (роданид калия, сахароза, полиэтиленгликоль ПЭГ-400, этиловый спирт, глицерин, сульфат аммония, сульфат натрия и щавелевокислый сульфат натрия), влияющими на температуру гелеобразования. Реологические свойства и механические характеристики (модуль упругости) полученных гелей исследовались на ротационном вискозиметре Rheotest RV 2.1 с использованием узла цилиндр – цилиндр. Адгезионные свойства систем до и после гелеобразования определяли методом зондирования липкости на приборе TA.XT plus (Stable Microsystems, США). Температуру гелеобразования определяли по характерному излому температурной зависимости вязкости.

Сульфат натрия и хлорид натрия по сравнению с другими используемыми в работе добавками показали большую эффективность в снижении температуры гелеобразования водных систем на основе Methocel A4M. Температурные зависимости вязкости рассмотренных систем имеют минимум, соответствующий точке начала гелеобразования. В данной точке резко утрачивается липкость систем, что связано с формированием сетки связей гидрогелей, придающей им упругость.

Таким образом, в настоящей работе удалось установить взаимосвязь между реологическими и адгезионными свойствами. Это открывает новые возможности для создания термочувствительных адгезивов, материалов для 3D-печати гидрогелей и скаффолдов при создании бигелей.

**SIZE-CONTROLLED PREPARATION OF GOLD NANOPARTICLES
BY USING GUANOSINE MONOPHOSPHATE***Ivanova N.K., Sergeyev V.G.*

Moscow State University

119991, Leninskie Gory 1, Moscow, Russia

Gold nanoparticles in the 1–10 nm size range unique optical, electronic, magnetic, and catalytic properties. AuNP-based nanotechnology are useful in a wide variety of applications such as Raman and fluorescence spectroscopy, biosensing, tumor treatment and drug delivery. In this work we report a size-controlled synthesis of gold nanoparticles using guanosine monophosphate (GMP). GMP consists of the phosphate group, the pentose sugar ribose, and the purine nucleobase guanine. We have found, that GMP can act as both a reducing and a stabilizing agent in process of synthesizing gold nanoparticles.

Solutions of GMP and HAuCl_4 were mixed at pH 5, and after 24 h the color the color change of the samples changed from light yellow to orange. A maximum at 350–550 nm appeared in the absorption spectra of the samples, corresponding to the complex between AuCl_4^- and GMP. IR-spectroscopy data have shown, that gold ions in aqueous solution form complexes due to chelation of N(7)-O (6) atoms of guanosine monophosphate, which is consistent with the data described in the literature [1].

For the synthesis of nanoparticles from GMP: Au(III) complexes, an alkaline pH of 9.5 was reached by adding of NaOH solutions, then the samples were heated for 30 minutes. After that, new absorption band appeared in the spectra; for GMP: Au ratio below than 4 : 1 – an intensive surface plasma resonance band around 520 nm and for GMP: Au ratio higher than 4 : 1, an intense surface plasmon resonance band at about 520 nm and for the GMP: Au ratio above 4 : 1, a new band at about 385 or 340 nm, which correspond to gold nanoclusters. Samples with a GMP: Au ratio of 8:1–50:1 exhibited bright blue fluorescence at 420 nm (λ_{exc} 360 nm).

1. Hadjiliadis N., Pneumatikakis G., Basosi R. Gold complexes of purine and pyrimidine nucleosides // J. of Inorganic Biochemistry. 1981. Vol. 14, Nr 2. P. 115–126.

This study was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research (project No 20-33-90296\20).

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ В НЕУСТОЙЧИВЫХ СОСТОЯНИЯХ***Игольников А.А.^(1,2), Рютин С.Б.⁽²⁾, Скрипов П.В.⁽²⁾*⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт теплофизики УрО РАН

620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 107а

Водные растворы полимеров широко используются в технике, медицине и сельском хозяйстве. Они распространены в природе и тесно связаны с процессами, происходящими в живых организмах. Изучение их физико-химических свойств является важной областью исследований. С научной точки зрения фазовые диаграммы (ФД) растворов гораздо разнообразнее, чем ФД чистых веществ. По этой причине исследование свойств водных растворов полимеров, содержащих компоненты с разной степенью термодинамической совместимости, имеет особое значение. Как правило, оно осуществляется стационарными методами в области абсолютно устойчивых состояний, т. к. исследование свойств растворов в области не вполне устойчивых (при перегреве относительно линии равновесия жидкость – пар или жидкость – жидкость) и неустойчивых состояний (при перегреве относительно диффузионной спинодали) связано с ограничениями, накладываемыми на продолжительность измерений и объем перегретого образца.

Для перевода жидких систем в область короткоживущих состояний и исследования характера теплообмена авторами разработана быстродействующая техника с характерным временем отклика 2 мкс. Метод изобарического импульсного нагрева проволочного зонда – термометра сопротивления – позволяет напрямую контролировать параметры тепловыделения в течение всего импульса, а также регистрировать функцию отклика во всем диапазоне нагрева. Толщина зонда составляет ~ 20 мкм, длина ~ 1 см. Регистрируемыми переменными являются падение напряжения на зонде и ток в цепи зонда в зависимости от времени. Регистрация первичных данных сопровождается расчетом мощности тепловыделения, температуры проволоки и плотности теплового потока с ее поверхности. Начальное состояние объекта исследования отвечает области термодинамической устойчивости. Параметром эксперимента является давление, варьируемое от 1 до 100 МПа.

Предмет настоящей работы – исследование теплофизических свойств двухкомпонентной смеси с нижней критической температурой растворения в области не вполне устойчивых и неустойчивых состояниях импульсным методом. В качестве объекта исследования выступает водный раствор полипропиленгликоля-425 (ППГ-425). В работе будут представлены характерные кривые-отклики на импульсный нагрев для различных концентраций раствора в широкой области изменения давления и степени перегрева.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 19-19-00115.

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОТВЕРЖДЕНИЯ НАПОЛНЕННЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

Ильинова К.О., Сафронов А.П.

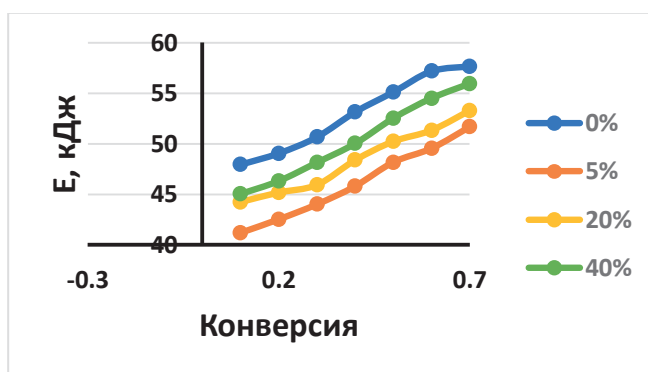
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Необходимым этапом получения материалов на основе эпоксидных смол (ЭС) является реакция отверждения, термодинамические и кинетические параметры отверждения потенциально могут зависеть от введения в ЭС активных наполнителей.

Целью данной работы являлся анализ кинетики отверждения эпоксидных наполненных композитов из термограмм ДСК в режиме линейного нагрева.

Термограммы отверждения эпоксидных композитов были получены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Для приготовления образцов были взяты эпоксидная смола ЭД-20 и отвердитель метафенилендиамин (МФДА) в соотношении (ЭС : МФДА) 5 : 1. В качестве наполнителя были взяты наночастицы железа сферической формы со средним диаметром 97 нм и удельной поверхностью 9,0 м²/г. Содержание наполнителя в композите составляло 5, 20 и 40 %. Отверждение проводили на сканирующем калориметре SETARAM DSC-131 в режиме линейного нагрева со скоростями 2, 5 и 10 К/мин в температурном интервале от 20 до 250 °С.

Добавление наночастиц железа в ЭС приводило к снижению температуры максимума тепловыделения. По методике, описанной в статье [1] была рассчитана энергия активации реакции отверждения для ЭС и наполненных композитов (см. рисунок) в зависимости от степени конверсии.



Зависимость энергии активации реакции отверждения от конверсии

1. *Irabien A., Santiago C., Arnaiz A. // J. of Thermal Analysis. 1984. Vol. 29, Nr 5. P. 1131–1137.*

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 20-12-00031.

ГРЕБНЕОБРАЗНЫЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РЕАКЦИЯХ ГИДРОЛИЗА

Кадников М.В., Фетин П.А., Зорин И.М.

Санкт-Петербургский государственный университет
199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9

Явление мицеллярного катализа широко известно и используется в органическом синтезе при проведении реакций в водных растворах. Для этих целей обычно используют низкомолекулярные ПАВ. В этой работе мы решили расширить круг объектов, используемых для целей мицеллярного катализа, за счет использования гребнеобразных полиэлектролитов, поскольку они обладают рядом ценных свойств:

- возможностью регенерации ПАВ после реакции;
- высокой солюбилизующей способностью;
- низкими порогами ассоциации, практически равными нулю.

Мицеллярный катализ может найти применение в различных областях науки и техники. Например, его можно использовать для утилизации пластика и обеззараживания некоторых боевых отравляющих веществ, а также для моделирования условий ферментативного катализа при разработке систем доставки лекарств.

Цель данной работы состояла в оценке возможности использования гребнеобразных полиэлектролитов для мицеллярного катализа.

Были синтезированы следующие полиэлектролиты: поли-11-акрилоилундецилтриметиламмоний бромид (pAUTAB), а также его триэтил-, пиридин-, хинолин- и N-метилморфолиновые аналоги. Эти соединения использовали в качестве катализаторов в реакции гидролиза модельного эфира паранитрофенилбутирата. Константы скорости реакции гидролиза определяли из анализа УФ-спектров продуктов исследуемой реакции. Анализируя константы гидролиза по различным кинетическим моделям, мы определили физико-химические параметры этого каталитического процесса. В работе обсуждается зависимость их значений от типа полярной группы катионного полиэлектролита.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-10132. Авторы выражают благодарность Центру магнитного резонанса, Междисциплинарному ресурсному центру нанотехнологий, Центру диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники СПбГУ.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФЕРРОГЕЛЕЙ
НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА АКРИЛАМИДА
С АКРИЛОВОЙ И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТАМИ**

Кондаков Г.Л., Шабанов П.А., Сафронов А.П.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В настоящее время полимерные феррогели, включающие в себя наночастицы оксида железа, широко исследуются ввиду потенциальной возможности их использования в качестве магнитоуправляемых средств доставки лекарственных препаратов в медицине.

Целью работы было исследование влияния наночастиц железа, внедренных в гелевую матрицу сополимеров акриламида, акриловой и метакриловой кислот, на степень набухания и механическую упругость феррогеля.

Методом радикальной полимеризации в водном растворе были синтезированы сшитые сополимеры акриламида с различным содержанием акриловой и метакриловой кислот, полностью ионизированных щелочным раствором гидроксида калия; процентное соотношение мономеров в реакционной смеси составило 98 : 2, 95 : 5, 90 : 10. Исследовано влияние концентрации одноименно заряженных функциональных групп на степень набухания гидрогелей и на их механические свойства. Отмечено увеличение степени набухания гидрогелей при увеличении мольной доли ионизированных кислотных групп в составе полимерных цепей и одновременное снижение модуля упругости при одноосном сжатии.

Были синтезированы наполненные наночастицами оксида железа сополимеры акриламида с ионизированными акриловой и метакриловой кислотами с процентным соотношением мономеров 90 : 10. Наночастицы оксида железа были получены методом лазерного испарения мишени и предоставлены лабораторией импульсных процессов Института электрофизики УрО РАН. По данным просвечивающей электронной микроскопии (JEOL JEM2100) они были сферической формы и имели средний размер 16 нм. Удельная поверхность наночастиц по данным низкотемпературной сорбции азота (Micromeritics TriStar3000) составляла 91 м²/г. Фазовый состав частиц по данным РФА (Bruker D8 Discover) отвечал маггемиту. Частицы оксида были введены в реакционную среду путем добавления определенного количества электростатически стабилизированной феррожидкости на водной основе.

Обнаружено, что с увеличением доли частиц оксида железа уменьшается степень набухания феррогелей, и вместе с этим увеличивается модуль Юнга.

Эффект увеличения модуля при введении наночастиц оксида железа наиболее сильно проявляется в случае феррогеля на основе сополимера акриламида и метакрилата калия. В этом случае введение 1,5 % (вес) наночастиц приводило к четырехкратному увеличению модуля упругости при одноосном сжатии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 20-12-00031.

МЕЖФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОЛЛАГЕНА С МАГНИТНЫМИ ПОРОШКАМИ В КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНКАХ

Кочева А.Н., Терзиян Т.В.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Создание композитов, состоящих из различных по химической природе полимерных матриц и магнитных наночастиц наполнителя, является важной задачей современного материаловедения. В качестве матрицы композитного материала могут применяться биополимеры, такие как хитозан, ксантан, желатин, коллаген. В качестве наполнителя – металлы и оксиды металлов в дисперсном состоянии. Такие материалы, сочетающие биосовместимость и биоразлагаемость природных полимеров, а также магнитные свойства наночастиц могут рассматриваться как основа для систем доставки лекарств. Матрица и наполнитель образуют две разные фазы, поэтому возникает необходимость изучения явлений, протекающих на границе раздела фаз. Для изучения взаимодействий между полимером и наполнителем в композите используются различные методы, в частности калориметрии и адсорбции полимера из раствора на поверхности частиц.

Целью данной работы стало определение термодинамических данных железосодержащих композитных пленок на основе коллагена. В качестве наполнителя были выбраны магнитные нанодисперсные порошки Fe и Fe₃O₄. В работе использовался промышленный коллаген производства Neocell и магнетит Fe₃O₄ производства Alfa Aesar ($S_{уд}=6,9 \text{ м}^2/\text{г}$). Порошок Fe ($S_{уд}=7,5 \text{ м}^2/\text{г}$) был получен в лаборатории импульсных процессов Института электрофизики УрО РАН методом электрического взрыва проволоки в инертной среде.

Термодинамические данные были определены с помощью метода изотермической калориметрии с использованием микрокалориметра типа Тиана-Кальве. Этим методом были получены концентрационные зависимости энтальпии растворения, которые использовались для расчета концентрационной зависимости энтальпии смешения компонентов композитной пленки. Для композитов, содержащих металлическое железо, отклонений от аддитивной схемы не наблюдалось. Для пленок, содержащих магнетит, наблюдалось небольшое отклонение в сторону экзотермичности, что свидетельствует о хорошем взаимодействии на границе раздела фаз.

Для установления механизмов взаимодействия компонентов в изученных системах был использован метод ИК-спектроскопии, а также изучение величины адсорбции из водных растворов полимера на поверхности частиц Fe и Fe₃O₄.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 20-12-00031).

**АДСОРБЦИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ
НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ***Максимова А.Г., Терзиян Т.В.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В настоящее время большое значение приобретает изучение закономерностей сорбционных процессов на границе раздела фаз «твердый порошок – раствор полимера». Интерес представляет адсорбция биополимеров, которые широко используются в пищевой, фармацевтической промышленности и медицине. Благодаря своей доступности и таким физикохимическим свойствам как отсутствие токсичности, биосовместимость и биоразлагаемость важными представителями биополимеров являются полисахариды, в том числе альгинат натрия. Биополимер может использоваться в качестве покрытия на частицах оксида алюминия, который на сегодняшний день представляет интерес для применения в медицине в качестве контрастирующего вещества в ультразвуковой диагностике.

Целью данной работы стало изучение процесса адсорбции альгината натрия на поверхности наночастиц оксида алюминия в водной среде, а также измерение дзета-потенциала компонентов адсорбционных систем.

В качестве объектов исследования были использованы полимер природного происхождения альгинат натрия производства Sigma Aldrich, электровзрывной нанопорошок Al_2O_3 с удельной поверхностью $50 \text{ м}^2/\text{г}$, порошок Al_2O_3 промышленного производства с удельной поверхностью $45,7 \text{ м}^2/\text{г}$, а также порошок Al_2O_3 с удельной поверхностью $9 \text{ м}^2/\text{г}$, полученный плазмохимическим методом.

Величина адсорбции была определена методом спектрофотометрии с помощью спектрофотометра Thorlabs CCS 100, укомплектованного оптоволоконным зондом. С помощью данного метода была измерена оптическая плотность исследуемых систем до и после проведения сорбционного эксперимента при длине волны 414 нм. Для этого были приготовлены водные растворы альгината натрия с концентрациями 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1% масс. В растворы добавляли навеску порошков оксида алюминия при постоянном механическом перемешивании. Для достижения адсорбционного равновесия систему оставляли на одни сутки при комнатной температуре. После чего растворы с адсорбентом подвергались центрифугированию в лабораторной центрифуге ПЭ-6926. Экспериментальные данные были использованы для расчета величины адсорбции полимера и построения изотерм адсорбции. Полученные изотермы позволили произвести оценку влияния дисперсности порошка на процесс адсорбции. Интерес представляло изучение электрокинетических свойств систем, так как альгинат натрия является полиэлектролитом и на поверхности частиц оксида алюминия также возможно образование двойного электрического слоя. Для этого величины ζ -потенциала были определены с помощью прибора динамического светорассеяния Brookhaven ZetaPlus.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 20-12-00031).

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ D,L-ЛАКТИДА С ПРИМЕНЕНИЕМ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА

Матвиенко В.Д.⁽¹⁾, Никифоров А.А.⁽²⁾, Коржикова-Влах Е.Г.⁽²⁾, Степанова М.А.⁽²⁾

⁽¹⁾ Санкт-Петербургский государственный технологический институт
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 24–26/49

⁽²⁾ Институт высокомолекулярных соединений РАН
199004, г. Санкт-Петербург, В. О. Большой пр., д. 31

Наиболее широко используемым промышленным катализатором полимеризации лактонов является октоат (2-этилгексаноат) олова (II), благодаря простоте в производстве, применении, а также высокой эффективности. Однако в связи с его достаточно высокой токсичностью и сложностью удаления из массы полимера, в частности изделий биомедицинского назначения, является крайне актуальным поиск новых малотоксичных и эффективных катализаторов полимеризации лактонов.

В настоящей работе был исследован ряд β -дикетонатных комплексов цинка (II) в качестве катализаторов полимеризации D,L-лактида: $Zn(AcAc)_2 \cdot H_2O$, $Zn(BiPy)(AcAc)_2$, $Zn_3(\mu-dmpz)_4(AcAc)_2$, $Zn(DBM)_2$ ($AcAc$ – ацетилацетонат, $dmpz$ – 3,5-диметилпиразолат-ион, $BiPy$ – 2,2'-дипиридил, DBM – дибензоилметанат). Реакция полимеризации проводилась 24 ч в инертной атмосфере при 135 °С в расплаве мономера без и с применением в качестве соинициатора бензилового спирта. Анализ полученных полимеров проводился методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ). В таблице представлены мольные соотношения мономер/катализатор/инициатор ($[M]/[Cat]/[I]$), молекулярно-массовые распределения полученных полимеров и их выходы. Рассматриваемые соединения проявляли каталитическую активность как с добавлением соинициатора, так и без него позволяет предположить об иницировании реакции полимеризации β -дикетонатными лигандами цинковых комплексов. Более высокая эффективность комплексов с DBM по сравнению с $AcAc$ может быть обусловлена различиями в показателях кислотности данных β -дикетонов.

Условия полимеризации, характеристики и выход полилактида

Соединение	$[M]/[Cat]/[I]$	M_n (ГПХ)	M_w/M_n (ГПХ)	Выход, %
$Zn(AcAc)_2 \cdot H_2O$	250/1/0	49 000	1.84	92
	250/1/1	28 500	1.73	89
$Zn(BiPy)(AcAc)_2$	250/1/0	44 000	1.71	84
	250/1/1	25 500	1.56	85
$Zn(\mu-dmpz)_4(AcAc)_2$	250/1/0	18 400	1.60	97
	250/1/1	13 900	1.59	91
$Zn(DBM)_2$	250/1/0	94 600	1.75	88
	250/1/1	36 900	1.50	90

**СТРУКТУРА И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
ПЛЕНОК ЦИАНЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ СМЕСЕЙ
ДИМЕТИЛАЦЕТАМИДА И ТОЛУОЛА В МАГНИТНОМ ПОЛЕ**

Нагорный Д.А., Галяс А.Г., Вишневков С.А.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Производные целлюлозы являются ценными промышленными продуктами, используемыми для производства пластиков, пленок, упаковки и ряда других продуктов. В литературе имеется довольно много данных о поведении эфиров целлюлозы в растворах. Было обнаружено влияние магнитного поля на фазовые ЖК переходы в растворах эфиров целлюлозы. Также было установлено, что под действием магнитного поля вязкость эфиров целлюлозы возрастает [1]. Менее изучено влияние магнитного поля на структуру и свойства полимеров в твердом состоянии, хотя большинство полимеров используются именно в твердом. В связи с этим целью работы стало изучение структуры и сорбционных свойств пленок цианэтилцеллюлозы, полученных из смесей диметилацетамида и толуола в магнитном поле.

Исследовали образец цианэтилцеллюлоза (ЦЭЦ) с $M_n=0.9 \times 10^5$ и $СЗ=2,6$, предоставленный Институтом высокомолекулярных соединений РАН (г. Санкт-Петербург). Чистоту диметилацетамида (ДМАА) и толуола оценивали рефрактометрически.

Пленки ЦЭЦ отливали из растворов, приготовленных в смесях ДМАА и толуола, на подложку из пищевой алюминиевой фольги с последующей сушкой при комнатной температуре и атмосферном давлении. Пленки получали в отсутствие магнитного поля и в постоянном магнитном поле с напряженностью 3.6 кЭ с направлением силовых линий, параллельным длинной оси пленки, и 3.7 кЭ с направлением силовых линий, перпендикулярным длинной оси пленки. Окончательную сушку пленок до постоянной массы проводили при комнатной температуре в вакуумном шкафу при остаточном давлении 100–130 мм рт.ст.

Структуру пленок и растворов изучали методом поляризационной микроскопии с помощью микроскопа ВХ-51 (ф. Olympus). Для исследования сорбционных свойств пленок использовали весовой вариант статической сорбции при 298 К. Использовали металлические спиральные весы Мак-Бена с чувствительностью 0.31 мм/мг. Набухание пленок производилось в насыщенных парах ДМАА.

Получены кинетические кривые набухания и рассчитаны коэффициенты диффузии воды в пленках ЦЭЦ. Поляризационно-микроскопическое исследование выявило образование оптически анизотропных областей в изученных пленках, что свидетельствует об их упорядоченной структуре.

1. *Вишневков С.А.* Фазовые превращения и структура жидкокристаллических наносистем в магнитном и механическом полях : учеб. пособие. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2008. 118 с.

СОРБЦИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ПОЛИМФОЛИТНЫМИ ГИДРОГЕЛЯМИ

Петрова Ю.А., Пошвина Т.А., Липин В.А.

Санкт-Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна,
Высшая школа технологии и энергетики
198095 г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, д. 4

Увеличение эффективности удаления тяжелых металлов на стадии адсорбции позволяет значительно сократить расход реагентов на последующих этапах очистки. Перспективными сорбентами являются полиамфолитные гидрогели, которые содержат в своей структуре кислотные и основные функциональные группы. Они обладают устойчивостью к изменению pH водного раствора и могут взаимодействовать с разноименно заряженными веществами.

Целью работы является получение полиамфолитных гидрогелей на основе частично гидролизованного полиакриламида и алифатических диаминов, взятых в гомологическом ряду, а также изучение их способности образовывать координационные комплексы с двухвалентными металлами. Был исследован механизм взаимодействия полиамфолитных гидрогелей с ионами Cu^{2+} по данным равновесной сорбции.

Полиамфолитные гидрогели получали путем смешения частично гидролизованного полиакриламида и алифатических диаминов этилендиамина (ЭДА), 1,3-диаминопропана (ПДА), 1,4-диаминобутан (БДА).

Полученные данные равновесной сорбции достоверно описываются моделью Ленгмюра, которая описывает теорию мономолекулярной сорбции на гомогенной поверхности сорбента. Таким образом, наибольший вклад в сорбцию меди вносит только одна функциональная группа. Можно предположить, что в присоединении меди участвует в основном карбоксильная группа, образуя соль – COO^-Cu^+ , в то время как $-\text{NH}_2$ группа лишь координирует металл.

Энергия активации E_a чистых гидрогелей и образовавшихся комплексов с Cu^{2+} рассчитывалась по кривым ТГА. На первой ступени происходит высвобождение связанной влаги. На второй ступени происходит окисление меди, в случае комплекса гидрогеля ЭДА на этой ступени также происходит разрыв полимерной сетки. В остальных случаях деструкция полимера происходит при более высокой температуре. Показано, что E_a комплекса «гидрогель ЭДА – Cu^{2+} » больше, чем у чистого гидрогеля. В случае гидрогелей ПДА и БДА E_a уменьшается в 2 раза при присоединении меди.

Таким образом, полученные полиамфолитные гидрогели могут быть использованы в качестве эффективных материалов для удаления ионов металлов из водных растворов. Образующийся комплекс «гидрогель ЭДА – Cu^{2+} » может быть использован в качестве гетерогенного катализатора.

**НАНОКОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА
И КОМПЛЕКСА ЗОЛОТА (+1) И ЦИСТЕИНА***Поцелеев В.В.⁽¹⁾, Трофимчук Е.С.⁽¹⁾, Успенский С.А.⁽²⁾*⁽¹⁾ Московский государственный университет

119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1

⁽²⁾ Институт синтетических полимерных материалов

117393, г. Москва, ул. Профсоюзная, д. 70

В данный момент осуществляется большое количество исследований относительно возможности применения в фотон-захватной терапии (ФЗТ) соединений тяжелых металлов с порядковым номером $Z > 52$ (I, Gd, Au, Bi и др.). Золото и его соединения являются более перспективными в ФЗТ, поскольку они могут оказывать более сильное радиационное усиление по сравнению с другими радиосенсибилизаторами, такими как йод или гадолиний. Наночастицы золота хорошо изучены, их довольно несложно получить, поэтому в настоящее время к ним прикован большой интерес. Также легко контролировать их размер и форму и проводить модификацию поверхности. Однако они обладают свойством накапливаться в клетках организма и с трудом из него выводиться, поэтому необходимо перевести золото в растворимое состояние, в котором оно могло бы применяться в ФЗТ и относительно просто удаляться из организма. В решении данной проблемы могут помочь соединения золота (+1), поскольку некоторые из них применяются в медицине, в том числе для лечения ревматоидного артрита. Таким соединением может стать комплекс золота с аминокислотой цистеином [Au-Cys], который на данный момент слабо изучен и точный состав которого не известен. На усвоение частиц организмом большое влияние оказывает их размер, поэтому очень важно уметь его контролировать. Получать наноразмерные частицы возможно в пористых полимерных матрицах. Однако полученный материал должен быть нетоксичным и биорезорбируемым. Поэтому в качестве такого полимера может быть выбран полилактид (ПЛ). Цель работы – изучение состава и структуры комплекса [Au-Cys], разработка подходов синтеза и инкапсуляции его в матрице ПЛ и исследование кинетики его выделения в раствор буфера с $pH=9$ при $37\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 недель. В работе исследовали возможность получения композитов на основе ПЛ и комплекса [Au-Cys]. Синтез золота осуществляли по реакции восстановления тетрахлоаурата(III) водорода HAuCl_4 цистеином в пористых пленках ПЛ, полученных по механизму делокализованного крейзинга, как описано в [1]. Обнаружено, что комплекс выделяется в виде наноразмерных частиц 5–20 нм, которые преимущественно локализуются близко к поверхностям полимера.

1. *Trofimchuk E.S.* Porous polylactide prepared by the delocalized crazing as a template for nanocomposite materials // *Mend Comm.* 2020. Vol. 30. P. 171–173.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, номер темы FFSM-2022-0001.

СШИТЫЕ ГРЕБНЕОБРАЗНЫЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ МИЦЕЛЛЯРНО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ ЦЕЛЕЙ

Солунина А.А., Фетин П.А., Лезов А.А., Зорин И.М.

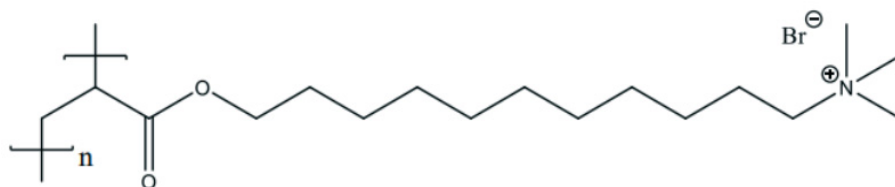
Санкт-Петербургский государственный университет
199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9

В настоящее время в научной литературе довольно широко освещена тема влияния поверхностно-активных веществ (в дальнейшем ПАВ) на протекание реакций в водном растворе.

ПАВ обладают способностью к самоорганизации в растворе, а также растворять в себе органические соединения по механизму солюбилизации. Такие свойства позволяют при помощи мицелл создавать вещества с заданными размерами или пористостью, проводить органические реакции в водной фазе.

В отдельный класс стоит выделить высокомолекулярные ПАВ. В перспективе такие соединения можно использовать в промышленных масштабах для проведения органических реакций в водной среде, что соответствует принципам «Зеленой химии». Преимуществами высокомолекулярных ПАВ являются: возможность образования мицелл во всем концентрационном диапазоне, возможность регенерации полимеров после проведения в них реакции, возможность широко варьировать состав и структуру мицелл. Последнее позволит подбирать соответствующий полимер под конкретный механизм реакции.

Объектом исследования в данной работе послужила серия образцов гребнеобразного полиэлектролита поли-11-(акрилоилокси)-ундецилтриметиламмоний бромида (пАУТАБ) (см. рисунок) со сшивателями различной длины: диакриловым эфиром бутандиола-1,4, диакрилового эфира гександиола-1,6, диакриловым эфиром декандиола-1,10, диакриловым эфиром додекандиола-1,12. Целью работы являлось выяснение влияния природы сшивателя на структурные параметры мицелл. Для этого полученные образцы были исследованы методами вискозиметрии, атомно-силовой микроскопии, динамического светорассеяния и солюбилизации.



пАУТАБ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-10132. Авторы выражают благодарность ресурсным центрам СПбГУ: Центру магнитного резонанса и криогенному отделу.

РЕОЛОГИЯ РАСТВОРОВ ДЕКСТРАНА И СУЛЬФОДЕКСТРАНА*Сулдина Ж.И., Русинова Е.В., Вишнев С.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Широкую известность полисахарид декстран приобрел в связи с тем, что водные растворы некоторых препаратов этого полимера с молекулярным весом 35–70 тыс. и низкой степенью разветвленности являются эффективными заменителями плазмы крови. Преимущество декстрана перед карбоцепными полимерами (поливинилпирролидон, поливиниловый спирт), также применяющимися для этой цели, заключается в том, что декстран постепенно гидролизуеться в организме ферментами. Это исключает опасность накопления полимера в органах микро-организма. Особое значение имеет сульфат декстрана, применяющейся в качестве антикоагулянта крови (заменитель гепарина).

Цель настоящей работы – изучение реологических свойств водных растворов декстрана и сульфодекстрана в диапазоне значений рН 2–12 и температур 288–313 К.

Реологические свойства растворов изучали в режиме сдвигового течения (скорость сдвига 0–200 с⁻¹) в зазоре между коаксиальными цилиндрами (система Z10) реоскопа Хаак MARS. Обнаружено, что вязкость эквипонцентрированных растворов сульфодекстрана больше таковой для декстрана. Растворы обоих полисахаридов являются вязкими ньютоновскими жидкостями в диапазоне концентраций 10–30% масс. Обнаружено, что растворы декстрана с концентрацией 40% масс. во всем диапазоне рН при температуре 338К перестают быть ньютоновскими. Это можно объяснить формированием в растворах в области концентраций 40 % масс. флуктуационной сетки зацеплений макромолекул, которая разрушается при течении при определенной скорости сдвига. Показано, что зависимости вязкости растворов обоих полисахаридов от величины рН проходят через максимум при значении рН=6. Минимальное значение вязкости растворов имеет при рН=12. Из температурных зависимостей были рассчитаны величины теплот активации (ΔH) вязкого течения растворов в приближении активационной теории Френкеля – Эйринга.

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА МЕДИ (II) НА ВЯЗКОСТЬ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ ЛЕЦИТИНА

Токарева Т.С., Мурашова Н.М.

Российский химико-технологический университет
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9

Самоорганизующиеся наноструктуры поверхностно-активных веществ вызывают большой интерес в качестве материалов для медицины и химической технологии. К ним относятся органогели, микроэмульсии и лиотропные жидкие кристаллы.

Лецитин – поверхностно-активное вещество природного происхождения. Лиотропные жидкие кристаллы на основе лецитина отличаются устойчивостью, биосовместимостью, простотой приготовления, нетоксичностью, длительными сроками хранения, а также за счет уникальных свойств лецитина, имеют мягкое дерматологическое воздействие. Жидкокристаллические носители позволяют включать в свой состав твердые частицы. Жидкие кристаллы обладают высокой вязкостью, что препятствует седиментации твердых частиц.

Наночастицы оксида меди (II) можно рассматривать как альтернативу традиционных антимикробных, дезинфицирующих и противогрибковых средств. Включение наночастиц оксида меди в состав жидких кристаллов позволит создать медицинское средство с антимикробным и противогрибковым действием.

Целью работы является исследование влияния наночастиц оксида меди (II) на вязкость жидкокристаллической композиции в системе лецитин – жирное растительное масло – эфирное масло – вода.

Были получены образцы жидких кристаллов следующего состава (мас. %): лецитин – 57,7, масло авокадо – 8,2, масло чайного дерева – 4,1, вода – 30, с концентрацией наночастиц оксида меди (II) от 0,01 до 0,3 мас.%. Контрольный образец содержал (мас. %): лецитин – 57,7, масло авокадо – 8,2, масло чайного дерева – 4,1, вода – 30. По данным поляризационной оптической микроскопии, все образцы жидких кристаллов имели ламеллярную структуру.

Показано, что в диапазоне скоростей сдвига от 0,01 до 1,0 с⁻¹ при 25°C и 37°C вязкость жидких кристаллов в системе лецитин – масло авокадо – масло чайного дерева – вода при введении частиц оксида меди (II) размером 90-100 нм с концентрацией от 0,01 до 0,3 мас.% возрастает с увеличением от концентрации наночастиц. При содержании наночастиц 0,1 и 0,3 мас.% вязкость увеличивалась в 2,4-3,5 раза, в зависимости от температуры, при которой производилось измерение.

Таким образом, продемонстрировано, что введение наночастиц оксида меди (II) в относительно малых концентрациях (сотые и десятые доли мас.%) приводит к заметному росту вязкости жидкокристаллической композиции. Этот фактор необходимо учитывать при разработке медицинских средств, предназначенных для нанесения на кожу.

ПОИСК ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ЛИПАЗОЙ

Федоскин И.А., Тараченкова М.Н., Эрнандес Гарсиа Д.Д., Липин В.А.

Санкт-Петербургский государственный университет

промышленных технологий и дизайна,

Высшая школа технологии и энергетики

198095 г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, д. 4

Целлюлоза является естественно возобновляемым природным полимером, широко используемым в самых различных целях, основным источником которого является древесное сырье. При переработке данного сырья на целлюлозу основное негативное воздействие на окружающую среду оказывают образующиеся в результате химической отбелки продукты химической отбелки, переработка и утилизация которых крайне затруднена. Для уменьшения негативного влияния на окружающую среду отходов, образующихся в процессе отбелки необходимо снижать расход химических реагентов на ее осуществление, в частности, диоксида хлора. Одной из перспективных возможностей для достижения этой цели является использование ферментов. Такие ферменты, как ксиланазы и лакказы уже были интегрированы в процессы отбелки и доказали свою эффективность.

Исследования применения фермента липаза, относящегося к классу эстераз, используемого во многих других отраслях промышленности, показали некоторые преимущества при проведении процесса делигнификации в сравнении с уже используемыми ксиланазами и лакказами.

Целью проводимых исследований был поиск оптимальных условий проведения делигнификации с помощью фермента липаза с последующей обработкой крафт-целлюлозы пероксидом водорода.

Экспериментальные данные, полученные в ходе проведения процесса, были обработаны с помощью методологии поверхности отклика (RSM) в среде программного обеспечения Design-Expert. С ее помощью было вычислено полиномиальное уравнение третьего порядка, которое позволяет спрогнозировать число Каппа в зависимости от изменения концентрации фермента, температуры и времени проведения реакции.

При использовании данной программы также были выявлены значения параметров процесса, позволяющих достигнуть максимальной степени делигнификации в следующих интервалах исследуемых переменных: температура в диапазоне от 20 до 80 °С, время реакции в пределах от 30 до 120 минут и количество ферментного препарата a в промежутке от 0 до 10%.

Оптимальными условиями проведения процесса ферментации липазой являются: температура процесса - 79,81 °С, количество ферментного препарата - 5,14% время проведения реакции - 1,31 ч. Данные параметры позволяют достигнуть число Каппа, равное 4,6 ед.

САМОИЗГИБАЮЩИЕСЯ ПЛЕНКИ ПОЛИЭТИЛЕН-КРЕМНЕЗЕМНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Фомин Е.О., Трофимчук Е.С.

Московский государственный университет
119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1

В настоящее время перспективным направлением научного исследования является получение функциональных полимер-неорганических нанокompозитных материалов. Такие системы сочетают в себе свойства полимерной матрицы (гибкость, эластичность, низкая плотность) и неорганической фазы (прочность, электропроводность, жесткость). Помимо этого, некоторые подобные материалы могут выполнять механическую работу под действием внешних сил (свет, влажность, рН). Области использования подобных систем могут быть разнообразными, а именно, для получения датчиков, захватов, искусственных мышц или умной одежды.

Одним из существенных недостатков изгибающихся систем является сложность и дороговизна их получения. Обычно для их синтеза используют композиты, состоящие из двух и более слоев. В данной работе мы предлагаем достаточно недорогой и простой способ получения изгибающихся нанокompозитов. В основе метода лежит явление крейзинга – неупругая деформация стеклообразных или частично кристаллических полимеров в присутствии адсорбционно активной среды (алифатические спирты, углеводороды). В ходе этого процесса происходит формирование высокодисперсной фибриллярно-пористой структуры, в которой *in situ* проводится синтез гидрофильной фазы $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

В настоящей работе были получены самоизгибающиеся пленки на основе матрицы полиэтилена высокой плотности (ПЭВП). В качестве прекурсора использовался раствор этилсиликата ЭТС-40 в изопропиловом спирте (объемная доля ЭТС варьировалась от 10 до 100%) и раствор сверхразветвленного полиэтоксисилоксана (объемная доля 25%). Были изучены химический состав, структура, адсорбционные свойства и определены времена отклика и релаксации образцов под действием паров воды. Обнаружено, что ПЭ-кремнеземные нанокompозиты могут реагировать на пары и других полярных жидкостей (аммиак, спирты, кетоны, сложные эфиры). При этом скорость изгиба и релаксации существенно зависит от природы этой жидкости. Выдвинуто предположение, что природа изгиба композиционной пленки связана со взаимодействием молекулы жидкости с фазой SiO_2 путем образования водородных связей, что приводит к изменению длины связи Si-O.

СВОЙСТВА БИОРАЗЛАГАЕМЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА, ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА И ХИТОЗАНА*Яхина А.Р., Жорина Л.А., Роговина С.З., Иорданский А.Л.*Федеральный исследовательский центр химической физики РАН
119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4

Абсорбционные процессы широко используются при очистке сточных вод для удаления тяжелых металлов. В данной работе разработаны тройные селективные абсорбенты на основе природных полиэфиров полилактида (ПЛА), полигидроксibuтирата (ПГБ) и полисахарида хитозана, обладающие хорошими механическими и сорбционными свойствами, а также способностью к биоразложению после окончания срока эксплуатации.

Поскольку эффективность таких абсорбентов в процессе нахождения в эксплуатации в водных средах в значительной степени оценивается глубиной гидролиза входящих в его состав полимерных компонентов, была изучена гидролитическая деструкция полученных тройных композиций. Показано, что добавление хитозана в бинарные композиции ПЛА-ПГБ приводит к увеличению степени и скорости гидролиза, зависящие от кислотности среды. Однако величина гидролитической деструкции незначительна и не оказывает существенного влияния на стабильность разработанных пленок, в связи с чем они являются пригодными для эксплуатации в качестве абсорбентов.

Для определения сорбционных свойств полученной тройной композиции ПЛА-ПГБ-хитозан с соотношением компонентов 25:25:50 (мас. %) было проведено сравнительное изучение ее абсорбционной способности по отношению к ионам железа и хрома, являющихся загрязнителями водных сред, с использованием методов рентгено-флуоресцентного анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Обнаружено, что сорбционная активность зависит как от соотношения компонентов в композициях, так и от природы ионов металлов и их концентрации в растворе. С использованием модели Ленгмюра рассчитаны кинетические и сорбционные характеристики процесса. На основании данных СЭМ наглядно продемонстрировано, что нахождение тройной композиции ПЛА-ПГБ-хитозан в концентрированных солевых водных растворах приводит к заметным морфологическим изменениям полимерной поверхности и формированию отдельной фазы солей железа и хрома в виде дисперсных частиц, форма и распределение которых зависят от природы электролита.

Таким образом, полученные пленочные тройные композиции ПЛА-ПГБ-хитозан наряду с хорошей гидролитической стабильностью обладают высокими абсорбционными свойствами по отношению к ионам тяжелых металлов и могут быть использованы в качестве биоразлагаемых абсорбентов для их сорбции из сточных вод.

**СЕКЦИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
И ХИМИИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

**ИЗОТЕРМЫ СОРБЦИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ МАТЕРИАЛАМИ
НА ОСНОВЕ СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННОГО ПОЛИАЛЛИЛАМИНА***Бучина П.В., Гаврилова Д.А., Алифханова Л.М., Петрова Ю.С., Неудачина Л.К.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Сульфозетилирование является перспективным способом модифицирования аминополимеров, позволяющим получать селективные материалы для извлечения отдельных ионов металлов. Так, сульфозетилированный полиаллиламин является сорбентом, селективно извлекающим серебро (I) из многокомпонентных растворов [1]. Важным этапом исследования свойств любого комплексообразующего сорбента является оценка его емкости по ионам металлов.

Целью работы является изучение влияния концентрации иона-комплексообразователя на сорбцию ионов переходных металлов сульфозетилированными полиаллиламинами со степенями модифицирования 0.5 и 1.0 (СЭПАА 0.5 и 1.0) при их индивидуальном присутствии в растворе.

Синтез сорбентов представлен в [1]. Изотермы сорбции ионов меди (II), кобальта (II), цинка (II) и никеля (II) СЭПАА получены методом ограниченного объема при pH 5.5, создаваемом аммиачно-ацетатным буферным раствором. Концентрации ионов металлов в растворах до и после сорбции, а также после десорбции определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (спектрометр Solaar 6M фирмы Thermo Electron).

По полученным данным построены изотермы сорбции ионов переходных металлов СЭПАА с различными степенями модифицирования. Проведена математическая обработка полученных зависимостей моделями Ленгмюра, Фрейндлиха и Редлиха-Петерсона. Установлено, что в наибольшей степени исследуемыми сорбентами извлекаются ионы меди (II), никеля (II) и кобальта (II): соответствующие значения емкостей лежат в интервале от 2.37 до 3.26 мкмоль/дм³ для СЭПАА 0.5 и от 2.26 до 3.44 мкмоль/дм³ для СЭПАА 1.0. На основании определения параметра K_f уравнения Фрейндлиха получены следующие ряда сродства для исследуемых сорбентов: Co (II) > Cu (II) \approx Ni (II) > Zn (II) для СЭПАА 0.5; Cu (II) \approx Ni (II) > Co (II) > Zn (II) для СЭПАА 1.0. Показано, что с увеличением степени модифицирования сорбентов от 0.5 до 1.0 приводит к возрастанию сродства и емкости СЭПАА по всем ионам металлов. Однако емкость СЭПАА по меди (II) уменьшается, а сродство сорбентов по кобальту (II) не изменяется с ростом степени замещения. Установлено, что наилучшим образом полученные изотермы сорбции ионов металлов СЭПАА 0.5 и СЭПАА 1.0 описываются уравнением Редлиха-Петерсона.

1. *Alifkhanova L. M. k., Lopunova (Kuznetsova) K. Ya., Pestov A. V. et al. // Sep. Sci. Technol. 2021. Vol. 56, Nr 8. P. 1301–1311.*

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (Russian Science Foundation) № 21-73-00052, <https://rscf.ru/project/21-73-00052/>

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА НА ЯРКОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ КОМПОЗИЦИИ [Eu(FOD)₃-¹Bu₂AlH-TГФ-O₂]

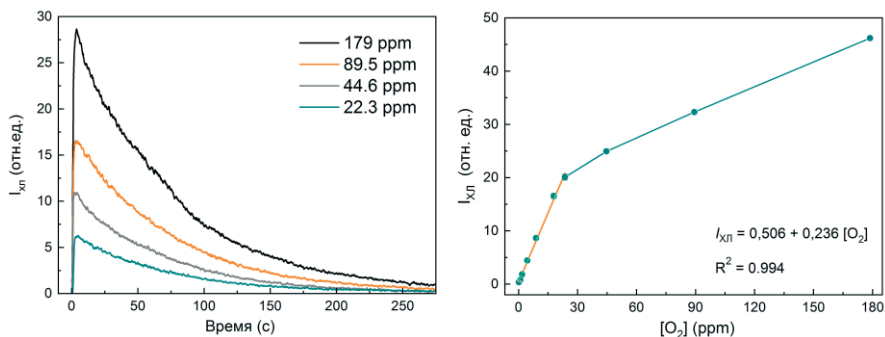
Василюк К.С., Якупова С.М., Галимов Д.И.

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

450075, г. Уфа, пр. Октября, д. 141

Метод анализа, основанный на явлении хемилюминесценции (ХЛ), является одним из самых эффективных и высокочувствительных методов определения следовых количеств различных химических веществ. В аналитической практике для этих целей используется удивительно ограниченное число базовых, люминесцирующих соединений, таких как люминол, люцигенин, пероксиоксолаты и т.д. В связи с этим, поиск новых ярких хемилюминесцентных композиций и определение перспектив их применения в аналитической химии является актуальной задачей. Для достижения этой цели оказалась перспективной обнаруженная нами ранее яркая зеленая ХЛ, которая возникает при окислении ¹Bu₂AlH кислородом в присутствии комплекса европия Eu(fod)₃. Установлено, что исследуемая система чрезвычайно чувствительна даже к следовым количествам молекулярного кислорода.

Введение кислорода в систему приводит к скачкообразному росту интенсивности ХЛ, которая затем затухает (см. рисунок). Независимо от скорости перемешивания раствора и формы кинетической зависимости ХЛ, интегральная площадь под кривой ХЛ прямо пропорциональна количеству введенного O₂. На основании проведенных экспериментов построена зависимость интенсивности ХЛ от концентрации кислорода (см. рисунок), которая может служить калибровочной кривой для количественного определения O₂ в инертных газах. Установлено, что применение исследуемой ХЛ-композиции позволяет определять концентрацию кислорода в интервале от 44.68 ppm до 0.18 ppm. Таким образом, на основе хемилюминесцентной композиции Eu(fod)₃-¹Bu₂AlH-TГФ-O₂ предложен новый количественный метод определения следовых количеств кислорода в газовой фазе.



Кинетика и зависимость интенсивности ХЛ от концентрации кислорода
в системе Eu(fod)₃-¹Bu₂AlH-TГФ-O₂

СОРБЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ИОНОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ, МОДЕЛИРУЮЩИХ РУДЫ И СТОЧНЫЕ ВОДЫ*Ефременко Ю.А.⁽¹⁾, Холмогорова А.С.⁽¹⁾, Неудачина Л.К.⁽¹⁾, Осипова В.А.⁽²⁾*⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Определение низких содержаний благородных металлов в реальных объектах является актуальной задачей в области аналитической химии. На фоне мешающих макрокомпонентов в растворе выделение ионов золота (III), платины (IV) и палладия (II) зачастую затруднено, поэтому сорбенты, используемые для концентрирования, должны обладать избирательностью по отношению к благородным металлам и высокой поглотительной способностью.

Данная работа направлена на исследование применимости модифицированного полисилоксана с 3-аминопропильными функциональными группами (АППС) для извлечения ионов золота (III), платины (IV) и палладия (II) в динамических условиях. Для проведения эксперимента готовили растворы, моделирующие составы производственных растворов Щелковского завода вторичных драгоценных металлов; растворов, полученных при гидрометаллургической переработке анодных шламов, а также при переработке массивной платины и вторичных благородных металлов. В качестве мешающих компонентов в растворах присутствовали ионы железа (III), меди (II), никеля (II), ртути (II). Через концентрационный патрон (ДИАПАК) с сорбентом пропускали приготовленные растворы с pH = 2.0 со скоростью 2 см³/мин. Полученный после сорбции раствор собирали порциями по 10.0 см³ и определяли концентрации содержащихся ионов металлов методами атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре SOLAAR M6 или атомно-эмиссионной спектроскопии на спектрометре iCAP 6000. Десорбцию ионов золота (III), платины (IV) и палладия (II) с поверхности АППС проводили в динамических условиях со скоростью 1 см³/мин элюентами следующих составов: 1 М раствор H₂SO₄, 0,5 % раствор тиомочевины в 1 М HCl, 5 % раствор тиомочевины в 1 М HCl.

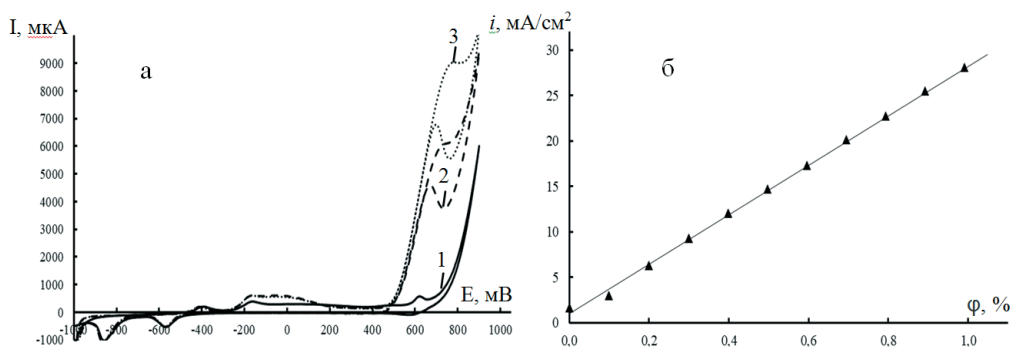
После проведения эксперимента рассчитана степень извлечения ионов благородных металлов на фоне мешающих макрокомпонентов в растворах различного состава. Полученные результаты доказывают селективность сорбента АППС по отношению к ионам благородных металлов: степень извлечения золота, платины и палладия составила не менее 30 %, в то время как неблагородные металлы извлекались из раствора не более чем на 1 %. Для получения более высоких значений степени извлечения благородных металлов рекомендуется изменить кислотность среды модельных растворов и составов элюентов.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭТАНОЛА В ВИНАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Иванов Д.А., Кропачева Т.Н.

Удмуртский государственный университет
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д. 1

Мультисенсорные системы, лежащие в основе «электронного языка» для распознавания различных видов низкоалкогольных напитков, типа вин, включают в числе прочих и использование вольтамперометрических сенсоров, основанных на окислении различных органических веществ, содержащихся в винах (спирты, альдегиды, полифенолы, углеводы). Известно, что в щелочных средах медь является превосходным электродным материалом для окисления этих органических веществ, что делает медные электроды перспективными для применения в сенсорах. В данной работе исследована возможность определения этанола в винах с использованием двух типов медных электродов – макрокристаллического электрода (Cu) и пленочного электрода, полученного электроосаждением меди на подложку из стеклоглерида (Cu/Cu). На ЦВА медного электрода в растворе КОН (рисунок, а) наблюдаются характерные пики окисления/восстановления, обусловленные переходами $\text{Cu}(0) \rightarrow \text{Cu}(\text{I}) \rightarrow \text{Cu}(\text{II}) \rightarrow \text{Cu}(\text{III})$. При добавлении этанола наблюдается увеличение тока в области +0,6 В... +0,9 В, связанное с необратимым окислением спирта. Ток окисления имеет линейный отклик при содержании спирта 0,1 – 1,0 об.% (рису), причем, чувствительность определения с использованием Cu и Cu/Cu электродов примерно одинакова.



Циклические вольтамперограммы медного электрода в среде КОН (0,5 моль/дм³) при содержании C₂H₅ОН (об.%): 0 (1); 0,6 (2); 0,8 (3) – а; зависимость тока окисления от объемного содержания C₂H₅ОН – б

Мешающее влияние на определение содержания этанола в винах (9–12 об.%, C₂H₅ОН) оказывают сахара (глюкоза, сахароза), которые окисляются на медных электродах в щелочной среде в области близких потенциалов. Было установлено, что определение C₂H₅ОН возможно только в сухих винах с низким (менее 0,3 мас. %) содержанием сахара.

АПРОБАЦИЯ $\text{Sr}_{4-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ В КАЧЕСТВЕ МАТЕРИАЛОВ МЕМБРАН ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ*Кириллова Е.М., Штин С.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Медь относится к тяжелым металлам. Соединения меди могут быть токсичны при превышении ПДК в окружающей среде. Содержание меди необходимо контролировать во многих промышленных, природных и биологических объектах. Потенциометрический метод анализа с использованием ионоселективных электродов является точным, чувствительным и экспрессным. Перспективное направление развития ионометрии – получение новых электродноактивных материалов и внедрение их в аналитическую практику. Целью настоящей работы является поиск новых медьселективных электродов на основе ниобатов стронция-меди.

Для достижения цели изготовлены угольно-пастовые электроды (УПЭ) на основе $\text{Sr}_{4-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x = 0,1; 0,2; 1,0$) с использованием в качестве связующего вазелинового масла. Для электродов изучены их электрохимические характеристики: область линейности, крутизна электродной функции, зависимость потенциала от рН раствора, потенциометрические коэффициенты селективности. Предел обнаружения изученных электродов достигает $1,0 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³. Рабочая область рН не установлена, что свидетельствует о необходимости строго поддерживать значение рН растворов при работе с УПЭ. Изучение области линейности электродных функций при различных значениях рН позволило установить, что оптимальные результаты получаются при рН = 4,5 и рН = 9,5. Коэффициенты потенциометрической селективности исследуемых электродов определены методом смешанных растворов с постоянной концентрацией мешающего иона. Показана большая селективность электродов к ионам Cu^{2+} в присутствии однозарядных ионов по сравнению с двухзарядными.

Сконструированные угольно-пастовые медьселективные электроды апробированы в качестве индикаторных в комплексонометрическом и осадительном титровании медьсодержащих водных растворов с потенциометрической индикацией конечной точки титрования. Титрантами являлись ЭДТА и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ соответственно. Комплексонометрическое титрование проводили с использованием ацетатно-аммиачного (рН = 8 и 9) и аммиачного (рН = 9,5) буферных растворов. Для осадительного титрования использовали уксусно-ацетатный (рН = 4,5) и аммиачный (рН = 9,5) буферные растворы. Лучшие результаты получаются при рН = 9, погрешность определения ионов меди не превышает 2 %.

Сконструированные электроды апробированы в методе прямой потенциометрии для определения содержания меди в модельных растворах. Наименьшая погрешность установлена при использовании аммиачного буферного раствора с рН = 9,5. При снижении концентрации меди в модельном растворе относительная погрешность определения возрастает.

**ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
N-(2-ГИДРОКСИБЕНЗОИЛ)-N'-(П-ТОЗИЛ)ГИДРАЗИНА
С ИОНАМИ КОБАЛЬТА (II) В АММИАЧНЫХ СРЕДАХ**

Лахтина Н.С., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т.

Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15

К перспективным реагентам для концентрирования металлоионов, можно отнести ацилсульфонилгидразины (АСГ) – хелатообразующие лиганды, содержащие в своем составе гидразидную группу, способную к образованию прочных комплексных соединений с ионами цветных металлов.

Целью настоящей работы было исследование реакции комплексообразования N-(2-гидроксibenzoил)-N'-(п-тозил)гидразина (ГБСГ) с ионами Co(II) в аммиачной среде с целью определения возможности применения реагента в процессах концентрирования цветных металлов, а в частности разработки методики для определения ионов Co(II) в продуктах после флотационного обогащения.

Изучение комплексообразования ГБСГ с ионами Co(II) в аммиачных средах проводилось спектрофотометрическим методом. Продуктом фотометрической реакции реагента с ионами Co(II) является раствор темно-зеленого цвета. Природу образующего комплексного соединения ионов Co(II) с ГБСГ в аммиачной среде доказывали в варианте «экстракция-реэкстракция». Степень извлечения (99,9 %) подтверждает образование комплексного соединения.

Найдены оптимальные условия образования комплексного соединения ионов Co(II) с ГБСГ. Максимальное светопоглощение наблюдается при длине волны 370 и 570 нм. Оптимальный интервал pH комплексообразования составляет от 11,3 до 11,6. Время развития окраски комплексного соединения составляет 5 минут. Изучено влияние количества реагента на полноту образования комплексного соединения.

В оптимальных условиях построены градуировочные графики при длине волны 370 и 570 нм. Закон Бугера – Ламберта – Бера выполняется в интервале от 0,3 до 2,1 мг Co(II) в 25 мл раствора при длине волны 370 нм. Кажущийся молярный коэффициент составляет 1160. При длине волны 570 линейность градуировочного графика наблюдается в интервале от 0,3 до 2,4 мг Co(II) в 25 мл раствора. Кажущийся молярный коэффициент составляет 210.

Методами насыщения, сдвига равновесий и кондуктометрического титрования определены молярные соотношения в растворе комплексного соединения – [Co(II)]:[ГБСГ]=1:2.

По методу разбавления Бабко рассчитана условная константа устойчивости комплекса ГБСГ с ионами Co(II), которая составила $2,01 \cdot 10^{13}$ при длине волны 370 нм и $3,24 \cdot 10^{12}$ при длине волны 570 нм.

**ВЫБОР СПОСОБА ПОДГОТОВКИ ПРОБ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
АЛЮМИНИЯ, КАЛЬЦИЯ, ТИТАНА И БОРА
В ФЕРРОСИЛИКОМАНГАНЦЕ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ**

Лузянина П.А., Морозова М.В., Неудачина Л.К.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Ферросплавы – это сплавы железа с различными элементами. Эти материалы используются для раскисления и легирования различных сплавов, сталей, чугунов. Однако положительное влияние элементы, входящие в состав ферросплавов, оказывают только при определенных концентрациях. При более низких или высоких содержаниях вводимых элементов может проявляться негативный эффект. Вследствие этого важной аналитической задачей является контроль количественного состава ферросплавов. Кроме того, при анализе ферросплавов одна из главных проблем – выбор подходящего способа разложения и подготовки пробы.

Целью данной работы является выбор способа подготовки проб для определения алюминия, кальция, титана и бора в стандартном образце ферросиликомарганца ИСО Ф23-1 методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП).

Регистрацию аналитического сигнала анализируемых растворов проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6500 DUO (Thermo Scientific, США), снабженном оптической системой Эшелле, радиочастотным генератором, полупроводниковым CID-детектором с термоэлектрическим охлаждением, плазменной горелкой и системой ввода образца с перистальтическим насосом.

Первая методика разложения образца предполагала сплавление навески пробы с гидроксидом калия и последующим растворением плава в смеси соляной и фосфорной кислот. Вторая – растворение пробы с использованием азотной, фтористоводородной и хлорной кислот. В основе третьей методики лежит вариант разложения ферросиликомарганца в системе HotBlock. После разложения в полученных растворах проб было определено содержание алюминия, кальция, титана и бора методом АЭС-ИСП. Измерение аналитического сигнала осуществляли на длинах волн наиболее чувствительных и свободных от спектральных наложений. Контроль правильности полученных результатов был произведен с использованием метода добавок.

По итогам эксперимента были выбраны способы разложения стандартного образца ферросиликомарганца ИСО Ф23-1. Проведено определение содержания алюминия, кальция, титана и бора в полученных растворах методом АЭС-ИСП.

ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ α -ПИНЕНА И ТЕРПЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ: ВЫБОР ПОДХОДЯЩЕГО ЭКСТРАГЕНТА

Мальшев А.Н., Куликова Е.Ю., Меньшиков С.Ю.

Уральский государственный горный университет
620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, д. 30

Жидкостная экстракция появилась весьма давно и зарекомендовала себя как эффективный и относительно простой метод извлечения интересующих веществ. В процессе приготовления флотореагента-пенообразователя на основе скипидара мы столкнулись с проблемой максимального извлечения альфа-пинена и терпеновых углеводородов из водного раствора оксидата скипидара. Исходя из чего нами были выбраны и проверены чистые экстрагенты такие как гексан, бензол и хлороформ. А также бензин АИ-92 Газпром, так как экстрагирование α -пинена в промышленных масштабах можно и нужно осуществлять более дешевыми продуктами.

Результаты экстракции были получены с применением метода газовой хроматографии. Условия хроматографирования для анализа скипидара-стандарта и оксидата скипидара: газовый хроматограф Shimadzu GC-2030 с ПИД, GsBP-5MS (30 м, 0,25 мм, 0,25 μ m); температура в инжекторе 250 $^{\circ}$ C и детекторе 300 $^{\circ}$ C; анализ проводился в режиме программирования температуры термостата – начальная температура - 40 $^{\circ}$ C (3 мин) с увеличением температуры до 280 $^{\circ}$ C со скоростью 10 $^{\circ}$ C в минуту, конечная температура удерживалась в течение 35 минут до окончания анализа. Газ-носитель - H_2 .

Начальная концентрация α -пинена в скипидаре стандарте составила 43,73 %, а терпеновых углеводородов (терпинеол, терпенил ацетат, терпинолен) – 4,7 %.

Анализируемый раствор состоял из 40 мл воды, 5 мл скипидара и 5 мл экстрагента.

Во всех случаях использования чистых реактивов, после экстракции, концентрация α -пинена была выше, чем в стандарте. Данные приведены без учета концентрации экстрагента в растворе. Гексан – 47,42 %, бензол – 46,78 %, хлороформ – 48,13 %. А с терпеновыми углеводородами ситуация обратная для гексана - 3,4 %, бензола – 3,77 %, хлороформа – 3,48 % (не удалось идентифицировать терпинолен). Увеличение содержания α -пинена можно связать с тем, что некоторые компоненты скипидара могли хуже извлекаться с экстрагентами, как в случае с хлороформом, где отсутствует терпинолен.

В случае с бензином АИ-92 концентрация извлеченного α -пинена составила 35 %, а суммарная концентрация терпеновых углеводородов 1,47 %. Причем терпинолен отсутствует как в случае с хлороформом.

Таким образом, можно говорить о том, что для экстракции α -пинена наиболее подходит гексан, а для терпеновых углеводородов бензол.

Исследование подготовлено в соответствии с государственным заданием на выполнение НИР для ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет» № 075-03-2022-401 от 12.01.2022.

СОРБЦИЯ АРГИНИНА МАТЕРИАЛОМ НА ОСНОВЕ СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННОГО ХИТОЗАНА

Нурмухаметова К.Р., Лебедева Е.Л., Петрова Ю.С., Неудачина Л.К.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Аминокислоты выполняют важную роль в жизни человека, выступая в качестве незаменимых компонентов питания, регулирующих различные функции организма. Одной из 20 незаменимых аминокислот является аргинин. Он отвечает за синтез белков и протеина, обеспечивает нормальную работу всех органов человеческого тела. Низкое содержание аргинина в биологических объектах наряду с их сложным составом обуславливает необходимость разработки соответствующих гибридных методов анализа для его определения.

Целью данной работы является установление оптимальных условий сорбционно-электрофоретического определения аргинина в водном растворе.

Первым этапом работы было исследование стабильности водных растворов аргинина. В ходе выполненного эксперимента были получены электрофореграммы (ЭФГ) растворов аргинина с концентрацией 10^{-4} моль/дм³ сразу после приготовления, а также через различные промежутки времени. Для регистрации ЭФГ применяли систему капиллярного электрофореза «Капель-105М» (ГК «Люмэкс») с немодифицированным кварцевым капилляром. В качестве фонового электролита использовали 0,01 моль/дм³ тетраборатный буферный раствор (рН 9,18). Установлено, что раствор аминокислоты остается стабильным в течение как минимум 320 минут (5 часов).

Для исследования возможности количественного определения аргинина записывали ЭФГ растворов аминокислоты с различной концентрацией. Для пика, соответствующего аминокислоте, измеряли время миграции, высоту и площадь. Далее строили зависимость высоты, площади и приведенной площади пика (отношения площади ко времени миграции) от концентрации аргинина.

Установлено, что зависимости площади и приведенной площади пика от концентрации линейны в диапазоне $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

Далее была изучена сорбция аргинина ($C(\text{Arg})=5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³) сорбентом на основе сшитого глутаровым альдегидом сульфэтилированного хитозана со степенью модифицирования 1.0 (СЭХ 1.0) из аммиачно-ацетатного буферного раствора в диапазоне рН 4.0-9.0. Масса СЭХ 1.0 составляла 0.0200 г, объем раствора – 10.0 см³, время контакта фаз – 1, 3 и 5 ч. Установлено, что в интервале рН от 4.0 до 9.0 степень извлечения аргинина слабо зависит от кислотности раствора и составляет порядка 15–30 %.

ПОДБОР ВОДНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Рябова Д.В., Костерина М.Ф., Нейн Ю.И.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

При добыче и транспортировке газа и нефти в трубах происходит образование асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО), вызывающих осложнения в работе скважин, нефтепромыслового оборудования и трубопроводов.

Наиболее распространенными среди методов удаления АСПО являются химические методы удаления, а именно: применение органических растворителей АСПО. Особенно актуальным является использование водных растворов ПАВ, которые являются мощными смесями, поскольку их действие сводится к диспергированию АСПО и отмыву.

Нами были исследованы растворы на основе товарных продуктов Женилен, Syntilor, ТМС МЛ-51 при различных температурах. Было обнаружено, что при температуре 30 °С наилучшей эффективностью обладают составы на основе Syntilor с добавлением ТМС МЛ-51, но при понижении температуры до 25 °С моющая способность значительно снижалась. Для повышения эффективности раствора в состав был добавлен «Полипав», что привело к восстановлению моющей способности. Полученные растворы являются сильнощелочными, рН готовых растворов 12,7, что может привести к повышенному износу прокладочных материалов оборудования. Для понижения щелочности к раствору был добавлен дигидрофосфат калия, что позволило получить состав с меньшим значением рН и улучшенными характеристиками работы при температуре 25 °С.

В работе рассмотрен подбор оптимальной концентрации, температуры и рН водных растворов для эффективного удаления АСПО.

По результатам опытов была рассчитана моющая способность растворителя, данные приведены в таблице.

Экспериментальные данные

Состав водных растворов	рН	Температура, °С	Моющая способность, %
Syntilor:ТМС МЛ-51 и Полипав	12,7	25	91
ТМС МЛ-51 и Полипав	10,8	30	72
ТМС МЛ-51, Полипав и $\text{KН}_2\text{P}\text{O}_4$	9,4	25	100

Были дополнительно проведены исследования влияния растворителей на коррозионную стойкость трубопроводов.

Полученные результаты позволяют учесть свойства данных растворов для удаления АСПО при их хранении и эксплуатации.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ,
ВЫМЫВАЕМЫХ ИЗ ЛИСТВЕННОГО ОПАДА
СЕМЕЙСТВА БЕРЕЗОВЫХ**

Сарапульцева П.Ю.⁽¹⁾, Исидоров В.А.⁽²⁾

⁽¹⁾ Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15

⁽²⁾ Белостокский технический университет
15-351, Польша, г. Белосток, ул. Wiejska 45A

Ежегодно в пресноводные экосистемы поступает около 2,9 Пг углерода из листового опада. Этот материал подвергается микробиологическому разложению в анаэробных условиях, приводящему к образованию «парниковых» газов: метана и углекислого газа. Наряду с биологическими протекают также физико-химические процессы, важнейшим из которых для водных экосистем является выщелачивание. Вымываемые РОВ ассимилируются водными макроорганизмами и оказывают влияние на их жизнедеятельность. Однако химический состав РОВ, вымываемых из листового опада, остается практически неизученным.

Проведено изучение состава РОВ, вымываемых из опада. Для исследования использовали свежий опад четырех видов растений семейства березовые (*Betula pendula*, *B. pubescens*, *Carpinus betulus*, *Alnus glutinosa*). Выделение РОВ и их идентификацию осуществляли с помощью твердофазной экстракции и газовой хромато-масс-спектрометрии. Для сравнительной характеристики общего количества РОВ определяли химическое потребление кислорода (ХПК) водных экстрактов спектрофотометрическим методом.

Эксперимент показал, что ХПК водных экстрактов в расчете на 1 г листы находится в интервале 743 – 1118 мг О₂/дм³ и уменьшается в ряду: *Alnus glutinosa* > *Carpinus betulus* > *Betula pendula* > *Betula pubescens*. Химический состав вымываемых соединений видоспецифичен. В экстрактах всех видов опада идентифицировано более 200 органических соединений. Наиболее разнообразными по составу являются экстракты *Betula pubescens* и *Carpinus betulus*. Главные фракции РОВ *Alnus glutinosa* и *Carpinus betulus* образованы углеводами, *Betula pendula* – ароматическими соединениями, *Betula pubescens* – сесквитерпеноидами и неидентифицированными соединениями. Значительный вклад в состав РОВ также вносят разнообразные ароматические соединения (фенолкарбоновые кислоты) и алифатические кислоты.

Дальнейшее развитие начатых исследований заключается в изучении процессов вымывания органических соединений из листового опада в сухопутных (лесных) экосистемах, которые играют главную роль в процессе круговорота углерода и питательных веществ в глобальном масштабе. Наибольший интерес представляет изучение РОВ, вымываемых из листового опада на разных стадиях его разложения, а также влияния кислотных дождей на состав РОВ и на скорость разложения опада.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ СВОЙСТВА
N-БЕНЗОИЛ-N'-(2-НАФТИЛСУЛЬФОНИЛ)ГИДРАЗИНА***Созинова О.М., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т.*Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15

Изучены физико-химические свойства и процессы комплексообразования N-(ацил)-N'-(2-нафтилсульфонил)гидразинов общей формулой $RC(O)NHNHSO_2C_{10}H_7$, где $R = C_5H_{11}$; $C_4H_9CH(C_2H_5)$; $C_{12}H_{25}$; $C_{14}H_{29}$ с ионами цветных металлов в аммиачных средах. Реагенты зарекомендовали себя, как хорошие осадители и собиратели ионов цветных металлов.

Для дополнения ряда N-(ацил)-N'-(2-нафтилсульфонил)гидразинов и для выявления различных корреляционных зависимостей целью настоящей работы являлось изучение физико-химических и поверхностно-активных свойств N-бензоил-N'-(2-нафтилсульфонил)гидразина (БНСГ) с целью определения возможности применения реагента в процессах концентрирования ионов цветных металлов.

Растворимость реагента исследована в этаноле, 0,1 моль/л растворе КОН, толуоле, хлороформе, гексане методами спектрофотометрии и гравиметрии. Установлено, что БНСГ плохо растворяется в гексане, умеренно растворим в толуоле и в 0,1 моль/л растворе КОН, хорошо растворим в хлороформе и этиловом спирте.

Кислотно-основные равновесия в растворах реагента изучены спектрофотометрическим методом. Полученные значения констант кислотной диссоциации ($pK_{a1}=7,78 \pm 0,42$; $pK_{a2}=13,53 \pm 0,44$) доказывают, что БНСГ является слабой двухосновной кислотой. По полученным данным можно предположить, что комплексообразование БНСГ с ионами цветных металлов будет происходить в щелочных средах.

При проведении флотации важным условием является достаточная устойчивость реагента. Изучена гидролитическая устойчивость БНСГ спектрофотометрическим методом. Результаты исследования показали, что растворы реагента достаточно устойчивы во времени в щелочных средах: степень гидролиза в течение двух часов составляет 8,10%.

Адсорбцию БНСГ на границе раздела спиртово-щелочной раствор – воздух изучали с помощью сталагмометрического метода. Реагент снижает поверхностное натяжение более чем в два раза, поэтому его можно отнести к ПАВ. Поверхностная активность БНСГ составила $G = 0,02 \text{ Н} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$.

Флотационное извлечение металлов зависит от характера и свойств образующихся пен. Изучена устойчивость объема пен во времени в водных растворах БНСГ в интервале концентраций $2,5 \cdot 10^{-3} - 1,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Полученные значения исследований показали, что образуются умеренно устойчивые пены. Поэтому при проведении ионной флотации возможно потребуются введение дополнительного пенообразователя.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИСИЛОКСАНОВ
В СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ**

Стрельцова Х.И.⁽¹⁾, Холмогорова А.С.⁽¹⁾, Неудачина Л.К.⁽¹⁾, Осипова В.А.⁽²⁾

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

В настоящее время известны различные способы извлечения благородных металлов из растворов: электролиз, цементация, осаждение. Но они не могут быть применимы к бедным по содержанию растворам серебра, золота и элементов платиновой группы. Одним из наиболее перспективных направлений развития в области разделения и концентрирования ионов металлов является сорбция на полимерных материалах с различными привитыми функциональными группами.

Экспериментальная часть нашей работы заключалась в исследовании сорбции ионов благородных металлов – Pd (II), Au (III) и Pt (IV) – на дитиооксанидированном полисилоксане (ДТОАПС) из солянокислых растворов в интервале значений pH от 0 до 5 на фоне сопутствующих компонентов. Для этого навески сорбента массой 0,0100 г с диаметром зерна менее 0,071 мм поместили в конические колбы и залили 50,0 см³ сорбционных растворов с исходной концентрацией ионов каждого металла 10⁻⁴ моль/дм³. Спустя 7 суток профильтровали полученные системы с помощью фильтра «синяя лента». Концентрации ионов металлов в растворах до и после сорбции установили на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6500 Duo.

На графике зависимости $a=f(\text{pH})$ (где a – степень сорбции, ммоль/г) практически во всей исследуемой области кислотности среды наблюдается селективное извлечение ионов благородных металлов по сравнению с сопутствующими ионами бария (II), кальция (II), кадмия (II), кобальта (II), меди (II), магния (II), никеля (II), стронция (II), цинка (II). Степень сорбции неблагородных металлов не превышает 0,10 ммоль/г. В интервале кислотности среды pH=3–5 наблюдается наибольшее извлечение ионов благородных металлов из растворов: степень сорбции золота (III) достигает значения 0,47 ммоль/г, палладия (II) – 0,46 ммоль/г, платины (IV) – 0,40 ммоль/г. Таким образом, дитиооксанидированный полисилоксан можно использовать для группового извлечения вышеперечисленных ионов металлов.

В сильноокислых средах (pH<3) происходит понижение сорбции ионов благородных металлов и наблюдаются существенные различия в степенях извлечения Pd (II), Au (III) и Pt (IV): степень сорбции палладия (II) превышает значение 0,37 ммоль/г, в то время как степень сорбции золота (III) и платины (IV) стремится к нулю. Эта особенность может быть положена в основу разработки методики отделения ионов палладия (II) на ДТОАПС от ионов золота (III) и платины (IV).

ОБЗОРНЫЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДСТВ ПОЖАРОТУШЕНИЯ

Терещенко М.Д.

Пермский национальный исследовательский политехнический университет
614990, г. Пермь, Комсомольский пр., д. 29

Огнетушащие порошковые составы, изготавливаемые в промышленных условиях, давно известны и хорошо себя зарекомендовали, имеют ряд достоинств. Целью данной статьи является проведение анализа существующих ингибиторов горения в пожаротушащих средствах.

В литературе приведены следующие ряды ингибирующей эффективности веществ. Данные вещества представлены в ряду в порядке убывания. $\text{LiF} > \text{LiC} > \text{NaF} > \text{KF} > \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} > \text{NaCl} > \text{KI} > \text{NaI} > \text{NaBr} > \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 > \text{KCl} > \text{K}_2\text{CO}_3 > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaSO}_4 > \text{NaF} > \text{NaHCO}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{CaCO}_3$. Однако некоторые вещества из этого ряда либо дорогие, либо продукты его разложения обладают вредными экологическими свойствами, поэтому используются в особых условиях.

В качестве основы для огнетушащих порошков используют фосфорно-аммонийные соли (моно-, диаммонийфосфаты, аммофос), карбонат и бикарбонат натрия и калия, хлориды натрия и калия. Соли лития не используются из-за высокой стоимости. Соединения со фтором, не используются для этих целей из-за их токсичности. Некоторые фосфор- и азот содержащие соединения, к примеру аммофос, при нагревании до определенной температуры способны разлагаться с выделением токсичных компонентов.

Наиболее широко используются карбонаты и бикарбонаты, которые от воздействия высокой температуры в очаге горения выделяют углекислый газ, который затрудняет доступ кислорода воздуха в очаг горения. Практически все соли гигроскопичны и подвержены слеживаемости в какой-либо степени.

Оксиды алюминия, магния, титана, кремния, хлориды калия, натрия, магния, нитриды бора, алюминия, кремния, графит, сажа – чаще всего выступают в качестве высокотемпературной добавки.

Наравне с индивидуальными веществами также используются природные материалы, такие как осадочные породы (тальк, глинозем или корунд, вермикулит, цеолит, глина, песок, гипс).

Также присутствует тенденция искать более эффективные и дешевые огнетушащие вещества, к примеру: отходы каких-либо производств, а именно, мелко измельченное стекло или алюмосиликатных микросфер, представленные в патенте РФ №2465938. В настоящее время, можно отметить, что при разработке огнегасящих веществ учитывается не только их эффективность и стоимость, но и какое влияние они оказывают на окружающую среду и человека. В связи с этим, в промышленных образцах используются, не всегда самые эффективные, но одни из самых безопасных и доступных веществ. Поэтому большое распространение получили карбонаты щелочных металлов, и большинство порошковых составов создаются на их основе.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ СВОЙСТВА
N-(БЕНЗОИЛ)-N'-(ФЕНИЛСУЛЬФОНИЛ)ГИДРАЗИНА***Уланова С.И., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т.*Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15

Ацилсульфонилгидразины (АСГ) проявили себя как перспективные хелатообразующие реагенты при концентрировании ионов цветных металлов. Исследованы физико-химические свойства N-ацил-N'-(п-толуолсульфонил)гидразинов общей формулой $RC(O)NHNHSO_2C_6H_4(CH_3)$, где $R = H, C_2H_5, C_3H_7, C_6H_{13}, C_4H_9CH(C_2H_5), C_{12}H_{25}$. Изучены процессы комплексообразования АСГ с ионами $Cu(II)$, $Co(II)$ и $Ni(II)$ в аммиачных и щелочных растворах. Показана возможность использования реагентов в качестве собирателей для ионной флотации цветных металлов.

Работа посвящена исследованию физико-химических и поверхностно-активных свойств N-(бензоил)-N'-(фенилсульфонил)гидразина (БФСГ) для оценки возможности применения реагента в процессах концентрирования ионов цветных металлов.

Методами рефрактометрии, спектрофотометрии и гравиметрии изучена растворимость реагента. Выяснено, что БФСГ хорошо растворим в этаноле, 0,1 моль/л растворе КОН и хлороформе; умеренно растворим в толуоле и плохо растворим в гексане. Реагент может быть использован в процессах экстракции и флотации.

Кислотно-основные равновесия в растворах БФСГ изучены спектрофотометрическим методом. Спектры поглощения растворов реагента в кислой, нейтральной и щелочной областях различны, что подтверждает существование молекулярной и ионизированных форм реагента. При оптимальной длине волны построена зависимость оптической плотности раствора реагента от pH, на которой зафиксированы два перегиба, соответствующие двум ступеням диссоциации БФСГ. Рассчитанные значения констант кислотной диссоциации составили: $pK_{a1} = 7,88 \pm 0,35$ и $pK_{a2} = 13,01 \pm 0,59$.

Для проведения флотации важным условием является достаточная устойчивость реагента. Гидролитическую устойчивость определяли спектрофотометрическим методом в 0,1 моль/л растворе КОН. Качественный состав изучаемого раствора БФСГ в течение часа был постоянен, и степень гидролиза через 15 минут составила 11,4%.

Адсорбцию БФСГ на границе раздела водно-спиртовой раствор – воздух изучали сталагмометрическим методом. Реагент не снижает поверхностное натяжение на границе стандартный раствор – воздух, поэтому его нельзя отнести к ПАВ.

При проведении флотации интерес представляет изучение устойчивости образующихся пен и изменение их объема во времени. В интервале концентраций реагента ($1,25 \cdot 10^{-3} - 3,90 \cdot 10^{-5}$ моль/л) БФСГ не образует устойчивых пен.

СЛОИСТЫЕ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫЕ ОКСИДЫ $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Ti}_{1-x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{O}_4$ – НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ФОТООКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Упорова А.М.^(1,3), Бажал В.В.⁽¹⁾, Муфтахутдинов А.Р.⁽²⁾,
Деева Ю.А.^(1,3), Чупахина Т.И.^(3,4)

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

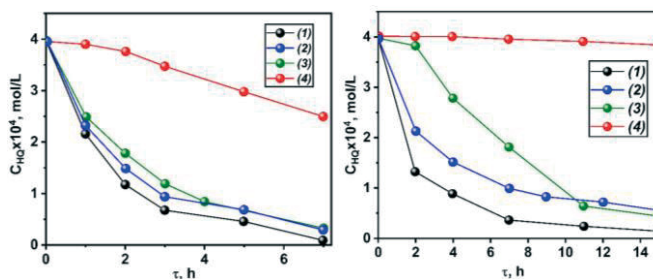
⁽²⁾ Казанский федеральный университет
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

⁽³⁾ Институт химии твердого тела УрО РАН
620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

⁽⁴⁾ Уральский государственный горный университет
620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, д. 30

Фенол и его производные являются опасными загрязнителями водных ресурсов. Попадание в водоем незначительного количества фенольных соединений приводит к уменьшению способности водного объекта к саморегенерации. Для удаления фенольных соединений из воды перспективно применение методов каталитического окисления в условиях УФ-облучения и облучение в спектральном диапазоне видимого света. В данной работе проведены исследования фотоокисления 1,4 диоксибензола (ГХ) под действием новых катализаторов на основе слоистых перовскитоподобных оксидов $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Ti}_{1-x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{O}_4$ ($x=0.2$ (1), $x=0.3$ (2) и $x=0.5$ (3)).

На рисунке представлены кинетические кривые изменения концентрации ГХ под действием УФ-облучения на исследуемых образцах.



Фотоокисление ГХ на $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Ti}_{1-x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{O}_4$ ($x=0.2$ (1); $x=0.3$ (2) и $x=0.5$ (3)), ГХ (4), при облучении УФ-светом (слева) и синим светом (справа)

Незначительное количество Cu^{2+} в подрешетке Sr_2TiO_4 влияет на эффективность разделения фотогенерированных электронно-дырочных пар и расширяет ее спектральный рабочий диапазон в видимую область. Оптимальным составом для окислительного фотокатализа является твердый раствор $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Ti}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_4$. Увеличение концентрации Cu в $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Ti}_{1-x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{O}_4$ (более 10%) значительно снижает фотоактивность материала.

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА N-[2-(ПИРИДИН-2-ИЛ)ЭТИЛ]-ТАУРИНА

Филимонова О.В., Жарков Г.П., Петрова Ю.С., Неудачина Л.К.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Одной из важных проблем современной координационной химии является исследование процессов комплексообразования биоллигандов с катионами металлов. С этой точки зрения значительный интерес представляет изучение свойств производных таурина, обладающего выраженной физиологической активностью. В данной работе исследуются комплексообразующие свойства впервые синтезированного в ИОС УрО РАН N-[2-(пиридин-2-ил)этил]-таурина (2-ПЭТ).

Протолитические и комплексообразующие свойства 2-ПЭТ исследованы методом рН-потенциометрического титрования растворов реагента в отсутствие и в присутствии катионов Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} . Полученные результаты приведены в таблице.

Показатели констант кислотной ионизации и логарифмы общих констант образования моно- и бис-комплексов ($I = 0.1$ моль/дм³, $T = 298 \pm 1$ К)

	Таурин [1]		2-(2-аминоэтил) пиридин [2]		2-ПЭТ (настоящая работа)	
pK_{a1}	н.д.		3.90		3.80±0.03	
pK_{a2}	8.93±0.02		9.55		8.67±0.02	
Акцептор	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$
Cu^{2+}	3.56±0.07	6.52±0.20	7.5	13.1	6.06±0.10	10.0±0.11
Ni^{2+}	2.77±0.05	5.52±0.14	5.2	8.43	4.54±0.08	7.85±0.10
Co^{2+}	2.09±0.05	5.37±0.11	н.д.	н.д.	3.04±0.11	4.79±0.68
Zn^{2+}	н.д.	5.00±0.03	н.д.	н.д.	2.62±0.52	6.24±0.16

По рассчитанным значениям констант, установлено, что введение 2-(пиридин-2-ил)этил заместителя в состав таурина приводит к ослаблению основности его аминогруппы. По сравнению с таурином устойчивость металлокомплексов 2-ПЭТ возрастает несмотря на то, что основность атома азота аминогруппы в составе исследуемого лиганда уменьшается. Это обстоятельство объясняется дополнительной координацией пиридинового азота. В целом, по устойчивости комплексов с 2-ПЭТ ионы металлов можно расположить в следующей последовательности: $\text{Zn}^{2+} < \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$, соответствующей известному ряду Ирвинга – Вильямса [1, 2].

1. Петрова Ю.С., Неудачина Л.К. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58, № 5. С. 697.

2. NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes, Version 8.0, 2004.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (Russian Science Foundation) № 21-73-00052, <https://rscf.ru/project/21-73-00052/>.

**КИНЕТИКА СОРБЦИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ
О-СУЛЬФОАМИНОПОЛИСТИРОЛОМ**

Чусовитина М.А.⁽¹⁾, Жарков Г.П.⁽¹⁾, Петрова Ю.С.⁽¹⁾,
Пестов А.В.^(1,2), Неудачина Л.К.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Серебро – металл, широко используемый в медицине, электротехнике, ювелирном производстве. При его определении в составе различных объектов во многих случаях используются сорбционные методы разделения и концентрирования. Сложный состав матриц, в составе которых необходимо контролировать содержание серебра, обуславливает потребность в новых высокоселективных материалах для его концентрирования.

Целью работы являлось исследование влияния времени контакта фаз на сорбцию серебра (I) из многокомпонентного раствора сорбентом на основе о-сульфоаминополистирола со степенью модифицирования 0.35 (САП 0.35). Сорбент впервые синтезирован в ИОС УрО РАН под руководством к.х.н. А.В. Пестова.

Сорбционный эксперимент проводили методом ограниченного объема при постоянном перемешивании в аммиачно-ацетатном буферном растворе с pH 5.0, содержащим катионы металлов: меди (II), никеля (II), свинца (II), кобальта (II), кадмия (II), цинка (II), магния (II) и кальция (II). Исходная концентрация раствора составляла 10^{-4} моль/дм³, объем раствора – 0,05 дм³, масса сорбента 0.02 г. Концентрации ионов металлов в растворах до и после сорбции определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре Solaar M6.

Построены интегральные кинетические кривые сорбции ионов металлов САП 0.35 при их совместном присутствии в аммиачно-ацетатном буферном растворе с pH 5.0. Установлено, что во всем интервале времен контакта фаз сорбент селективно извлекает серебро (I), равновесие сорбции устанавливается в течение 60 минут, что соответствует степени извлечения, равной 82 %. Извлечение сопутствующих ионов металлов не превышает 15 %.

Сорбцию ионов металлов САП 0.35 в динамических условиях исследовали путем пропускания раствора, содержащего ионы серебра (I) и меди (II), через патрон с сорбентом. По результатам эксперимента получены выходные динамические кривые сорбции, рассчитаны значения емкости сорбента. Установлено, что САП 0.35 селективно извлекает серебро (I) по сравнению с медью (II), определено значение pH, отвечающее максимальной селективности сорбции.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (Russian Science Foundation) № 21-73-00052, <https://rscf.ru/project/21-73-00052/>

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ
В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ НЕОНОЛА АФ 9-10***Шильковская Д.О.*Институт технической химии УрО РАН
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3

Оксиэтилированные нонилфенолы ($C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_nH$, неонол АФ 9- n , где n – степень оксиэтилирования), как и другие неионные оксиэтилированные ПАВ способны образовывать расслаивающиеся системы при нагревании их водных растворов или высаливании неорганическими солями. Ранее исследованные системы на основе неонолов АФ 9-12 и АФ 9-25 обладают существенным недостатком – высоким значением температур расслоения водных растворов, в связи с чем их использование для экстракции без применения высаливателей ограничено. Представляло интерес рассмотреть возможность разработки экстракционных систем на основе неонолов с меньшей степенью оксиэтилирования, например, неонол АФ 9-10, который является более гидрофобным и, как следствие, имеет меньшую температуру расслоения водных растворов.

Двойная система неонол АФ 9-10 – вода изученная визуально-политермическим методом характеризуется нижней критической точкой растворимости (НКТР) при 68 °С (3,0 мас. % неонол АФ 9-10), однако, экстракцию в ней можно осуществлять лишь при температуре более 75 °С, когда образующиеся фазы имеют достаточную для разделения разность в плотностях.

С целью снижения температуры процесса и расширения экстракционных возможностей системы изотермическим методом сечений исследованы фазовые равновесия системе неонол АФ 9-10 – $(NH_4)_2SO_4$ – вода при 25 °С. Обнаружены области ненасыщенных растворов, расслаивания, монотектичного равновесия и кристаллизации сульфата аммония. Область расслаивания расположена вблизи вершины воды (85 мас. % воды и менее) и смещена к двойной системе сульфат аммония – вода, что позволяет осуществлять экстракцию из достаточно разбавленных растворов.

Для оценки экстракционной способности разработанных систем исследовано межфазное распределение ряда органических комплексобразующих реагентов. Установлено, что со значениями коэффициентов распределения более 40 в системе неонол АФ 9-10 – $(NH_4)_2SO_4$ – вода извлекаются: арсенazo I, арсенazo III, метилтимоловый синий, бериллон II, ксиленоловый оранжевый, а также хромазурол S. В системе неонол АФ 9-10 – вода коэффициенты распределения всех изученных реагентов не превышают 40. Установлены корреляционные зависимости между гидрофильностью красителя и его коэффициентом распределения и показано, что использование неорганического высаливателя приводит к снижению содержания воды в образующейся фазе, обогащенной ПАВ, и увеличению извлечения органических реагентов. Полученные данные позволили выбрать реагенты, которые могут быть использованы для дальнейшей разработки методик концентрирования ионов металлов.

**НАБУХАНИЕ СЕНСОРНОГО МАТЕРИАЛА
НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА, ИМПРЕГНИРОВАННОГО
ТЕТРАБОРАТОМ НАТРИЯ, В РАСТВОРАХ УГЛЕВОДОВ**

Щемелев И.С., Иванов А.В.

Московский государственный университет
119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1

Разработка внелабораторных способов установления качества пищевых продуктов – одно из наиболее перспективных направлений современной аналитической химии. К настоящему времени создано много сенсорных материалов и тест-систем, различающихся между собой по принципу действия и служащих для экспрессного определения тех или иных веществ непосредственно в анализируемых объектах без применения сложной пробоподготовки. К таковым устройствам относят сенсорные матрицы на основе фотонных кристаллов, отклик которых часто напрямую связан с изменением степени набухания чувствительного полимера при его перенесении из растворителя в раствор пробы. Таким образом, актуальной является задача, связанная с поиском полимера, гель которого способен селективно изменять свой объем в присутствии малых содержаний определенного аналита.

В настоящей работе в качестве чувствительного элемента рассмотрен поливиниловый спирт, сшитый эпихлоргидрином, со степенью сшивки 20% (ПВС-20). Для придания селективных свойств полимера к растворенным в анализируемой пробе углеводам и возможности определения их в области низких концентраций ПВС-20 был предварительно выдержан в растворе тетрабората натрия с концентрацией 0,05 моль/дм³ и значением pH 8,5. Известно [1], что в данных условиях тетраборат натрия, перешедший в форму $[B(OH)_4]^-$, способен связываться с 1,3-диольным звеном ПВС с образованием хелатного эфира. Степень набухания геля ПВС определяли методом оптической микрометрии, перенося сферические гранулы из фонового раствора в раствор, содержащий глюкозу. В условиях равновесного эксперимента установлено, что степень набухания линейно уменьшается с ростом концентрации глюкозы в диапазоне от 0 до 20 ммоль/дм³, что связано с десорбцией бора за счет образования хелатного эфира с аналитом. Изучение кинетики набухания гранул ПВС в растворе, содержащем глюкозу, показало, что для достижения равновесной степени набухания ПВС-20 требуется около 30 мин, при этом на кинетической кривой отсутствуют какие-либо экстремумы. Кроме того, система является обратимой: при перенесении гранулы из раствора глюкозы обратно в фоновый раствор объем гранулы возвращается в исходное состояние. Таким образом, поливиниловый спирт является одним из перспективных полимеров для создания сенсорных материалов, с помощью которых возможно селективное определение содержания углеводов в области низких концентраций.

**УСЛОВИЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ СЕРЕБРА(I)
ТИОКАРБАМОИЛИРОВАННЫМ ПОЛИСИЛОКСАНОМ***Щербинин П.А.⁽¹⁾, Холмогорова А.С.⁽¹⁾, Мельник Е.А.^(1,2), Осипова В.А.⁽³⁾*⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Уральский НИИ метрологии

620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д. 4

⁽³⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Данная работа посвящена продолжению исследования возможности применения тиокарбамоилэтиламинопропилполисилоксана (ТКЭАППС) в качестве сорбента, способного селективно извлекать Ag^+ из растворов, содержащих ионы щелочных, щелочноземельных и переходных металлов. Ранее нами определены условия извлечения Ag^+ из многокомпонентных растворов: интервал рН от 1 до 2, создаваемый HNO_3 , масса сорбента 0,1000 г.

С целью определения сорбционных характеристик сорбента экспериментально получены динамические выходные кривые сорбции, на основании которых рассчитана динамическая емкость до проскока по ионам серебра, она составила 0,12 ммоль/г, общая динамическая емкость составила 0,17 ммоль/г. Определен объем пропускаемого раствора равный 90 см³ ($C_{\text{Ag}^+} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³), при котором ионы серебра извлекаются количественно. Также рассмотрено влияние увеличения скорости пропускания раствора и концентрации ионов неблагородных металлов на сорбцию ионов серебра. При увеличении скорости до 4 см³/мин и концентрации ионов неблагородных металлов до $8 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ ухудшение извлечения ионов серебра не наблюдалось, следовательно, ТКЭАППС в условиях преобладания посторонних ионов селективно извлекает Ag^+ .

С целью изучения регенерационных свойств сорбента проведен трехкратный цикл сорбции-десорбции. После пропускания 90 см³ раствора со скоростью 4 см³/мин проводилась их десорбция растворами, содержащими серную кислоту (1 моль/дм³) и тиомочевину (0,5 %; 5 %). После сорбент в патроне промывали небольшим количеством деионизированной воды, после чего цикл проводился еще дважды. Извлечение ионов серебра с каждым последующим циклом уменьшается, однако остается селективным. Степень десорбции серебра также уменьшается. Наибольшая степень извлечения наблюдалась в первом цикле, в нем степень десорбции составила 89%. При проведении десорбции в динамическом режиме не удалось добиться количественного элюирования ионов серебра, причиной может являться недостаточное время контакта сорбента и раствора, поэтому проведен эксперимент по выдерживанию сорбента после сорбции в растворах элюентов в течение шести часов при постоянном перемешивании ($T=313$ К), степень десорбции Ag^+ составила 73 %, что меньше, чем при пропускании элюента через патрон. При динамической десорбции раствор постоянно обновляется, что способствует более полному извлечению серебра.

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ СОПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ ВИНИЛТРИАЗОЛА

Васильева Е.Е., Шаулина Л.П., Кижняев В.Н.

Иркутский государственный университет

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

Проблема концентрирования и выделения платиновых металлов эффективно решается с использованием азотсодержащих комплексообразующих сорбентов. Среди них практический интерес представляют сополимеры на основе 1-винил-1,2,4-триазола, сорбционная активность которых связана с атомом азота в четвертом положении гетероцикла.

Исследована сорбционная способность сополимера 1-винил-3-амино-1,2,4-триазола триэтиленгликоля диметакрилата, который получен в условиях радикальной полимеризации, и представляет белый аморфный порошкообразный продукт с коэффициентом набухания 5 в кислой среде и 5-35 в воде.

Изучение сорбционных характеристик проводили в статических условиях при комнатной температуре по отношению к тетрахлоридному комплексу палладия $[\text{PdCl}_4]^{2-}$. Сорбционная активность полимера исследована в интервале концентраций соляной кислоты 10^{-4} -4М. Максимальное извлечение $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ наблюдается при концентрации $\text{HCl } 10^{-2}$ М, а резкое падение отмечается в интервале 0,1-3М. Проведение сорбции из растворов азотной, серной и соляной кислот показало отсутствие влияния их природы на извлечение аниона палладия.

Для проведения сорбции полимер предварительно обрабатывали раствором соляной кислоты с оптимальным значением $\text{pH}=2$, затем вводили раствор сорбируемого металла и осуществляли перемешивание в течение 30 мин. Выяснено, что эффективное извлечение ионов палладия происходит в течение 5-15 мин. Сорбционная емкость сополимера по палладию составляет 210 мг/г.

Предполагается, что сорбционное извлечение осуществляется за счет ионного обмена протонированного атома азота и хлоридного комплекса (1 стадия) с дальнейшим координационным взаимодействием атома азота с палладием (2 стадия). Механизм сорбции доказан данными элементного анализа и ИК-спектроскопии (в процессе сорбции образуются твердофазные соединения, что приводит к смещению соответствующих полос поглощения валентных колебаний триазольного цикла).

Наряду с палладием эффективно извлекаются хлоридные комплексы золота и платины, а также ионы меди и никеля; ионы серебра, кобальта, цинка, железа не сорбируются. Сорбционное извлечение цветных металлов осуществляется как за счет ионного обмена их хлоридных комплексов с протонированным атомом азота гетероцикла, так и координационным взаимодействием.

**ДИНАМИЧЕСКОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ СЕРЕБРА (I) И МЕДИ (II)
СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННЫМ ПОЛИАЛЛИЛАМИНОМ
ИЗ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ**

Гаврилова Д.А., Бучина П.В., Алифханова Л.М., Петрова Ю.С., Неудачина Л.К.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Ранее на кафедре аналитической химии и химии окружающей среды ИЕНиМ УрФУ было показано, что наиболее высокой селективностью сорбции серебра (I) по сравнению с медью (II) характеризуется сорбент на основе сульфозтилированного полиаллиламина (СЭПАА) [1]. Настоящая работа продолжает исследование свойств СЭПАА и посвящена изучению селективности сорбции в динамических условиях.

Целью работы является выбор оптимальных условий концентрирования серебра (I) в присутствии меди (II) сорбентом на основе сшитого эпихлоргидрином полиаллиламина со степенью модифицирования 0.5 (СЭПАА) в динамических условиях.

Синтез сорбента представлен в [1]. Исследовано влияние массы СЭПАА 0.5 на сорбцию ионов серебра (I) и меди (II) в их совместном присутствии в динамических условиях при pH 5.0 (аммиачно-ацетатный буферный раствор). Раствор, содержащий ионы металлов в концентрациях $5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, пропускали через патрон, содержащий различные количества сорбента, со скоростью 2 см³/мин. Выходящий из патрона раствор собирали порциями по 10.0 см³. Определение содержания ионов металла до и после сорбции осуществляли с использованием атомно-абсорбционного спектрометра Solaar 6M (Thermo Electron). Десорбция проводилась 0.5 моль/дм³ азотной кислотой объемом 50.0 см³.

По полученным данным построены динамические выходные кривые сорбции серебра (I) и меди (II) СЭПАА. Рассчитаны значения динамической емкости сорбентов по исследуемым ионам, установлено, что с увеличением массы сорбента возрастает емкость по серебру (I). Медь (II) в условиях эксперимента практически не извлекается СЭПАА 0.5. В целом емкость СЭПАА по серебру (I) принимает невысокие значения. Так, например, при использовании 0.1500 г сорбента извлечение серебра (I) составляет порядка 10 мкмоль/г. Это обстоятельство является благоприятным с точки зрения селективного концентрирования следовых количеств серебра (I) из различных объектов. Еще одним преимуществом сорбента является наличие на динамических выходных кривых сорбции серебра (I) участка до проскока, соответствующего его количественному извлечению.

1. *Alifkhanova L. M. k., Lopunova (Kuznetsova) K. Ya., Pestov A. V. et al. // Sep. Sci. Technol. 2021. Vol. 56, Nr 8. P. 1301–1311.*

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (Russian Science Foundation) № 21-73-00052, <https://rscf.ru/project/21-73-00052/>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ ЕМКОСТИ ЭКСТРАКТОВ ЯГОД ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Газизуллина Е.Р., Крыгина Н.А., Коновалова М.А., Герасимова Е.Л., Иванова А.В.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Полифенольные соединения обладают широким спектром биологического действия: противогрибковым, противовирусным, противоопухолевым и выраженным антиоксидантным действием, реализованным по различным механизмам. Основными источниками полифенолов являются продукты питания растительного происхождения, наиболее ценными и распространенными из которых являются экстракты трав и ягод. Поэтому оптимизация условий экстракции и определение антиоксидантной емкости (АОЕ) экстрактов является актуальной задачей.

В данной работе определена АОЕ экстрактов таких ягод как голубика, малина и виноград при различных параметрах экстрагирования: время, состав экстрагента. Экстракция проводилась по стандартной процедуре, которая используется массовыми потребителями экстрактов ягод. АОЕ определялась потенциометрическим методом с использованием системы $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ [1].

Определена АОЕ индивидуальных антиоксидантов, входящие в состав ягод: галловая и аскорбиновая кислоты, кверцетин, катехин, лютеолин и их смеси в различных соотношениях. АОЕ смесей близка к интегральной ожидаемой с учетом стехиометрических коэффициентов, что подтверждает возможность использования потенциометрического метода для определения АОЕ многокомпонентных объектов.

Для экстракции были использованы ягоды в свежем, сухом и замороженном виде. В качестве экстрагентов использовали воду, смеси этанол:вода в соотношении 2:3 и 3:2. Экстракция проводилась при комнатной температуре.

Установлено, что предварительная сушка и замораживание, в большинстве случаев, приводит к уменьшению АОЕ для всех исследованных экстрактов. Оптимальное время экстрагирования, при котором наблюдается наибольшее извлечение полифенолов, составило 30 минут.

Ожидаемо, наибольшие значения АОЕ достигались в смесях воды с этанолом, при этом соотношение растворителей не оказывало существенного влияния.

Таким образом, в ходе данной работы была определена АОЕ экстрактов ягод голубики, малины и винограда. Исследовано влияние параметров экстрагирования на величину АОЕ: времени, состава экстрагента.

1. *Ivanova A.V., Gerasimova E.L., Brainina Kh.Z. Potentiometric Study of Antioxidant Activity: Development and Prospects // Critical Reviews in Analytical Chemistry. 2015. Vol. 45, Nr 4. P. 311–322.*

**ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ РЕГИСТРАЦИИ СИГНАЛОВ
ОТДЕЛЬНЫХ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ
РАЗМЕРОВ НАНОЧАСТИЦ МЕТОДОМ SP-ICP-MS**

Галицкая О.А.

Кубанский государственный университет
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой в режиме детектирования одиночных частиц (single particle ICP-MS – SP-ICP-MS) позволяет проводить экспрессный анализ размеров неорганических наночастиц (НЧ) различного типа. Возможность анализа в области низких естественных концентраций НЧ с высокой производительностью и воспроизводимостью на существующих масс-спектрометрах без дополнительного оборудования делает SP-ICP-MS перспективным методом анализа размеров НЧ. Измерение в режиме с временным разрешением, когда сигнал на заданной массе регистрируется в течении общего времени измерения короткими отдельными интервалами накопления сигнала заданной длительности, позволяет получить спектр, где сигналы НЧ представлены редкими пиками высокой интенсивности над непрерывным фоновым сигналом. Коммерческое программное обеспечение облегчает SP-ICP-MS-анализ размеров НЧ, но является дорогостоящим и недостаточно распространено. Анализ размеров НЧ без использования коммерческого программного обеспечения требует тщательной оптимизации параметров измерения, при которых зарегистрированная интенсивность будет достоверно отражать интенсивность НЧ данного размера.

В данной работе монодисперсные эталонные дисперсии НЧ серебра с размерами 60 и 100 нм (Sigma-Aldrich, США) исследованы методом SP-ICP-MS в различных условиях. Распределения сигналов НЧ серебра с размерами 60 и 100 нм показаны в диапазоне концентрации 0,4–20 нг/мл и диапазоне времени накопления сигнала 0,5–20 мс. Обсуждены ключевые требования к условиям регистрации интенсивности сигнала НЧ серебра в SP-ICP-MS: (1) НЧ ионизируются и поступают на детектор изолировано и последовательно за счет высокой степени разбавления образца; (2) длительность отдельного интервала накопления сигнала достаточна для регистрации сигнала целой НЧ; (3) сигналы отдельных НЧ в спектре не накладываются друг на друга и разграничены интервалами накопления с фоновым сигналом.

Показано, что лимитирующим фактором при выборе оптимального времени накопления сигнала является размер исследуемых НЧ. Для масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой iCAP RQ (Thermo Fisher Scientific, США) при заданных прочих операционных параметрах время накопления в диапазоне 2,5–3 и 12–14 мс принято оптимальным для исследования НЧ серебра с размерами 60 и 100 нм соответственно.

Исследования проводились с использованием научного оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского госуниверситета.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРА НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПИРИДИЛЭТИЛИРОВАННОГО ПОЛИАЛЛИАМИНА

Гибадуллина Ю.У., Лакиза Н.В.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Ионы токсичных металлов при попадании в объекты окружающей среды накапливаются, их концентрация с каждым годом возрастает, что приводит к ухудшению плодородия и качества выращиваемых растений. В следствие миграции ионов в биосфере, они попадают в организм человека и способствуют развитию различных болезней. Поэтому необходимо проводить постоянный мониторинг загрязнения окружающей среды и извлекать ионы тяжелых металлов из ее объектов. Но, несмотря на рост научно-технического прогресса, развитие сферы разработки новых сорбентов и изучение сорбционных процессов, проблема извлечения и разделения ионов тяжелых металлов, всегда присутствующих в водных растворах, остается нерешенной полностью. Важным этапом исследования сорбционных способностей материалов является установление влияния на них состава раствора, определяющего не только состояние ионов металлов и функциональных групп ионита, но и их основность, возможность протекания наряду с комплексобразованием других процессов и т. д.

Цель данной работы – изучение влияния состава раствора на сорбционные свойства пиридилэтилированного полиаллиламина со степенью функциональности 0,4 (ПЭПАА–0,4) по отношению к ионам свинца (II), меди (II), кобальта (II), кадмия (II), никеля (II), цинка (II) при их совместном присутствии в растворе.

Влияние природы и кислотности раствора на сорбционные свойства материала изучались методом ограниченного объема, в статических условиях из аммиачно-ацетатного и аммиачного буферных растворов.

При использовании аммиачно-ацетатного буферного раствора наибольшая степень извлечения наблюдается для ионов меди (50 %) при pH 6,0–7,0. Степень извлечения остальных ионов не превышает 6 % во всем исследованном диапазоне pH. В аммиачном буферном растворе исследуемый ПЭПАА–0,4 также проявляет значительное сродство к ионам меди (II). Однако оптимальное значение pH извлечения ионов данного сорта смещено в менее кислую область и составляет 7,5. Степень извлечения ионов меди (II) равна 60 %, остальных ионов – не превышает 10 %. Различия в оптимальных интервалах кислотности и степенях извлечения обусловлены формой нахождения ионов металлов в исследуемых буферных системах.

Таким образом, ПЭПАА–0,4 может быть использован для селективного выделения ионов меди (II) в присутствии других ионов поливалентных металлов.

**ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ НА УСТОЙЧИВОСТЬ
ГИДРОХЛОРИДА ТЕТРАЦИКЛИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ***Минко К.Д., Городилова А.И., Холмогорова А.С., Неудачина Л.К.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Гидрохлорид тетрациклина (ГХТЦ) – антибиотик из группы тетрациклинов, обладающий широким спектром действия. Он входит в российский перечень жизненно необходимых и важнейших лекарственных препаратов. Однако, он оказывает негативное воздействие на физиологические процессы, попадая с мясом и молоком в организм человека, и провоцирует большую нагрузку на печень, снижает иммунную защиту, вызывает аллергические реакции. В процессе разработки методики обнаружения следовых количеств аналита важным шагом является определение условий устойчивости исследуемого вещества. Цель настоящей работы – определение условий устойчивости ГХТЦ в водном растворе.

Для проведения исследования готовили серию растворов аналита с диапазоном концентраций от 10^{-4} до 10^{-1} г/дм³ и различными показателями кислотности среды (рН от 1 до 6). Кислотность среды создавали аммиачно-ацетатной буферной системой, используя растворы соответствующих реагентов с концентрацией 0,1 моль/дм³, либо при помощи растворов гидроксида натрия и соляной кислоты. На спектрофотометре модели Unicо 2800 измеряли оптическую плотность (ΔA) полученных растворов, после чего строили градуировочные графики в координатах оптическая плотность – концентрация ГХТЦ (C_m , г/дм³).

Согласно коэффициентам детерминации, полученные зависимости линейны во всем исследуемом диапазоне концентрации гидрохлорид тетрациклина. При значениях рН от 3 до 6 коэффициенты a и b в уравнениях линейной регрессии схожи между собой, что указывает на химическую устойчивость препарата в указанном интервале кислотности среды. При рН < 3 наблюдается достаточно сильное изменение значений коэффициентов a и b . Введение в состав исследуемых растворов уксусной кислоты и аммиака (компонентов буферной системы) не приводит к изменениям в условиях устойчивости ГХТЦ, что указывает на возможность использования данной буферной системы для создания необходимой кислотности среды.

ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ СОРБЕНТОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Дворянкин Д.Ю., Маслакова Т.И., Сафонова М.Е., Перова И.Г.

Уральский государственный лесотехнический университет
620100, г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт, д. 37

Проблема предотвращения загрязнения природных водных объектов в результате сброса промышленных сточных вод, содержащих ионы токсичных металлов, может быть успешно решена за счет внедрения экологически безопасных и малоотходных технологических процессов. Например, для очистки (и доочистки) небольших по объему гальваностокосов особенно эффективно применение сорбционных технологий, для которых до сих пор остается актуальным поиск эффективных и дешевых сорбентов. В этой связи растительные целлюлозосодержащие отходы представляют собой источник ежегодно возобновляемого сырья для получения углеродных сорбционных материалов не только с развитой пористой структурой, но с набором функциональных групп, определяющих особенности сорбционного извлечения поллютантов.

В работе с помощью ИК-спектроскопии проведена оценка возможности использования древесных опилок сосны уральской (ДО) и скорлупы кедрового ореха (СКО) (с влажностью 6-8 мас.%) в качестве сорбентов для очистки сточных вод от тяжелых металлов, на примере извлечения ионов меди(II). Подтвержден идентичный полифункциональный характер поверхности углеродных сорбентов ДО и СКО, а именно наличие на поверхности карбоксильных, гидроксильных, фенольных, лактонных групп кислотного и основного характера. Так, наряду с полосами, характеризующими наличие алифатических углеводородных соединений, ароматических углеводородов, ароматических C–H групп, наблюдаются и полосы, относящиеся к валентным колебаниям связи C–O в спиртовых и фенольных фрагментах (в области 1000–1200 см⁻¹), C–O–C в эфирных и лактонных структурах (область 1200–1260 см⁻¹), кроме того в спектральной области 1700–1750 см⁻¹ регистрируется и полоса, относящаяся к валентным колебаниям связи C=O.

В статических условиях проведена обработка нативных целлюлозосодержащих сорбентов раствором соли меди(II) (максимальная сорбционная емкость для ДО – 3.2 мг/г, для СКО – 6.78 мг/г). Установлено, что насыщение сорбентов ионами меди приводит к нарушению межмолекулярного взаимодействия в макромолекулах целлюлозы и смещению максимума полосы в области 1510 см⁻¹, наблюдаемой в спектрах нативных сорбентов, в сторону более высоких энергий в область 1524 см⁻¹. Следует также отметить, что интенсивность полос в области 2000–1300 см⁻¹ в спектрах сорбентов после взаимодействия с ионами меди выше по сравнению с интенсивностью аналогичных полос нативных сорбентов. Максимумов полос, характерных для сульфат-иона, не было зарегистрировано.

Исследования выполнены в рамках исполнения госбюджетной темы FEUG-2020-0013 «Экологические аспекты рационального природопользования».

**ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕСТРУКЦИИ
ГИДРОКСИЛИРОВАННЫХ ПОЛИХЛОРБИФЕНИЛОВ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИХ ШТАММОВ**

Дягилева П.Д.⁽¹⁾, Первова М.Г.⁽²⁾, Егорова Д.О.⁽³⁾,
Горбунова Т.И.⁽²⁾, Салютин В.И.⁽²⁾

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

⁽³⁾ Институт экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН
614081, г. Пермь, ул. Голева, д. 13

Полихлорбифенилы (ПХБ) являются техногенными загрязнителями. Из-за гидрофобных свойств они не склонны к биотрансформации. Для повышения гидрофильности ПХБ используют реакции нуклеофильного замещения атомов хлора на другие функции, в частности на гидроксигруппы. Полученные гидроксипроизводные ПХБ являются более доступными для бактериальных штаммов. Цель работы – исследование особенностей биодеградации гидроксипроизводных ПХБ штаммами рода *Rhodococcus* в зависимости от числа гидроксигрупп и атомов хлора.

Гидроксипроизводные ПХБ получали гидроксилированием смеси ПХБ «Совол», представляющей собой смесь тетра- и гексахлорбифенилов, щелочью в среде 2-аминоэтанола. Конверсия исходной смеси «Совол» составила 97 %, продуктом реакции была смесь моно- и дигидроксипроизводных ПХБ, содержащих 2-5 атомов хлора. В качестве биодеструкторов использовали штаммы *Rhodococcus wratislaviensis* КТ112-7, *Rhodococcus Ruber* Р25 и *Rhodococcus wratislaviensis* СН628, выделенные из загрязненных почв.

Установлено, что все продукты гидроксилирования смеси «Совол» показывают наиболее эффективную деградацию штаммом СН628. Но отдельные типы производных проявляют различную деградативную способность. Так, под действием штаммов КТ112-7 и Р25 дигидрокситетрахлорбифенилы разлагаются за 7 сут, а штаммом СН628 – за 10 сут. Дигидрокситрихлорбифенилы биоутилизируются всеми тремя штаммами за 14 сут, но скорость деструкции штаммом СН628 в 1.5-2 раза выше, чем в случае других штаммов. Моногидроксипентахлорбифенилы не обнаруживаются на 3 сут инкубации всеми штаммами. Моногидрокситри- и -тетрахлорбифенилы полностью разлагаются под действием всех штаммов за 14 сут, хотя скорости деструкции в случае штаммов СН628 и КТ112-7 близки и превышают скорость деструкции штаммом Р25 почти в 3 раза.

Таким образом, все исследованные штаммы проявляют высокий деградативный потенциал и могут использоваться для снижения загрязнения окружающей среды ПХБ и их производными.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (рег. № АААА-А19-119012290115-2).

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
АНТИОКСИДАНТОВ С ПЕРОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ***Игдисанова Д.И., Газизуллина Е.Р., Герасимова Е.Л., Иванова А.В.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Ключевую роль в процессах регулирования окисления в биохимических системах играют антиоксиданты как ингибиторы реакций свободнорадикального окисления. Для оценки ингибирующего действия антиоксидантов в радикал-генерирующих системах перспективным является использование электрохимических методов как отвечающих природе процесса ингибирования реакций генерирования радикалов антиоксидантами. Кроме того, они просты, доступны и экспрессны.

Разработан потенциометрический метод для исследования антирадикальных свойств ингибиторов на примере термического распада ААРН [1]. Результатом исследования является величина периода индукции, который характеризует активность антиоксиданта с термодинамической точки зрения. В рамках данной работы применен подход, позволяющий оценить кинетические параметры взаимодействия антиоксиданта с генерируемыми пероксильными радикалами. В ходе взаимодействия антиоксиданта с радикалами ААРН через определенные промежутки времени определяли содержание антиоксиданта потенциометрическим методом с использованием системы $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ [2]. Таким образом, была оценена концентрация оставшегося антиоксиданта в течение всего периода индукции на примере взаимодействия растворов индивидуальных антиоксидантов с 0,1М раствором ААРН при 37 °С. Получены зависимости остаточной концентрации антиоксидантов от времени взаимодействия с ААРН. Зависимость начального наклона полулогарифмических анаморфоз кривых изменения концентрации антиоксидантов от их исходной концентрации позволяет определить константу взаимодействия антиоксидантов с пероксильными радикалами.

По величине полученных констант взаимодействия, антиоксиданты можно разделить на «сильные» и «слабые». К «сильным» антиоксидантам можно отнести аскорбиновую кислоту, глутатион, мочевую кислоту, L-цистеин со значениями констант от $3,3 \cdot 10^3$ до $9,3 \cdot 10^3 \text{ M} \cdot \text{c}^{-1}$. К «слабым» антиоксидантам относятся α -токоферол (в водных средах) и 2,6-дитретбутилфенол со значениями констант $7,0 \cdot 10^2 \text{ M} \cdot \text{c}^{-1}$ и $4,0 \cdot 10^2 \text{ M} \cdot \text{c}^{-1}$ соответственно. Значения константы взаимодействия антиоксиданта с пероксильными радикалами существенно влияют на вид кинетической зависимости потенциала. Предложен подход для определения антирадикальной емкости антиоксиданта в соответствии с кинетическими особенностями его превращения.

1. *Ivanova A.V., Gerasimova E.L., Gazizullina E.R. // Analytica Chimica Acta. 2019. Vol. 1046. P. 69–76.*

2. *Ivanova A.V., Gerasimova E.L., Gazizullina E.R. // Analytica Chimica Acta. 2020. Vol. 1111. P. 83–91.*

**СОРБЦИЯ ПЛАТИНЫ (IV)
МАТЕРИАЛОМ НА ОСНОВЕ α -СУЛЬФОАМИНОПОЛИСТИРОЛА**

Козлова Ж.Б., Жарков Г.П., Пестов А.В., Петрова Ю.С., Неудачина Л.К.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Исследование свойств новых сорбентов для разделения и концентрирования ионов платиновых металлов является важным направлением современной аналитической химии. Перспективными в этом отношении являются аминополимерные материалы, позволяющие осуществлять извлечение ионов благородных металлов как за счет ионного обмена, так и за счет комплексообразования.

Данная работа посвящена изучению сорбционных свойств α -сульфоаминополистирола со степенью модифицирования 0.35 (САП 0.35) по отношению к ионам платины (IV) в статических условиях. Сорбенты синтезированы в ИОС УрО РАН под руководством к.х.н. А.В. Пестова.

Исследовано влияние кислотности среды на сорбцию хлоридных комплексов ионов платины (IV) САП 0.35 и САП 0.6 в статических условиях при pH от 0.0 до 5.0. Концентрация платины (IV) в растворе составляла $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, объем раствора – 50.0 см³, масса сорбента – 0.0200 г, время контакта фаз – 2 суток. Определение содержания ионов металла до и после сорбции осуществляли с помощью двухлучевого спектрофотометра Evoution 300 по реакции с хлоридом олова (II).

В результате эксперимента получена зависимость сорбции платины (IV) САП 0.35 от кислотности раствора. Установлено, что степень извлечения платины (IV) практически не зависит от pH в интервале 0.5–3.0 и составляет не менее 85 %. При pH > 3.2 наблюдается резкое уменьшение сорбции исследуемого иона вплоть до степени извлечения порядка 15 %. Полученные результаты позволяют предположить, что платина (IV) из солянокислых растворов извлекается САП 0.35 преимущественно за счет электростатического взаимодействия протонированных аминогрупп сорбента с отрицательно заряженными хлоридными комплексами платины (IV).

Изучена десорбция платины с поверхности САП 0.35 3 моль/дм³ соляной кислотой. Установлено, что использование данного регенеранта не обеспечивает количественную десорбцию платины.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (Russian Science Foundation) № 21-73-00052, <https://rscf.ru/project/21-73-00052>

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ХЕМОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА PLS

Лобанова Н.А., Лакиза Н.В.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В настоящее время одной из проблем аналитической химии является поиск быстрой и эффективной методики одновременного определения малых концентраций ионов металлов при их совместном присутствии в анализируемом образце. Существующие методы исследования имеют такой недостаток, как трудности, возникающие при наличии нескольких металлов в образце: необходимо отделить ионы друг от друга методами разделения и концентрирования, что существенно увеличивает время определения нужных величин. Методы спектроскопии широко используются для рутинного определения катионов металлов в растворе, так как многие из них имеют окраску или данные металлы способны образовывать окрашенные комплексы со многими органическими и неорганическими реагентами. В частности для определения катионов тяжелых металлов подходит 4-(2-пиридилазо)резорцин (ПАР). Однако данный реагент является неселективным, что делает невозможным нахождения концентраций отдельных металлов при их совместном присутствии в растворе без предварительного разделения. При использовании методов хемометрики, таких как множественная линейная регрессия (МЛР), регрессия на латентные структуры (PLS) и др. данная задача становится решаемой.

Для возможности применения спектрофотометрического метода анализа для одновременного определения в виде комплексов с ПАР ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} при их совместном присутствии было приготовлено 100 модельных смесей, содержащих различные количества ионов металлов перечисленных выше металлов. Калибровочные модели были построены для интервала длин волн 245–650 нм. Для построения моделей использованы обучающий и проверочный наборы, состоящие из 60 и 40 образцов соответственно. Полученные модели характеризуются невысокими значениями RMSEC, значения коэффициентов корреляции составляют ~90 %.

Таким образом, спектрофотометрия в сочетании с регрессией PLS может быть использована для одновременного определения ионов токсичных металлов в растворе по поглощению их комплексов с ПАР. Для улучшения характеристик полученных моделей могут быть использованы методы предварительной обработки спектров, такие как первая и вторая производные, комбинации производных и сглаживаний Савицкого – Голея и Норриса.

ИММОБИЛИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИАЗОЛАЗИНОВ НА ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛОУГЛЕРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА С ПРИМЕНЕНИЕМ КАРБОКСИЛИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Мазур А.В., Медведева М.В., Свалова Т.С., Зайдуллина Р.А., Козицина А.Н.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В связи с тем, что грипп является одним из самых распространенных вирусных заболеваний, актуальной задачей является разработка сенсора для быстрого и дешевого определения вирусной природы заболевания. Общее в строении всех вирусов гриппа гемагглютинин – гликопротеин, присутствующий на поверхности. Так как соединения класса азолазинов являются перспективными кандидатами в лекарственные средства противовирусного действия, актуально их применение в качестве самостоятельных элементов молекулярного распознавания. Ключевым вопросом при конструировании электрохимического сенсора является способ иммобилизации рецептора на поверхности электрода.

Целью данной работы являлась разработка способа иммобилизации выбранных соединений на поверхности рабочего электрода.

Была исследовано электрохимическое поведение иммобилизуемых соединений. Для иммобилизации молекул на поверхности рабочего электрода было выбрано ковалентное связывание с карбоксиллированными наноматериалами (углеродные нанотрубки и магнитные наночастицы) посредством тиол-енового и тиол-инового присоединения (см. рисунок) с последующим нанесением функционализированных наноматериалов на поверхность электрода. Успешную иммобилизацию соединений подтверждали методами ИК-спектроскопии и ЦВА.

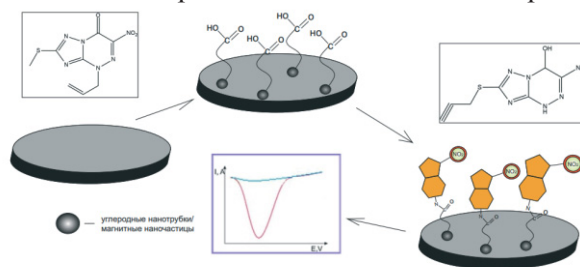


Схема иммобилизации производных триаолоазинов
на поверхности стеклоуглеродного рабочего электрода

В ходе работы было охарактеризовано электрохимическое поведение производных триаолоазинов. разработана схема их иммобилизации на поверхности рабочего электрода, выбраны рабочие условия формирования электрохимического отклика и оценена возможность применения иммобилизованных молекул как компонентов молекулярного распознавания гемагглютинина.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 20-13-00142.

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ГРАДУИРОВОЧНЫХ РАСТВОРОВ
НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ Si(IV) В ВОДЕ МЕТОДОМ ВР-НИ-ЭТААС***Максимова Ю.А.⁽¹⁾, Штин Т.Н.⁽²⁾, Стихина Е.Э.⁽¹⁾, Штин С.А.⁽³⁾*⁽¹⁾ Уральский государственный лесотехнический университет
620100, г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт, д. 37⁽²⁾ Екатеринбургский медицинский научный центр профилактики
и охраны здоровья рабочих промпредприятий
620014, г. Екатеринбург, ул. Попова, д. 30⁽³⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Атомно-абсорбционная спектроскопия – распространенный в аналитической химии метод количественного элементного анализа. Определение содержания элемента в пробе проводят с использованием экспериментально установленной функциональной зависимости между аналитическим сигналом и концентрацией элемента в градуировочном растворе. Основой для построения шкалы градуировочных растворов является использование химических соединений с известным содержанием аналита. В связи с этим изучение влияния матричных компонентов градуировочных растворов при определении ионов Si(IV) в воде методом атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения с источником непрерывного спектра (ВР-НИ-ЭТААС) является актуальной задачей.

Целью данной работы являлось изучение влияния состава стандартных образцов (СО) раствора ионов Si(IV) на построение градуировочной зависимости $A_{\text{int}} = f(C_{\text{Si(IV)}})$ методом ВР-НИ-ЭТААС.

Изучены СО раствора гексафторсиликата натрия, $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$, (ГСО 8212-2002) и СО раствора силиката натрия, Na_2SiO_3 , (ГСО 8934-2008). Построение градуировочных зависимостей проводили на атомно-абсорбционном спектрометре высокого разрешения с источником непрерывного спектра ContrAA 700, Германия. В качестве растворителя для приготовления градуировочных растворов кремния использовали дистиллированную воду. Аналитическим сигналом служила интегральное атомное поглощение в максимуме резонансной линии кремния 251.6 нм. При построении градуировочной зависимости $A_{\text{int}} = f(C_{\text{Si(IV)}})$ руководствовались инструментальными параметрами и температурно-временной программой атомизатора, разработанной изготовителем спектрометра, которая состояла из: сушки, пиролиза, атомизации и очистки печи. Результаты исследований показали, что при использовании растворов $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ наблюдаются низкотемпературные потери кремния на стадии пиролиза ($T_{\text{пир.}} = 1900 \text{ }^\circ\text{C}$), а вокруг аналитической линии кремния видны спектральные помехи. По-видимому, это было связано с разложением $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ и образованием NaF и SiF_4 . Наибольшая термическая устойчивость кремния зарегистрирована при его нахождении в форме Na_2SiO_3 . Правильно разработанная температурно-временная программа и химическая модификация позволили достигнуть максимальной точности результатов анализа кремния в воде методом ВР-НИ-ЭТААС.

ИЗОТЕРМА СОРБЦИИ МЕДИ (II) МАТЕРИАЛОМ НА ОСНОВЕ *o*-СУЛЬФОАМИНОПОЛИСТИРОЛА

Маннанова Е.О., Жарков Г.П., Петрова Ю.С., Неудачина Л.К.

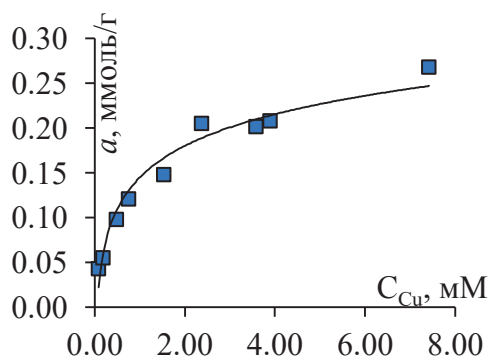
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Медь – один из главных промышленных металлов; благодаря своим свойствам она широко используется в энергетике, электротехнике, инженерных коммуникациях, машино- и судостроении, ювелирном деле. Поэтому в настоящее время актуальной задачей является разработка методов определения меди, в том числе сорбционно-спектроскопических, в различных объектах.

Целью работы является изучение влияния концентрации ионов меди (II) на их сорбцию *o*-сульфоаминополистиролом со степенью замещения 0.35 (САП 0.35).

Эксперимент проводили методом ограниченного объема. Масса сорбента составляла 0.0200 г, объем раствора – 50.0 см³. Значение pH поддерживали постоянным и равным 5.0 с помощью аммиачно-ацетатного буферного раствора. Содержание иона металла в растворе до и после сорбции, а также после десорбции 1 моль/дм³ раствором азотной кислоты определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре Solaar M6.

Полученная зависимость представлена на рисунке.



Изотерма сорбции ионов меди (II) САП 0.35 при индивидуальном присутствии в растворе, аммиачно-ацетатный буферный раствор, pH = 5,0, температура 20±5 °С

Установлено, что сорбция меди (II) САП 0.35 возрастает с увеличением ее концентрации. Максимальное значение сорбции меди (II) в условиях эксперимента составило 0.25 ммоль/г.

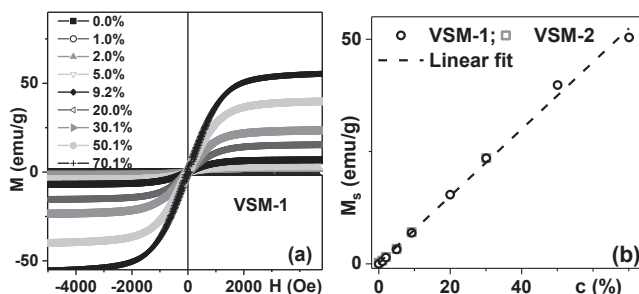
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (Russian Science Foundation) № 21-73-00052, <https://rscf.ru/project/21-73-00052>

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МИКРОЧАСТИЦ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА

Мельников Г.Ю., Курляндская Г.В., Сафронов А.П.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Композиты из эпоксидной смолы с различным массовым содержанием коммерческих микрочастиц оксида железа FeOx (Alfa Aesar, USA). В качестве полимерной матрицы для изготовления композитов была использована эпоксидифенилолпропановая смола KDA (Chimex Ltd., Россия). Сначала смолу смешали с отвердителем - три (этил) - тетра (амин) (Epital, Россия) в соотношении 6:1 по весу. После этого навески порошков (для получения концентраций 0.0 -70.1 %) смешивали с жидкой композицией эпоксидной смолы при температуре 25 °С в течение 10 min. Затем смесь помещали в форму из полиэтилена для отверждения в течение 2 h при 70 °С. Исследования магнитных свойств были выполнены с помощью вибрационных магнетометров (Lake Shore Cryotronics, США - VSM-1) и (Cryogenics Ltd., UK - VSM-2) при комнатной температуре. Средний размер микрочастиц и оценку особенностей структуры композитов определяли с помощью сканирующей электронной микроскопии (JEOL JSM-7000 F, Япония). На рисунке приведены примеры петель магнитного гистерезиса $M(H)$ и зависимости намагниченности насыщения M_s композитов с различным содержанием микрочастиц FeOx от их концентрации (c). Полученные линейные зависимости $M_s(c)$ позволяют заключить, что синтезированные магнитные композиты представляют собой хороший набор референсных элементов для использования при решении задач магнитного детектирования полей рассеяния микрочастиц с помощью ГМИ датчиков.



Петли магнитного гистерезиса композитов из эпоксидной смолы с различным массовым содержанием микрочастиц оксида железа FeOx (a); зависимости намагниченности насыщения композитов с различным содержанием микрочастиц FeOx от их концентрации, измерения выполнены на различных магнитометрах VSM-1 и VSM-2 (b)

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, проект Nr FEUZ 2020-0051.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИМИТИРУЮЩЕЙ СТАДИИ
ЭЛЕКТРОПРЕВРАЩЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛЬНОГО
ПРОТИВОВИРУСНОГО ЛЕКАРСТВЕННОГО ВЕЩЕСТВА
НАТРИЕВОЙ СОЛИ 2-МЕТИЛТИО-6-НИТРО-7-ГИДРОКСИ-4Н-1,2,4-
ТРИАЗОЛО-4,7-ДИГИДРО[5,1-С]-1,2,4-ТРИАЗИНИД МОНОГИДРАТА
МЕТОДАМИ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ**

Можаровская П.Н.⁽¹⁾, Ивойлова А.В.⁽¹⁾, Иванова А.В.⁽¹⁾,

Козицина А.Н.⁽¹⁾, Русинов В.Л.^(1,2)

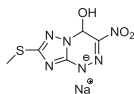
⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

В настоящее время в современной научной медицинской практике появляются новые эффективные противовирусные препараты из ряда нитроазолоазинов. Натриевая соль 2-метилтио-6-нитро-7-гидрокси-4Н-1,2,4-триазоло-4,7-дигидро[5,1-с]-1,2,4-триазинида моногидрата (**1**) – это структурный аналог ранее изученного нами известного противовирусного препарат Триазавирин[®], который проявляет противовирусную активность в отношении вирусов гриппа типа А и В. Исследование окислительно-восстановительных превращений соединения **1** в живых организмах является актуальной задачей, т.к. механизм его действия до конца не изучен. Электрохимические методы анализа делают возможным изучение превращения препарата *in vitro* максимально приближенное к процессам, протекающим с лекарством *in vivo*. Следовательно, полученные данные по изучению электропревращения соединения **1** могут дать очень важную информацию при интерпретации механизма противовирусного действия.



Структурная формула соединения **1**

Результаты исследования показали, что катодный сигнал соединения **1**, зарегистрированный на стеклоуглеродном электроде (СУЭ) в растворе Бриттона-Робинсона (ББР) при pH 2, обусловлен протеканием необратимого процесса электровосстановления (ЭВ) нитрогруппы, связанной с сопряженной ароматической системой. Из данных, полученных при регистрации циклических вольтамперограмм на СУЭ в ББР в диапазоне скоростей сканирования от 0.02 до 30 Вс⁻¹, был рассчитан критерий Семерано, значение которого составило 0.51. Этот факт, а также линейная зависимость тока пика от квадратного корня из скорости наложения потенциала являются критерием диффузионного контроля электрохимического процесса. При регистрации поляризационных кривых методом вращающегося дискового электрода было выявлено, что ЭВ **1** контролируется диффузией.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, 19-29-08015 мк.

**ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ СРЕД
В СИСТЕМАХ «ВЫСАЛИВАТЕЛЬ – ЕТНОМЕЕН C/15 – ВОДА»***Надымова И.А., Елохов А.М.*Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15

В последние десятилетия актуальными являются исследования, связанные с поиском новых экстракционных систем, не содержащих токсичных и пожароопасных органических растворителей. Перспективными экстрагентами являются оксиэтилированные ПАВ, содержащие функциональные группы, способные к комплексообразованию с ионами металлов, что позволяет повысить эффективность систем на их основе. Одним из малоизученных ПАВ является ethomeen C/15 (третичные оксиэтилированные амины кислот кокосового масла, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{-RN-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_5\text{H}$, производитель AzkoNobel), которое в водных растворах вследствие протонирования проявляет свойства катионного ПАВ.

Целью исследования являлось установление возможности использования ethomeen C/15 для концентрирования ионов металлов из щелочных и карбонатных сред, поэтому в качестве неорганического высаливателя, обеспечивающего расслаивание водных растворов ethomeen C/15, выбран карбонат натрия.

Изотермическим методом сечений изучена растворимость в системе карбонат натрия – ethomeen C/15 – вода при 25 °С. На фазовой диаграмме обнаружены области ненасыщенных растворов, расслаивания, монотектического равновесия и кристаллизации декагидрата карбоната натрия и безводного карбоната натрия. Бинодальная кривая расположена вблизи вершины воды и смещена к бинарной системе соль – вода, взаимодействие в которой является доминирующим, исходя из характера распределения нод в области расслаивания.

В оптимальных концентрационных условиях исследована экстракция алюминия, галлия, цинка, кадмия и олова (II) в зависимости от концентрации гидроксида натрия. Во всех случаях степень извлечения уменьшается с ростом концентрации гидроксид-ионов в системе вследствие образования плохо экстрагируемых высокозарядных гидроксокомплексов изученных ионов металлов. Максимальное извлечение цинка 35 %, галлия – 7 %, алюминия – 14 %, олова – 97 % наблюдается в отсутствие гидроксида натрия (рН рафината 12,4). Степень извлечения кадмия с ростом содержания гидроксида натрия уменьшается с 97 до 85 % (при 2,5 моль/л NaOH), при этом осадок образующихся малорастворимых солей кадмия флотируется в органическую фазу, что и обуславливает высокую степень извлечения.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о возможности применения ethomeen C/15 для концентрирования ионов металлов из щелочных сред, при этом для повышения степени извлечения целесообразно использовать дополнительные комплексообразующие реагенты, например, ацетилацетон.

**СОРБЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ
ИОНОВ ТОКСИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ
КАРБОКСИЭТИЛИРОВАННЫМ ПОЛИСИЛОКСАНОМ**

Образцова З.А., Лакиза Н.В.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Сорбционные материалы на основе полисилоксанов широко применяются для извлечения тяжелых металлов, которые являются токсичными и имеют свойство накапливаться в организмах живых существ. Достоинства полисилоксанов заключаются в том, что они химически стойки, термостабильны, механически прочны, легко регенерируются растворами минеральных кислот, имеют высокую скорость установления равновесия.

В данной работе была изучена сорбция ионов меди (II), никеля (II), цинка (II), кобальта (II), кадмия (II) и свинца (II) при совместном присутствии на карбоксиэтилированном аминопропилполисилоксане (КЭАПС) из аммиачно-ацетатного буферного раствора. Объект исследования был синтезирован по золь-гель технологии в 3 стадии: 1) гидролиз тетраэтоксисилана; 2) модифицирование полученного полисилоксана γ -аминопропилтриэтоксисиланом; 3) обработка акриловой кислотой полученного аминопропилполисилоксана.

Изучение влияния кислотности раствора показало, что во всем исследованном интервале pH 4,0–8,0 наблюдается групповое извлечение исследованных ионов металлов КЭАПС. В кислой среде лучше всего сорбируются ионы Cu (II) при pH = 6,0, сорбируемость которых составляет 0,08 ммоль/г (R = 32 %). Степень извлечения ионов Cd (II) в диапазоне pH 5,5–6,0 составляет 21 %. В щелочной среде, при pH = 8,0, наблюдается наибольшее извлечение ионов Zn (II) – 0,11 ммоль/г (R = 39 %). Максимальная степень извлечения ионов Co (II) и Ni (II) составляет 20–30 % и наблюдается в диапазоне pH 7–8. Ионы Pb (II) практически не извлекаются.

Анализ полученных зависимостей и их сравнение с диаграммами распределения комплексных частиц в аммиачно-ацетатном буферном растворе показывает, что увеличение сорбируемости ионов Cu (II) обусловлено увеличением мольной доли ацетатных комплексов извлекаемого металла, а ионов Zn (II) – аммиачных.

**АЗОТСОДЕРЖАЩИЙ ПОЛИМЕР НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА
В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТА ИОНОВ ПАЛЛАДИЯ***Осипова А.И., Шаулина Л.П., Кижняев В.Н.*

Иркутский государственный университет

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

Биополимеры, в частности полимеры на основе хитозана, привлекают внимание вследствие их сорбционной активности и экологической безопасности. Хитозан, являясь поликатионным биополимером с высокой плотностью положительных зарядов способен вступать в реакцию комплексообразования с отрицательно заряженными частицами. Однако растворимость соединения в водно-кислой среде ограничивает его применение. Для преодоления этой проблемы, а также для повышения сродства хитозана к ионам металлов, соединение модифицируют различными функциональными группами.

Исследованы сорбционные характеристики комплексообразующего привитого сополимера винилимидазола (ВИ) на хитозане (ХТ) по отношению к анионному комплексу палладия PdCl_4^{2-} . Сетчатый сополимер синтезирован с мольным соотношением компонентов ХТ:ВИ (1:5) путем прививочной полимеризации по радикальному механизму в присутствии ДАК (10^{-2}M) при $60\text{ }^\circ\text{C}$ в течении 72 ч. Степень сшивки синтезированного сополимера – 162 %. Коэффициент набухания в 0,1М растворе HCl составил 3,1. Сорбционная активность сополимера обусловлена ионообменными и координационными свойствами атома азота гетероцикла в третьем положении.

В статических условиях при комнатной температуре изучено сорбционное извлечение тетрахлоридного комплекса палладия. Концентрацию палладия и других элементов определяли атомно-абсорбционным методом. Сорбционное извлечение палладия изучено в интервале концентраций 10^{-4} –6М HCl . Установлено, что наибольшая сорбционная активность проявляется при pH 1. Природа кислоты (HCl , HNO_3 , H_2SO_4) мало влияет на извлечение комплекса. Исследование кинетики сорбции ионов палладия показало, что при предварительной обработке образца полимера раствором 0,1М HCl равновесие устанавливается в течение 60 мин, время полусорбции при этом 6 мин. Сорбционная емкость для 0,1М раствора HCl составила 197 мг/г.

Для доказательства механизма взаимодействия использованы данные ИК-спектроскопии и элементного анализа. Установлено, что наряду с тетрахлоридным комплексом палладия извлекаются хлоридные комплексы платины и золота; ионы серебра, цинка, железа не сорбируются. Выяснено, что биосорбент регенерируется 3%-ным раствором тиомочевины в 1М растворе HCl .

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МАКРОКОМПОНЕНТОВ ПРИРОДНОЙ ВОДЫ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ КРЕМНИЯ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ С ИСТОЧНИКОМ НЕПРЕРЫВНОГО СПЕКТРА

Петрова М.С.⁽¹⁾, Штин Т.Н.⁽²⁾, Стихина Е.Э.⁽¹⁾, Штин С.А.⁽³⁾

⁽¹⁾ Уральский государственный лесотехнический университет
620100, г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт, д. 37

⁽²⁾ Екатеринбургский медицинский научный центр профилактики
и охраны здоровья рабочих промпредприятий
620014, г. Екатеринбург, ул. Попова, д. 30

⁽³⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Вода является сложным раствором различных веществ. Характер и количество имеющихся в воде веществ определяют качество воды. Вещества поступают в воду, находящуюся в природном круговороте, из окружающей ее среды. В результате десорбции углекислоты из подземных вод происходит растворение карбонатных пород и ее насыщение карбонатами Ca и Mg. Горные кварцевые породы при длительном контакте обогащают воду растворимыми силикатами. Несмотря на примерно одинаковую распространенность натрия и калия в природе, в поверхностной воде среднее соотношение концентраций $[Na^+]:[K^+]$ составляет 10:1. Матричные компоненты пробы оказывают большое влияние на точность определения кремния в анализируемой пробе. В связи с этим изучение влияния макрокомпонентов на его определение методом атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения с источником непрерывного спектра (ВР-НИ-ЭТААС) является актуальной задачей.

Целью данной работы являлось изучение особенности влияния матричных компонентов природной воды, определяющих общую жесткость, на определение кремния методом ВР-НИ-ЭТААС. Для достижения цели был проведен анализ воды природной и модельных растворов: Si(IV) – вода; Si(IV) – водный раствор элементов (Ca(II), Mg(II), Na(I), K(I)).

Доказано влияние растворимых солей Ca(II), Mg(II), Na(I) и K(I) на определение кремния в воде. Показано, что при значениях общей жесткости менее 15 °Ж, отсутствует зависимость аналитического сигнала от содержания матричных компонентов. Сделано предположение о сильном влиянии соединений кальция на определение аналита за счет образования карбидного покрытия на поверхности графитовой печи и увеличении фонового сигнала при последующих циклах атомизации. При определении кремния наилучшие результаты получены в присутствии вольфрама, железа, магния и палладия в качестве модификаторов. Для снижения уровня фонового поглощения в методе ВР-НИ-ЭТААС применен способ разбавления раствора пробы. Приемлемость результатов определения кремния в пробах воды подтверждена независимым методом. Показаны перспективные возможности определения кремния методом ВР-НИ-ЭТААС.

**РАЗРАБОТКА ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ИММУНОСЕНСОРА
НА ОСНОВЕ МАГНИТНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АРИСТОЛОХИЕВОЙ КИСЛОТЫ
В РАСТИТЕЛЬНОМ СЫРЬЕ**

Полосина А.А., Бизина Е.В., Фарафонова О.В., Ермолаева Т.Н.

Липецкий государственный технический университет

398055, г. Липецк, ул. Московская, д. 30

Аristoloxиевая кислота (АА) – основной действующий компонент растений рода кирказонов, входит в микроконцентрациях в состав противопаразитарных препаратов, средств от бессонницы, препаратов для рожениц. Токсичные свойства АА известны давно, и во многих странах продажа препаратов на ее основе запрещена, однако в Азии подобные препараты используются до сих пор. АА широко применяется в китайской народной медицине и весьма популярна в средствах для похудения, потребление которых приводит к поражению почек - аristoloxиевой нефропатии. Поэтому актуальна разработка аналитических систем для высокочувствительного и селективного определения АА.

Разработан пьезоэлектрический иммуносенсор для определения АА на базе магнитных углеродных наноконкомпозитов (МУНК), полученных путем закрепления магнитных наночастиц Fe_2O_3 (МНЧ) на поверхности многостенных углеродных нанотрубок (УНТ) (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск). Изучено влияние соотношения концентраций $\text{FeCl}_3/\text{FeCl}_2$ и pH реакционной среды на диаметр синтезируемых МНЧ, который оценивали методом атомной силовой микроскопии (Solver P47-PRO, Россия): от 64 нм до 22 нм. Для определения АА на поверхности МУНК иммобилизовали белковые конъюгаты аналита, образование связей подтверждали методом ИК-спектроскопии (Iraffinity-1, Япония).

Для создания распознающего слоя сенсора в водный раствор Triton X-100 вносили МУНК и подвергали УЗ-обработке. Далее для активации COOH-групп к полученной дисперсии добавляли раствор EDAC и NHS в Triton X-100, вводили в систему раствор конъюгата овальбумина (OVA) (0,3 мг/мл) или бычьего сывороточного альбумина (BSA) (0,2 мг/мл) АА и выдерживали 10-12 ч для получения устойчивого наноконкомпозита МУНК – конъюгат АА. Формирование распознающего слоя сенсора на основе МУНК осуществляли под действием магнитных сил, нанося на поверхность электрода полученный коллоидный раствор. Установлено, что диапазон определяемых содержаний АА зависит от белковой составляющей конъюгата (нг/мл) – 50–400 и 100–300 для конъюгата на основе OVA и BSA соответственно; предел обнаружения АА – 10 и 50 нг/мл. С помощью коэффициента перекрестного реагирования оценена селективность определения АА. Разработанные сенсоры на основе МУНК апробированы при определении аristoloxиевой кислоты в популярных марках чая китайского производства и биологически-активных добавках для похудения (фиточай «Летящая ласточка» Пекин, Китай и БАД «Плоский живот», Чиракас, Индонезия).

АНИОНООБМЕННАЯ СМОЛА АВ-17-8 МОДИФИЦИРОВАННАЯ ЭРИОХРОМ ЧЕРНЫМ Т ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЦИНКА*Попова А.Ю., Корякина А.В.*Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15

Сорбционные процессы получили широкое распространение в качестве эффективного и экспрессного метода концентрирования и разделения микроколичеств веществ как в анализе различных объектов, так и в химической технологии. В последние годы особый интерес представляет применение модифицированных синтетических ионообменных смол для извлечения ионов металлов из природных и технологических растворов. Модификация смол при этом позволяет в большинстве случаев повысить их емкость, а также управлять селективностью и кинетикой процесса сорбции.

Основой для модификации выбрана анионообменная синтетическая смола АВ-17-8 (ГОСТ 20301-74), модификатором служил органический реагент эриохром черный Т (ЭХЧТ), который образует комплексные соединения с рядом тяжелых металлов и лантанидами.

Модификацию смолы осуществляли добавлением навески сорбента к раствору ЭХЧТ известной концентрации и перемешиванием до установления сорбционного равновесия, которое определяли по постоянству оптической плотности раствора. Полученные данные позволили предположить, что сорбция ЭХЧТ анионитом АВ-17-8 обусловлена как ионным обменом, так и Ван-дер-ваальсовым взаимодействием реагента с полимерной матрицей сорбента. Исследована стабильность модифицированного сорбента в растворах хлорида натрия, гидроксида натрия и хлороводородной кислоты различных концентраций и показано, что ЭХЧТ практически не десорбируется данными растворами, что свидетельствует о возможном многократном использовании полученной модифицированной смолы.

Далее изучены закономерности сорбционного концентрирования 10^{-4} моль/л растворов цинка модифицированным сорбентом в статическом режиме при различном значении рН (величину рН регулировали введением буферных растворов или гидроксидом натрия). Остаточное содержание цинка в растворе после сорбции определяли спектрофотометрическим методом с 4-(2-пиридил-азо)резорцином. Установлено, что степень извлечения цинка увеличивается с ростом рН, максимальное извлечение наблюдается при рН более 9,2, что соответствует оптимальным условиям комплексообразования ЭХЧТ с цинком. Исследование показало, что сорбционное равновесие в слабощелочной среде устанавливается за 90 мин, степень извлечения цинка при этом равна 80 %.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что анионообменная смола АФ-17-8, модифицированная ЭХЧТ, может использоваться для сорбционного концентрирования ионов металлов.

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
ПОЛИФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ИОНАМИ ЖЕЛЕЗА**

*Радостева Е.Р., Кириллова В.И., Газизуллина Е.Р.,
Герасимова Е.Л., Иванова А.В.*

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Природные полифенольные соединения проявляют широкий спектр биологической активности, в т.ч. представляют собой самый многочисленный класс природных антиоксидантов растительного происхождения. За счет выраженных электронодонорных свойств, полифенолы с катехоловыми и галловыми структурами способны не только проявлять антиоксидантные свойства по методам передачи электрона и атома водорода, но и связывать ионы металлов переменной валентности. В частности, хелатирующее действие полифенолов проявляется в связывании ионов железа, индуцирующих реакцию Фентона, при которой образуются высокоактивные гидроксильные радикалы.

Ранее предложен потенциометрический метод определения антиоксидантной емкости (АОЕ), основанный на использовании системы $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ [1]. Для полифенольных соединений величина АОЕ представляет собой интегральную величину вклада активности как по переносу электрона, так и активности по механизму комплексообразования с ионами железа. Объектами исследования являются полифенольные соединения с одним ароматическим кольцом: пирокатехин, галловая кислота, пирогаллол; и соединения, содержащие нескольких ароматических колец: производные флавонола и бензопирона.

Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) при добавлении к раствору гексацианоферрата полифенольных соединений зарегистрировано появление нового пика окисления, отличного от анодных пиков гексацианоферрата и антиоксиданта. Исследования проведены в интервале pH 2-10. При повышении pH положение пика сдвигается в отрицательную сторону и постепенно сливается с пиком гексацианоферрата. Такой характер изменения ЦВА может свидетельствовать о протекании конкурирующих реакций переноса электрона и комплексообразования. Методом ЦВА по сдвигу положения анодного пика определены константы комплексообразования для ряда полифенолов, полученных при регистрации ЦВА свободных ионов железа и связанных в комплексные соединения с полифенолами.

Исследования АОЕ проведены и в условиях недостатка комплексообразователя, т.е. с применением метода потенциометрического титрования с использованием в качестве титранта $K_3[Fe(CN)_6]$. Для ряда полифенольных соединений такой прием позволяет дифференцировать протекание реакций комплексообразования и переноса электрона.

1. *Brainina Kh.Z., Ivanova A.V., Gerasimova E.L.* // Critical Reviews in Analytical Chemistry. 2015. Vol. 45. P. 311–322.

СОРБЦИОННО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ТОКСИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ФАЗЕ КАТИОНИТА С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА PLS

Сидорук А.Р., Лакиза Н.В.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В настоящее время существует необходимость в мониторинге содержания токсичных металлов в водах, большие содержания которых оказывают губительное воздействие на здоровье человека и окружающую среду. Поэтому разработка методик, позволяющих эффективно и быстро установить содержание следовых количеств аналитов, является актуальной.

Спектроскопия в ИК-диапазоне является удобным, быстрым и неразрушающим методом для комплексного анализа образцов. Комбинирование сорбционного метода концентрирования со спектроскопическим определением позволяет повысить чувствительность и избирательность метода.

Однако спектры ближнего ИК-диапазона обычно состоят из слабых, широких и перекрывающихся пиков, что не позволяет построить простую градуировочную зависимость между интенсивностями характерной полосы с содержанием интересующего вещества. В таком случае формируют многомерную модель, для создания которой наиболее часто используют метод проекции на латентные структуры (PLS).

Объектом изучения является промышленно выпускаемый сорбент КБ-4П2. Данный сорбент относят к слабокислотным монофункциональным карбоксильным катионитам полимеризационного типа.

Для оценки возможности одновременного количественного определения ионов токсичных металлов в фазе сорбента методом ИК-спектроскопии диффузного отражения были приготовлены 29 обучающих образцов. Сорбция осуществлялась в течение 7 дней из азотнокислых растворов при значении $pH = 4,0$, при котором достигается наиболее полное извлечение ионов свинца (II), кадмия (II) и меди (II) в присутствии ионов никеля (II), кобальта (II) и цинка (II). Снятие ИК-спектров осуществлялось в диапазоне волновых чисел от 7400 до 400 cm^{-1} .

Были получены удовлетворительные калибровочные модели для определения ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} при работе в определенных диапазонах волновых чисел. Для определения свинца (II) оптимальными спектральными интервалами являются 6856–3686, 6856–5950, 5200–4370 cm^{-1} , калибровочные зависимости при которых имеют коэффициенты корреляции 0,9703, 1,0000 и 0,9979 соответственно. В случае определения кадмия (II) приемлемые модели были получены в областях волновых чисел 5200–4370 и 4370–3686 cm^{-1} с коэффициентами корреляции равными 1,0000 и 0,9909 соответственно.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ (ПО КРЕМНИЮ)
В ВОДЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ
АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ ВЫСОКОГО
РАЗРЕШЕНИЯ С ИСТОЧНИКОМ НЕПРЕРЫВНОГО СПЕКТРА**

Стихина Е.Э.⁽¹⁾, Штин Т.Н.⁽²⁾, Штин С.А.⁽³⁾

⁽¹⁾ Уральский государственный лесотехнический университет
620100, г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт, д. 37

⁽²⁾ Екатеринбургский медицинский научный центр профилактики
и охраны здоровья рабочих промпредприятий
620014, г. Екатеринбург, ул. Попова, д. 30

⁽³⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Кремнийорганические соединения на основе силоксановых полимеров на сегодняшний день являются одними из наиболее востребованных материалов и используются практически во всех областях промышленности. В связи с низкой плотностью синтетических полимеров, изменяющейся для разных соединений в районе плотности воды, органосилоксаны легко выносятся с водосборной территории в озера и реки, и затем поступают в моря и мировой океан. Этот процесс порождает огромное количество макро-, микро- и наночастиц, которые несут наибольшую опасность для окружающей среды. В связи с этим разработка методик определения полимер в сложных объектах является актуальной задачей.

Целью данной работы являлась разработка методики определения полиорганосилоксанов (по кремнию) в воде методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения с источником непрерывного спектра (НИ-ВР-ЭТААС) с их предварительным экстракционным извлечением бензолом из анализируемой пробы. Для достижения цели осуществляли подбор оптимальных условий температурно-временной программы атомизатора и инструментальных параметров. Температурно-временная программа атомизатора для определения полиорганосилоксанов (по кремнию) включала следующие стадии: сушку 1: $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 20\text{ с}$; 2: $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 20\text{ с}$; 3: $T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 10\text{ с}$; пиролиз 1: $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 20\text{ с}$; 2: $T = 1250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 10\text{ с}$; 3: $T = 1900\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 10\text{ с}$; оценку нуля $T = 1900\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 5\text{ с}$; атомизацию $T = 2650\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 3\text{ с}$ и очистку атомизатора $T = 2750\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 4\text{ с}$.

Для устранения химических помех при определении кремния графитовые кюветы модифицировали перманентным модификатором (вольфраматом натрия) с образованием карбидного покрытия. Термическая стабилизация кремния в графитовой печи достигнута в присутствии смешанного палладиево-магниевого модификатора в нитратной форме.

По результатам проведенных исследований предложена и аттестована методика определения полиорганосилоксанов (по кремнию) методом НИ-ВР-ЭТААС. Анализ воды природной открыл новые возможности для идентификации и селективного определения кремний органических соединений.

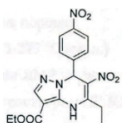
**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ НИТРОГРУППЫ
В ПОТЕНЦИАЛЬНОМ ПРОТИВООПУХОЛЕВОМ СРЕДСТВЕ –
ЭТИЛ 6-НИТРО-7-(4'-НИТРОФЕНИЛ)-5-ЭТИЛ-4,7-
ДИГИДРОПИРАЗОЛО[1,5-А]ПИРИМИДИН-3-КАРБОКСИЛАТЕ**

*Терехова А.А.⁽¹⁾, Можаровская П.Н.⁽¹⁾, Ивойлова А.В.⁽¹⁾, Иванова А.В.⁽¹⁾,
Козицина А.Н.⁽¹⁾, Русинов В.Л.^(1,2)*

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Этил 6-нитро-7-(4'-нитрофенил)-5-этил-4,7-дигидропиразоло[1,5-а]пиримидин-3-карбоксилат (**1**) (см. рисунок) относится к числу перспективных противоопухолевых соединений, показавших хорошую биологическую активность по отношению к казеинкиназе типа 2, которая рассматривается как многообещающая мишень в химиотерапии. На данный момент механизм действия нитрогетероциклических терапевтических агентов, направленных на лечение опухолей, изучен не до конца. Известно, что нитросоединения подвергаются окислительно-восстановительным (ОВ) превращениям *in vivo*, поэтому исследование их ОВ-поведения может дать очень важную информацию при изучении и интерпретации механизма противоопухолевого действия.



Структурная формула соединения **1**

Из-за низкой растворимости соединения **1** в воде исследования проводили в смеси ТРИС-буфера pH = 7,50 и этанола в соотношении 1:1. Из данных циклических вольтамперограмм следует, что соединение **1** необратимо восстанавливается в смешанной среде в две стадии. Первая стадия восстановления необратима даже при высоких скоростях сканирования (30 В/с) и идет с присоединением 3e. Количество электронов, участвующих в электрохимической реакции, было рассчитано с помощью уравнения Рэнлса – Шевчика для необратимых систем и составило 3,0. Из данных хроноамперограмм, зарегистрированных при потенциале -0,81 В, по уравнению Коттрелла было рассчитано количество электронов, которое составило 3,2.

Вышеприведенные результаты предполагают то, что первая волна электровосстановления соединения **1** соответствует присоединению 3e, что соответствует классической схеме восстановления нитрогруппы.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № FEUZ-2020-0058 (H687.42B.223/20).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ТОКСИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ДИФФУЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ

Фомина Т.М., Лакиза Н.В.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В современном мире проблеме загрязнения окружающей среды токсичными металлами уделяется особое внимание. Накапливаясь в почве, сточных водах, токсичные металлы могут мигрировать в поверхностные и подземные воды, и в конечном итоге переместиться в организм человека через продукты растительного и природного происхождения, в продукты растительного и животного происхождения. Трудности определения содержания токсичных металлов в объектах окружающей среды обусловлены их низкими концентрациями, а также сложным составом данных объектов.

Целью данной работы является изучение возможности количественного определения содержания токсичных металлов в фазе ионообменного материала методом спектроскопии диффузного отражения в видимой области спектра.

Объектом исследования является выпускаемый промышленностью катионит КБ-4. Максимальное извлечение ионы меди (II), никеля (II), кобальта (II), цинка (II), кадмия (II) и свинца (II) данным ионитом из азотнокислых растворов наблюдается в интервале рН 4,0–5,5.

В ходе выполнения работы были получены спектры диффузного отражения поверхности ионита, содержащим сорбированные ионы перечисленных выше металлов из их индивидуальных растворов. Все полученные зависимости имеют полосу с максимумом поглощения при 300 нм. Образцы, содержащие сорбированные ионы меди (II), никеля (II) или кобальта (II), характеризуются появлением полосы поглощения в видимой области спектра. Максимум поглощения данных полос наблюдается при 700, 700 и 550 нм соответственно. Также была изучена зависимость аналитического сигнала от содержания ионов металлов в фазе ионита.

Полученные данные свидетельствует о возможности определения ионов меди (II), никеля (II) и кобальта в фазе ионита в присутствии ионов цинка (II), кадмия (II) и свинца (II) с использованием метода спектроскопии диффузного отражения.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ SCREEN-PRINTED СЕНСОРЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДОКСИЦИКЛИНА

Чердакова Е.Н., Гаспарян М.Н., Кулатина Е.Г.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Доксициклин – это полусинтетический антибиотик тетрациклинового ряда широкого спектра действия. Тетрациклины используются для лечения многих различных бактериальных патологий, таких как инфекции мочевыводящих путей, кишечные, респираторные, глазные и другие инфекции.

Потенциометрические сенсоры являются одними из самых эффективных средств для определения лекарственных веществ в фармацевтических препаратах и биологических жидкостях, благодаря таким преимуществам как простота, скорость и точность определения по сравнению с более устоявшимися методами фармацевтического анализа. В настоящей работе предложены планарные потенциометрические сенсоры, чувствительные к доксициклину.

В качестве электродноактивного соединения (ЭАС) в углеродосодержащих чернилах в работе использовали ионные ассоциаты тетрафенилбората натрия (ТФБ) с водным раствором доксициклина. Оптимальное соотношение компонентов углеродосодержащих чернил: 30–32 % порошка углерода, 16–18 % поливинилхлорида, 48–50 % пластификатора дибutilфталата, 2–5 % ЭАС.

В таблице представлены электрохимические характеристики планарных потенциометрических сенсоров в растворах доксициклина при различной концентрации ЭАС. Исследуемые сенсоры на основе доксициклин-•ТФБ+ обладают чувствительностью к доксициклину в широком концентрационном интервале.

**Электрохимические характеристики планарных сенсоров
на основе доксициклин-•ТФБ+ в растворах доксициклина ($n=3, p=0,95$)**

$C_{\text{ЭАС}}, \%$	Линейный диапазон электродных функций, М	$S \pm \Delta S, \text{ mV/pC}$	$C_{\text{min}}, \text{ M}$	Время отклика $\tau, \text{ c}$ (10^{-4} – 10^{-3} М)
1	$1 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-3}$	51 ± 2	$7,0 \times 10^{-5}$	22
2	$1 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-3}$	54 ± 2	$7,9 \times 10^{-5}$	20
3	$1 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-3}$	52 ± 2	$5,0 \times 10^{-5}$	17

Показано, что оптимальной концентрацией электродноактивного соединения является 2%, при этом угловой коэффициент электродных функций приближается к теоретическому значению, предел обнаружения— минимальный при данной концентрации ЭАС.

Таким образом, в работе представлены новые планарные потенциометрические сенсоры, чувствительные к доксициклину, определены их основные электроаналитические характеристики.

**ИЗМЕНЧИВОСТЬ ФАКТОРОВ ПАТОГЕННОСТИ
У ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ МИКРОБИОМА ЧЕЛОВЕКА
ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ**

Чернявская Я.В., Денисова Т.П.

Иркутский государственный университет
664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, д. 1

Одна из главных проблем внедрения нанообъектов в организм человека – это совместимость с его микробиомом. Такие исследования на сегодняшний день являются актуальными в связи с развитием наномедицины.

В данной работе были изучены факторы патогенности представителей нормальной микрофлоры человека (*Candida albicans*, *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*) под воздействием наночастиц разных концентраций. Культивирование в растворах МНЧ продолжалось в течение 144 часов. Посев на питательные среды происходил в следующие временные точки: 0,3,12,24,48,72,96,120 и 144 часа. Колонии в указанных точках пересаживали в дифференциально – диагностические среды для определения факторов патогенности. Культивирование происходило в термостате при температуре 37° С в течение 24 часов.

В проведенном исследовании были изучены такие факторы патогенности, как: ДНКазная, дыхательная, гемолитическая и лецитиназная, плазмокоагулирующая активности (*S. aureus*), чувствительность к коли – протейному бактериофагу (*S. aureus* и *E. coli*). Определение факторов патогенности осуществлялось на 144 колониях *Candida albicans* и *Escherichia coli* и на 83 колониях – *Staphylococcus aureus*.

Определение ДНКазной и гемолитической активности, связано с образованием зоны просветления питательной среды вокруг колонии. Дыхательная активность оценивается по изменению окраски культуры в среде с красителем – конго красным. Лецитиназную активность оценивают по образованию мутного «венчика» вокруг колонии на питательной среде ЖСА. Плазмокоагулирующую активность определяют по наличию студенистого образования в среде. Чувствительность к коли – протейному бактериофагу определяют по появлению стерильных пятен на место попадания бактериофага.

В результате эксперимента были получены следующие результаты:

1. ДНКазная и гемолитическая активность не обнаружена;
2. Лецитиназная активность фиксируется у *S. aureus*, а у *C. albicans* и *E. Coli* - нет;
3. *C. albicans* проявляет умеренную дыхательную активность, а *S. aureus* и *E.coli* - ярко выраженную активность по данному показателю;
4. Плазмокоагулирующая активность у *S. aureus* обнаружена;
5. Чувствительность к бактериофагу *S. aureus* и *E. coli* выше при концентрации 10 мг/л, но отдельные колонии *E. coli* в этом опыте – резистентны. Устойчивость бактерий *S.aureus* к бактериофагу встречается в экспериментах с наночастицами в концентрациях 0,1 и 1 ПДК.

**ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
ВКЛЮЧЕНИЙ В СТАЛЯХ НА ОСНОВЕ КОМБИНИРОВАНИЯ
МЕТОДОВ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С
ИСКРОВЫМ ВОЗБУЖДЕНИЕМ И СКАНИРУЮЩЕЙ МИКРОСКОПИИ**

Шацких Т.С., Герасимова М.С., Щеренкова И.С., Орехова Ю.Н., Ермолаева Т.Н.

Липецкий государственный технический университет

398055, г. Липецк, ул. Московская, д. 30

Присутствие неметаллических включений (НМВ) в сталях приводит к ухудшению технологических и механических свойств, способствует образованию различного рода дефектов. Поскольку известные методы определения неметаллических включений не позволяют получить полную информацию о химическом составе, форме и распределении включений в объеме стального образца, актуальным является поиск новых подходов, основанных на комбинирование современных методов – атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС) с искровым возбуждением и сканирующей микроскопии (СЭМ).

Исследования проводились на оптико-эмиссионном спектрометре ARL iSpark 8860 («Thermo Fisher Scientific», США) и сканирующем электронном микроскопе TESCAN MIRA3 LMH («TESCAN», Чехия) с энергодисперсионной приставкой для рентгеноспектрального микроанализа (EDS, Oxford Instruments) и системой анализа элементного состава неметаллических включений Aztec.

Методом АЭС по градуировочным графикам, построенным по стандартным образцам, и с помощью встроенного программного обеспечения Spark-DAT устанавливали химический состав включений в марганцовистой стали, количество частиц, их эквивалентный сферический диаметр, а методом СЭМ – количество частиц на единицу площади, эквивалентный сферический диаметр и их химический состав. Для представительной оценки включений в объеме образца расчетным путем определяли плотность включений на единицу площади и долю по площади.

Было установлено, что в исследуемой марке марганцовистой стали преобладают включения следующих типов: Al_2O_3 , Al_2O_3 -CaO-MgO, Al_2O_3 -MgO, Al_2O_3 -MnS, Al_2O_3 -MnS-CaS, Al_2O_3 -MnS-MgO, CaS, MnS.

Правильность определения методом АЭС подтверждена результатами анализа стандартных образцов с аттестованными значениями массовой доли элементов, входящих в состав включений. Установлено, что для всех определяемых компонентов, массовые доли не превышает норматива контроля К, регламентированного ГОСТ 54153.

Количественную оценку неметаллических включений проводили путем сопоставления результатов методов АЭС и СЭМ: по отношению количества частиц определенного типа к площади анализируемой поверхности и по отношению площади, занимаемой определенным типом включений, к площади анализируемой поверхности. Показано, что корреляция результатов возможна только при одинаковой площади обыскривания и сканируемой поверхности.

АНАЛИЗ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ С ПОМОЩЬЮ ПЬЕЗОСЕНСОРОВ

Баранова А.С., Санина М.Ю.

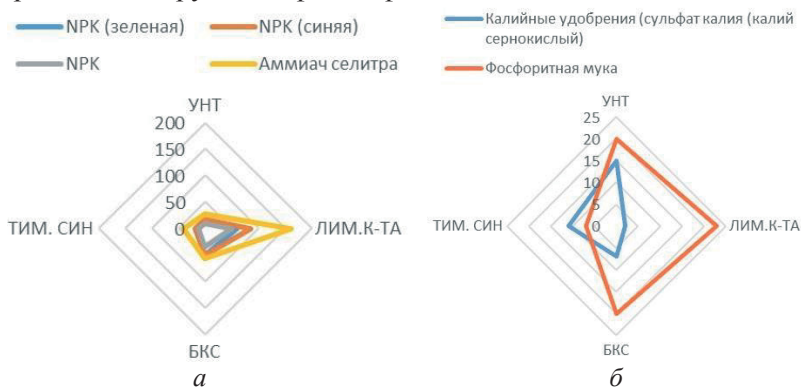
Воронежский государственный педагогический университет
394043, г. Воронеж, ул. Ленина, д. 86

Производство и рациональное использование минеральных удобрений предполагает контроль их качества, поскольку его стандартные методы трудоемки, длительны и реактивовзатратны, актуальным является разработка соответствующих экспресс-методов анализа.

Пробы из равновесных газовых фаз (РГФ) над удобрениями (нитроаммофоской (НРК) различных видов (17% N), аммиачной селитрой (34,4% N), сульфатом калия и фосфоритной мукой) исследовали в одноканальном газоанализаторе САГО (ООО «Сенсорные технологии», г. Воронеж) с помощью четырех пьезосенсоров с покрытиями углеродными нанотрубками (УНТ), бромкрезоловым синим (БКС), тимоловым синим и лимонной кислотой. Полученные суммарные аналитические сигналы – визуальные отпечатки (ВО) РГФ (зависимости изменения частоты колебания пьезосенсора (Δf) от вида сенсора) позволяют судить о качественном и количественном составе аналита по форме ВО и его площади ($S_{во}$) соответственно.

Практически одинаковая форма ВО (рисунок, а) над азотсодержащими удобрениями свидетельствует о схожем составе их РГФ, а, следовательно, и самих удобрений. Установлено закономерное увеличение $S_{во}$ РГФ с ростом концентрации азота в удобрениях (от средней $S_{во}$ над НРК в 24,4 см² до 91,2 см² над аммиачной селитрой), что позволяет с помощью матрицы из четырех пьезосенсоров экспрессно полуколичественно оценить содержание в них аммиачного азота.

Очевидное отличие форм и величин площадей визуальных отпечатков РГФ над азотными и неазотными удобрениями (рисунок, а и б), предполагает возможность использования изученной мультисенсорной матрицы для определения вида удобрения и обнаружения фальсификатов.



ВО РГФ над азотсодержащими (а) и неазотными (б) удобрениями

**КОНЦЕНТРАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ТОРИЯ (IV)
ИЗ РАЗНЫХ ПРИРОДНЫХ ВОД СИНТЕТИЧЕСКИМИ СОРБЕНТАМИ
НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА
С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ**

Бахманова Ф.Н., Гаджиева С.Р., Чырагов Ф.М.

Бакинский государственный университет

1148, г. Баку, ул. З. Халилова, д. 23

В данной работе использовали предварительное концентрирование полимерными хелатообразующими сорбентами с последующим анализом концентрата на содержание микроколичеств тория (IV) спектрофотометрическим методом.

Во время исследования использовали реактивы квалификации х. ч. или ч. д. а. Маточный раствор тория (IV) готовили из кристаллогидрата $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Рабочие растворы получали путем разбавления исходного. Кислотность среды поддерживали растворами HCl , NaOH и аммиачно-ацетатными буферными растворами. Ионную силу создавали рассчитанными количествами KCl . В работе применены полимерные хелатообразующие сорбенты на основе со полимера малеинового ангидрида с метакриловой кислотой.

Была изучена зависимость сорбционной емкости от кислотности раствора. Сорбцию тория (IV) выполняли из объема 25 мл раствора. В интервале кислотности рН 3-4 степень сорбции проходит через максимум. Известно, что, ионная сила раствора существенно влияет на гибкость твердофазной матрицы и состояние функциональных групп аналитического реагента. Поэтому исследована зависимость аналитического сигнала от концентрации раствора KCl в диапазоне 0,2–1,6 М. Отмечено отрицательное влияние увеличения ионной силы раствора на свойства сорбента, что объясняется экранированием координационно-активных групп ионами электролита. Сорбционное равновесие достигается в течение 3-х часового контакта раствора с сорбентом. Было установлено, что дальнейшее увеличение времени сорбции не изменяет сорбционную емкость. Также было изучено влияние разных минеральных кислот (HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , HCl) с одинаковыми концентрациями на десорбцию тория (IV) из сорбента. Результаты анализа показали, что максимальная десорбция тория (IV) происходит в хлорной кислоте.

Полученные результаты показали, что предлагаемые новые методики, включающие в себя предварительное концентрирование тория (IV) данными сорбентами, позволяет количественно выделять тория (IV) из большого объема пробы со сложным фоновым составом. Разработанные методики применены для определения микроколичеств тория (IV) в различных природных водах с предварительным концентрированием. Правильность методик проверяли методом добавок. Разработанный метод является более экономичным, быстрым и экологически безопасным по сравнению с ранее известными. Кроме того, установлено, что можно повторно использовать регенерированный сорбент для процессов концентрации.

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ РАСТИТЕЛЬНОГО ЭКСТРАКТА НА СВОЙСТВА ФИТОСИНТЕЗИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА

Бухаринова М.А., Стожко Н.Ю.

Уральский государственный экономический университет
620144, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта, д. 62

Экологичные «зеленые» методы синтеза наночастиц золота набрали большую популярность в последнее время. Одним из широко распространенных вариантов «зеленого» синтеза является фитосинтез. В данном варианте роль восстанавливающего и стабилизирующего компонента выполняют растительные экстракты. При изменении их свойств изменяются и условия синтеза, что, в свою очередь, оказывает влияние на характеристики получаемых фитонаночастиц золота (фито-AuНЧ).

Исследование влияния рН растительного экстракта как одного из варьируемых условий синтеза осуществляли на примере экстрактов земляники, черной смородины и крыжовника со значениями рН 3, 6 и 12. В работе были использованы такие методы, как спектрофотометрия, метод динамического рассеяния света и линейная вольтамперометрия. Результаты спектрофотометрических исследований свидетельствуют о том, что увеличение рН растительного экстракта приводит к смещению полосы плазмонного резонанса в коротковолновую область спектра. Это говорит об уменьшении размера фито-AuНЧ. Образование сферических и сверхмалых наночастиц золота в щелочной среде по сравнению с кислой показано также в работе [1]. Это может быть обусловлено тем, что в щелочной среде скорость формирования наночастиц больше, чем скорость их агрегации. Кроме того, отмечено изменение ионного состояния фитоконпонентов экстракта, влияющего на формирование и стабилизацию наночастиц.

Влияние рН на стабильность фито-AuНЧ оценивали по величине дзета-потенциала. При увеличении рН с 3 до 12 наблюдается рост величины дзета-потенциала (по абсолютной величине), что характеризует бóльшую стабильность золей золота, полученных при высоких значениях рН. Существует предположение, что при более высоком рН увеличивается число анионных биомолекул-стабилизаторов, что приводит к возрастанию электростатического отталкивания между наночастицами золота и повышению их стабильности.

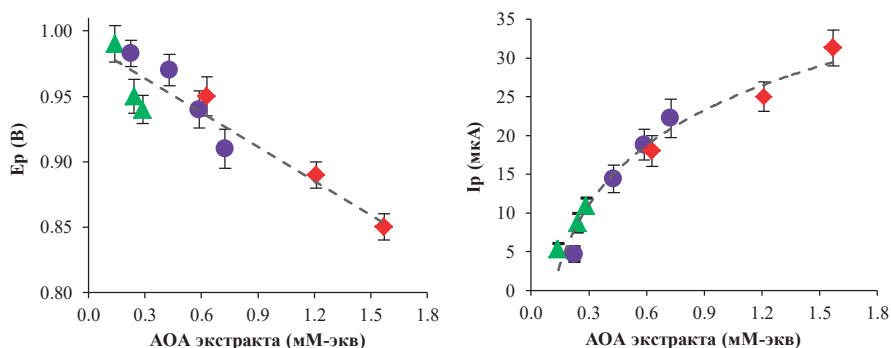
Изменение рН растительных экстрактов при синтезе также приводит к изменению электрохимических свойств наночастиц. Величина максимального тока электроокисления фито-AuНЧ увеличивается при изменении рН экстрактов от 3 до 12, а пиковый потенциал уменьшается, что свидетельствует о формировании более мелких и более электрохимически активных наночастиц.

**ВЛИЯНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ
РАСТИТЕЛЬНЫХ ЭКСТРАКТОВ
НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА,
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ «ЗЕЛЕНОГО СИНТЕЗА»**

Хамзина Е.И., Стожко Н.Ю.

Уральский государственный экономический университет
620144, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта, д. 62

«Зеленый синтез» (фитосинтез) – способ получения наночастиц металлов с использованием биовосстановителей, в частности, растительных экстрактов. Фитосинтезированные наночастицы обладают каталитической активностью, биосовместимостью и низкой цитотоксичностью, что делает их весьма привлекательными для биомедицинских применений. В электрохимии применение фитонаночастиц ограничено из-за отсутствия знаний об их электрохимическом поведении. В работе синтезированы наночастицы золота (фито-Au) с использованием экстрактов из листьев крыжовника, смородины и земляники. Установлено, что на размер фито-Au влияют условия «зеленого» синтеза, такие как аликвота и АОА растительного экстракта. Показано, что при увеличении аликвоты экстракта и его АОА происходит увеличение электрохимической активности фито-Au, что находит отражение в снижении потенциала и увеличении максимального тока окисления наночастиц (см. рисунок).



Влияние АОА реакционной смеси, содержащей экстракты разных растений (▲ – крыжовник, ● – смородина, ◆ – земляника), на потенциал и ток электроокисления фито-Au [1]

Наблюдаемое увеличение электрохимической активности фито-Au с ростом АОА растительных экстрактов обусловлено размерным эффектом, при котором наночастицы золота меньшего размера, синтезируемые с помощью фитоэкстрактов с высокой АОА, обладают большей электрохимической активностью, чем частицы большего размера, синтезируемые с помощью фитоэкстрактов с невысокой АОА. Полученные сведения могут быть использованы для получения фито-Au с заданными свойствами.

1. *Stozhko N.Y., Bukharinova M.A. et al. // Sensors. 2022. Vol. 22. P. 311.*

**ПРИМЕНЕНИЕ СОРБЕНТА, СОДЕРЖАЩЕГО ФРАГМЕНТЫ
о-ФЕНИЛЕНДИАМИНА ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ТОРИЯ (IV)***Бахманова Ф.Н.*

Бакинский государственный университет

1148, г. Баку, ул. З. Халилова, д. 23

Предлагаемая методика основана на предварительном концентрировании тория (IV) из природных и промышленных объектов с применением полимерного хелатного сорбента, содержащего фрагменты о-фенилендиаминa.

Использованы реактивы квалификации х. ч. Раствор тория (10^{-2} М) готовили растворением в дистиллированной воде точной навески его нитрата. Рабочие растворы получали разбавлением исходного. Необходимые значения pH поддерживали растворами HCl, NaOH и аммиачно-ацетатными буферными растворами. Для поддержания постоянной ионной силы использовали раствор KCl.

В качестве твердой фазы использовали сорбент, содержащий фрагменты о-фенилендиаминa. Он представляет собой порошок белого цвета, не растворимый в воде, кислотах, слабых щелочах и органических растворителях. Для применения в анализе гранулы сорбента растирали в агатовой ступке и просеивали через сито (0,14 мм).

Кислотность раствора контролировали стеклянным электродом на pH-метре PHS-25. Оптическую плотность измеряли на фотоколориметре КФК 2 ($l=1$ см).

В представленной работе основное внимание было уделено изучению влияния на сорбцию тория(IV) pH среды, времени, ионной силы, концентрации ионов металла в растворе (см. таблицу).

Основные показатели опытов статической сорбции

СЕ, мг/г	pH _{opt}	μ^* , мол/л	Время, час
387	4	1,4	2

* Ионная сила, приводящая к уменьшению сорбции.

Исследована возможность и определены условия десорбции металла разными минеральными кислотами после концентрирования на предлагаемом сорбенте (HClO₄, H₂SO₄, HNO₃, HCl) сорбента. Результаты анализа показали, что торий(IV) количественно десорбируется 2 М HCl. Возможно многократное использование регенерированного сорбента для концентрирования.

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРНАЯ СЕЛЕКТИВНОСТЬ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ C₆₀ ПРИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ РАЗДЕЛЕНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ РАЗНЫХ КЛАССОВ*Дмитриев Д.Н.⁽¹⁾, Светлов Д.А.⁽¹⁾, Яшкина Е.А.⁽¹⁾, Яшкин С.Н.^(1,2)*⁽¹⁾ Самарский региональный центр для одаренных детей
443016, г. Самара, ул. Черемшанская, д. 70⁽²⁾ Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

Углеродные адсорбенты занимают лидирующее положение в современной газо-адсорбционной хроматографии (ГАХ). Наиболее исследованы адсорбционно-хроматографические свойства графита, сажа и материалов на их основе. Адсорбенты на основе других аллотропных модификаций углерода изучены недостаточно. В работе исследован комплекс адсорбционно-хроматографических свойств молекулярных кристаллов фуллерена C₆₀ методом ГАХ в области предельно низких концентраций адсорбата в газовой фазе. Нами впервые определены значения дисперсионного компонента свободной энергии поверхности, теплот и энтропий адсорбции *n*-алканов и их производных на молекулярных кристаллах фуллерена C₆₀. Полученные значения сопоставлены с аналогичными величинами для графитированной термической сажи (ГТС). Были сделаны выводы о том, что поверхность кристаллов C₆₀ характеризуется меньшим адсорбционным потенциалом в отношении молекул *n*-алканов по сравнению с поверхностью ГТС. Показано, что фуллерены C₆₀ характеризуются самыми низкими значениями дисперсионного компонента свободной энергии поверхности среди адсорбентов на основе аллотропных форм углерода, однако, как и в случае ГТС, поверхность молекулярных кристаллов C₆₀ близка к энергетически однородной.

Подробно исследован интервал структурной селективности неплоской поверхности молекулярных кристаллов фуллеренов C₆₀ при ГАХ-разделении молекул разной геометрии, функциональности, а также пространственных изомеров. Установлено, что вследствие кривизны поверхности фуллеренов, степень перекрытия *p*-орбиталей атомов С нарушается, что приводит к электронодефицитному характеру поверхности и возрастанию ее селективности в отношении сорбатов с нуклеофильными свойствами. В связи с этим, впервые установлена ярко выраженная способность C₆₀ к специфическим взаимодействиям и их высокая селективность в отношении молекул спиртов, аминов, серосодержащих соединений. Сделан вывод о том, что адсорбенты на основе фуллеренов C₆₀ в отличие от ГТС по классификации Киселева могут быть отнесены к адсорбентам II типа - специфическим адсорбентам с локализованными на поверхности положительными зарядами или другими электроноакцепторными центрами.

Полученные результаты могут оказаться незаменимыми при создании высокочувствительных и селективных адсорбентов и сенсоров на основе фуллеренов для определения малых концентраций органических соединений, отличающихся геометрией и природой функциональных групп.

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ
РАЗДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
РАЗЛИЧНОЙ ГЕОМЕТРИИ НА ЦИКЛОДЕКСТРИНСОДЕРЖАЩИХ
СОРБЕНТАХ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Бочаров Ф.Р.⁽¹⁾, Базилин А.В.⁽²⁾, Яшкина Е.А.⁽¹⁾, Яшкин С.Н.^(1,2)

⁽¹⁾ Самарский региональный центр для одаренных детей
443016, г. Самара, ул. Черемшанская, д. 70

⁽²⁾ Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

Эффективным способом варьирования селективности при разделении близких по свойствам соединений является использование в качестве структурных селекторов в составе НЖФ различных макроциклических соединений. Механизм разделения с участием макроциклов (в частности, циклодекстринов (ЦД)) основан на принципе молекулярного распознавания и является высокоизбирательным, что подтверждается возможностью разделения на таких сорбентах даже сложных смесей оптических изомеров.

Настоящая работа продолжает цикл исследований по физико-химическому изучению комплексов включения молекул различной функциональности и геометрии (линейные, циклические и каркасные) с молекулами α -ЦД и β -ЦД. Впервые определены термодинамические параметры комплексообразования и установлена взаимосвязь между структурой сорбата и устойчивостью ассоциатов "адамantan- β -ЦД". Были исследованы свойства бинарных сорбентов на основе глицерина и ПЭГ с добавками α - и β -ЦД. Показано, что самые высокие значения констант комплексообразования (K_C) в ряду изученных соединений наблюдаются для объемных производных адамантана, что объясняется близкими размерами адамантанового фрагмента и внутренней полости β -ЦД. Относительная устойчивость и стехиометрия комплексов включения зависят от числа и типа заместителей в адамантановом фрагменте, а значения K_C для каркасных молекул с β -ЦД в десятки раз превышают K_C для соединений линейного и циклического строения. Основной вклад в значения K_C вносит энтальпийный фактор, что свидетельствует о высоком сродстве между молекулами каркасного строения и внутренней полостью β -ЦД. На значения теплот комплексообразования значительное влияние оказывает природа матричного растворителя. Сорбция молекул каркасного строения на ЦД-содержащих сорбентах характеризуется высокими значениями энтропии сорбции. В отличие от производных адамантана в ряду производных *n*-алканов и бензола добавление к глицерину β -ЦД приводит к снижению хроматографического удерживания, указывающее на отсутствие прочных взаимодействий "сорбат- β -ЦД". В результате выполнения работы предложены новые аналитические решения по разделению близких по свойствам стереоизомеров производных метил-, бром-, гидроксид- и аминоксид-адамантанов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ ИОНИЗАЦИИ РУБЕАНОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

Азаренкова А.И., Холмогорова А.С., Неудачина Л.К.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Рубеановодородная кислота (РВК), получаемая в лабораторных или промышленных условиях, имеет широкое применение в различных сферах химической деятельности, особенно для обнаружения ионов переходных металлов. Целью настоящей работы являлось определение константы кислотной ионизации рубеановодородной кислоты.

Для проведения исследования готовили раствор РВК с концентрацией 10^{-3} моль/дм³ и 10^{-3} моль/дм³ раствор гидроксида калия (раствор титранта). В ряд мерных колб вместимостью 50,0 см³ приливали по 5,0 см³ раствора РВК и добавляли разные объемы раствора щелочи, доводили объем до метки дистиллированной водой и измеряли значения оптической плотности (ΔA) приготовленных растворов на спектрофотометре Unicо 2800. По спектрам светопоглощения определили экстремумы, относящиеся к различным формам РВК: анионной, катионной и молекулярной. Изучение кислотно-основных свойств РВК проводили при длинах волн 269 нм и 305 нм. Построили график в координатах $\Delta A=f(V_{\text{кон}})$, по которому определили соотношение РВК:КОН в химической реакции.

Далее готовили растворы объемом 50,0 см³, содержащие 5,0 см³ РВК и разное количество соляной кислоты или гидроксида калия для создания значений рН в диапазоне от 0 до 14. Полученные растворы были измерены на спектрофотометре Unicо 2800, по значениям которых построены графики зависимости светопоглощения от значений рН. После математической обработки кривых титрования смогли определить значение константы ионизации РВК (см. таблицу).

Значения константы ионизации при разных значениях длин волн

λ , нм	I параллель		II параллель	
	269	305	269	305
K_a	$2,34 \cdot 10^{-12}$	$2,34 \cdot 10^{-11}$	$1,35 \cdot 10^{-12}$	$1,0 \cdot 10^{-11}$

Рубеановодородная кислота имеет достаточно низкую величину константы кислотной ионизации. Полученные нами значения сравнили с литературными данными ($K_a=1,28 \cdot 10^{-11}$). Возможно, проведение ряда дополнительных исследований позволит скорректировать наши результаты. Кроме того, нужно принимать во внимание тот факт, что значения констант зависят от температуры.

**ЭЛЮЕНТНЫЙ СПОСОБ РАЗДЕЛЕНИЯ СЕРЕБРА (I) И МЕДИ (II)
С ПРИМЕНЕНИЕМ ДИТИООКСАМИДИРОВАННОГО
ПОЛИСИЛОКСАНА**

Черменин А.Д.⁽¹⁾, Холмогорова А.С.⁽¹⁾, Неудачина Л.К.⁽¹⁾, Пузырев И.С.⁽²⁾

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Ранее на кафедре аналитической химии и химии окружающей среды Института естественных наук и математики установлено, что проведение сорбции в динамическом режиме с использованием дитиооксамидированного полисилоксана позволяет совместно извлечь ионы серебра (I) и меди (II) из многокомпонентного раствора. Исследование проводили в среде с $\text{pH}=8,0$, которая была создана с использованием аммиачно-ацетатного буферного раствора. В этих условиях нам удалось добиться степени извлечения обоих ионов металлов более 90 %; количественное разделение исследуемых ионов на стадии сорбции не представляется возможным. В настоящей работе проведены исследования по подбору условий для разделения ионов меди (II) и серебра (I) в процессе их элюирования с поверхности дитиооксамидированного полисилоксана, а также исследована возможность концентрирования исследуемых ионов из разбавленных растворов.

Сорбцию проводили путем пропускания раствора с ионами серебра (I) и меди (II) через концентрирующий патрон с сорбентом. После этого патрон промывали водой и элюировали ионы металлов с использованием сернокислых растворов с различным содержанием тиомочевины (до 5 %). Растворы пропускали в порядке увеличения содержания тиомочевины для создания градиента концентрации. Измерение значений концентраций ионов металлов на протяжении всего эксперимента проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Результаты измерений позволили установить, что для полного (более 99,9 %) элюирования ионов меди (II) с поверхности сорбента достаточно использовать $20 \text{ см}^3 1 \text{ моль/см}^3$ раствора серной кислоты. Ионы серебра (I) полностью (более 99,9 %) элюируются $10 \text{ см}^3 1 \text{ моль/дм}^3$ раствора серной кислоты с 0,5 %-ым содержанием тиомочевины и $10 \text{ см}^3 1 \text{ моль/дм}^3$ раствора серной кислоты с 5 %-ым содержанием тиомочевины. Таким образом, после стадии десорбции удалось получить два раствора: с 99 %-ым содержанием ионов серебра (I) в первом и с 99 %-ым содержанием ионов меди (II) во втором.

С целью проверки возможности концентрирования ионов металлов через патрон с сорбентом пропускали растворы с малой концентрацией исследуемых веществ ($0,25 \text{ мг/дм}^3$ меди (II) и $0,5 \text{ мг/дм}^3$ серебра (I)). В результате ионы серебра (I) удалось сконцентрировать более чем в 11 раз, а ионы меди (II) – более чем в 22 раза. По результатам десорбции установлено, что степень извлечения ионов металлов по сравнению с содержанием в исходном растворе составила 99,9 %.

**THE EFFECTS OF WASTE DUMP SITES
ON THE QUALITY OF NWORIE RIVER OWERRI, NIGERIA**

Ahamuefule C.C.^(1,2), Okechukwu Q.N.⁽²⁾

⁽¹⁾ Federal University of Technology

P.M.B 1526, Owerri, Nigeria

⁽²⁾ Ural Federal University

620002, 19 Mira st., Ekaterinburg, Russia

Water pollution is an impending global pandemic caused by illegal dumpsites. Dumping wastes in water bodies are detrimental to aquatic life and humans who source their water for daily use from these polluted water bodies. This research was carried out to achieve a comparative assessment of the effects of waste dump sites on the water quality of the Nworie River in Imo State, Nigeria. Water samples were collected from upstream, midstream, and downstream using sterile containers and BOD bottles at various distances and subjected to water quality survey and monitoring techniques. In situ tests were done to determine pH, temperature, and conductivity, and the samples were carried to the laboratory for further analysis.

The results from temperature analysis showed a mean temperature of 28.9 °C; the highest temperature of 29.2 °C was recorded at midstream; all fall within the WHO standard of 20–30 °C. The mean pH value downstream was 5.6 while upstream and midstream showed a pH value of 5.8; signifying that the water was acidic and well below the WHO standard of 6.5–8.5. Turbidity also recorded a cross-sectional mean of 240.13 NTU above tolerable limits. Dissolved oxygen and total dissolved solids had mean values of 6.06 and 53.3 mg/l and all fall within the WHO standard of 4.0 and 250 mg/l respectively. BOD and COD with a mean value of 0.5 and 0.8mg/l are within the tolerable WHO limits of 30 mg/l and 15 mg/l. Nitrates and phosphates had a mean value of 65.93 mg/l and 21.36 mg/l respectively which significantly exceed the WHO standard of 40.0 mg/l and 5.0 mg/l. Total chlorine and free CO₂ had a mean value of 0.2 mg/l and 5.75 mg/l respectively, which are within WHO Standards. Microbial analysis showed mean value for the total coliform count, fecal coliform, and *E. coli* as 53333.3, 3333.3 and 240 cfu/100ml. In conclusion, the values show extremely high pollution to the river water quality when compared with WHO standards.

**БЕСФЕРМЕНТНОЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ
ХОЛЕСТЕРИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСОВ
НА ОСНОВЕ НОВЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ, СОДЕРЖАЩИХ
2,2'-БИПИРИДИНОВЫЙ И ТИОФЕНОВЫЙ ФРАГМЕНТЫ,
И ИОНОВ МЕДИ(II)**

Девятова М.И., Охохонин А.В., Козицина А.Н.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

На сегодняшний день одной из актуальных задач является упрощение и удешевление процедур по определению основных биологических анализов, поскольку применение ферментных методов имеет ряд недостатков, связанных со строгими условиями хранения, дороговизной анализа.

Перспективным направлением является разработка бесферментных электрохимических сенсоров, в частности, на основе электрокатализаторов для определения электронеактивных веществ. Электрокатализаторы – это соединения искусственного происхождения, в отличие от ферментов они стабильны, доступны и экономически выгодны.

Таким образом, цель данной работы состояла в изучении электрокаталитических свойств новых органических молекул, содержащих бипиридиновый фрагмент для образования комплексов с ионами металлов и тиофеновый фрагмент для реакции электрополимеризации.

Исследования проводили с использованием потенциостата/гальваностата Metrohm Autolab PGSTAT204 и трехэлектродной электрохимической ячейки. На рабочем платиновом электроде проводили электрополимеризацию мономера из раствора. Все исследования проводились в среде ацетонитрил/ LiClO_4 . Определения проводили, используя циклическую вольтамперометрию. В качестве модельного анализита был выбран холестерин.

В результате проведенных исследований была рассмотрена возможность иммобилизации комплексов мономер + ион металла Cu^{+2} на рабочий электрод, их электрохимические свойства. Изучена возможность электрохимического окисления холестерина с использованием данных комплексов в качестве электрокатализатора. На циклических вольтамперограммах наблюдается прирост тока окисления катализатора ΔI при добавлении холестерина в раствор, при этом зависимость ΔI от концентрации глюкозы имеет линейную зависимость в диапазоне (0-0,3) мМ.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 20-13-00142.

БЕЗМЕТОЧНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ТЕСТ-ПЛАТФОРМА НА ОСНОВЕ КОНЬЮГАТОВ МАГНЕТИТ-АНТИТЕЛА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ *E. COLI*

Васенева В.А., Зайдуллина Р.А., Морщинин И.В., Малышева Н.Н.,
Свалова Т.С., Козицина А.Н.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Инфекции, вызываемые патогенами, передающимися через воду и пищу, представляют собой серьезную угрозу для здоровья человека и ежегодно поражают сотни миллионов людей как в развитых, так и в развивающихся странах. Патогенные штаммы *Escherichia coli* (*E. coli*), *Staphylococcus aureus*, *Salmonella enterica*, *Campylobacter jejuni*, *Clostridium perfringens* являются наиболее распространенными, среди бактерий, вызывающих тяжело протекающие инфекционные заболевания. Портативные тест-платформы, способные обнаруживать небольшое количество бактерий в образцах, могут использоваться за пределами хорошо оборудованных лабораторий людьми с минимальной подготовкой (например, на небольших производствах и в магазинах, при стихийные бедствиях и т. д.), когда образцы необходимо анализировать в полевых условиях.

В настоящем исследовании разработана электрохимическая проточная тест-платформа на основе синтезированных конъюгатов Fe_3O_4 – антитела к *E. coli*.

На первом этапе проводили модификацию аминокислотой синтезированных наночастиц магнетита. В качестве модификатора выбиралась одна из следующих аминокислот: глицин, фенилаланин, 3-карбокситриазол. В результате на поверхности магнетита сосредоточены амино- и карбоксильные группы. На следующем этапе, методом карбодимидной сшивки проводили конъюгацию модифицированных аминокислотой наночастиц и антител против *E. coli*. Затем реализовывали процедуру иммуноанализа на модельном растворе, содержащем *E. coli*, с использованием тест-платформы изготовленной методом стереолитографии (см. рисунок).

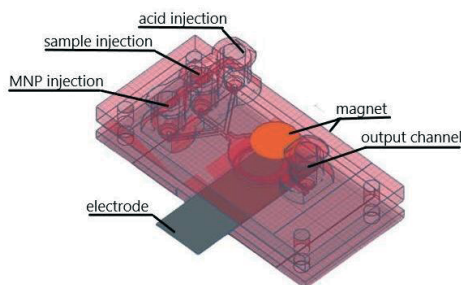


Схема электрохимической тест-платформы

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых – кандидатов наук МК-392.2022.1.3.

**ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНОЙ СЕЛЕКТИВНОСТИ
ПОЛИМЕРНОЙ НЕПОДВИЖНОЙ ЖИДКОЙ ФАЗЫ НА ОСНОВЕ
ПОЛИФЕНИЛ-МЕТИЛСИЛОКСАНА С ИММОБИЛИЗИРОВАННЫМ
ПЕРМЕТИЛИЗОВАННЫМ α -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ**

Нуйкин С.А.⁽¹⁾, Яшкин С.Н.^(1,2), Светлов Д.А.⁽¹⁾, Яшкина Е.А.⁽¹⁾

(1) Самарский региональный центр для одаренных детей
443016, г. Самара, ул. Черемшанская, д. 70

(2) Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

Циклодекстрины обладают целым рядом уникальных физико-химических и структурных характеристик, позволяющих их использовать в качестве эффективных селекторов в различных вариантах газовой и жидкостной хроматографии. В настоящей работе методом равновесной газожидкостной хроматографии на колонках с α -Dex 120 (НФ: 20% перметилированных α -ЦД иммобилизованных в SPB-35 поли(35%-фенил/65%-диметилсилоксан)) в условиях предельно малых концентраций сорбата в газовой фазе определены параметры удерживания и термодинамические характеристики сорбции большой группы производных ароматических углеводородов (амино-, гидроксид-, галоген-, кето- и др.). Показана высокая структурная селективность изученной НФ в отношении *орто*-/*мета*-/*пара*-изомеров, характеризующихся высокими значениями факторов разделения. Порядок выхода позиционных изомеров следующий: *пара*-<*мета*-<*орто*-. На нативной НЖФ *пара*-изомер удерживается немного сильнее *мета*-изомера. Причиной высокой *мета*-/*пара*-селективности является возможность образования между молекулами ароматических производных и молекулами α -ЦД прочных комплексов включения "гость-хозяин". Ключевым фактором, определяющим прочность таких комплексов является геометрическое соответствие размеров молекул сорбатов и внутренней полости α -ЦД (0.52 нм). В работе показано влияние природы и числа заместителей в ароматическом фрагменте на устойчивость образующихся комплексов. Установлено, что в отличие от производных бензола, большие по геометрическим размерам молекулы производных адамантана комплексов включения на исследованной НЖФ не образуют. Это подтверждается тем фактом, что на фазе SPB-35 монопроизводные адамантана удерживаются сильнее монопроизводных бензола с одинаковыми функциональными группами, а на фазе α -Dex 120, напротив, слабее. На основании полученных данных по удерживанию были рассчитаны величины теплот и энтропий сорбции, а также значения констант и теплот комплексообразования. На основании полученных данных были определены параметры регрессионных уравнений, связывающих значения параметров удерживания с молекулярными параметрами сорбатов: поляризуемостью, мольным объемом, липофильностью и др. Параметры полученных уравнений использованы для определения относительного вклада различных молекулярных дескрипторов в величины хроматографического удерживания производных бензола на исследованных сорбентах.

**СЕКЦИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ
И СТРУКТУРЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

ИССЛЕДОВАНИЯ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ «Ag₂S – In₂S₃ – FeS»*Гасанова В.А., Абдуллаева Ш.С., Курбанова Р.Дж., Бахтиярлы И.Б.*

Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана

1143, г. Баку, пр. Г. Джавида, д. 113

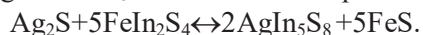
Интенсивное развитие современной науки и техники требует поиска новых, более эффективных материалов с необычными функциональными свойствами, присущими используемым в настоящее время полупроводникам, и способов обработки технологии их получения. Все большее значение в оптике, электронике и других отраслях техники приобретает изучение тройных и более сложных халькогенидных систем.

Из литературы видно, что Ag₂S, In₂S₃ и FeS, являющиеся боковыми составляющими исследуемой тройной системы, изучены достаточно подробно различными авторами.

Основная цель данной работы заключается в выявлении особенностей фазообразования в тройной системе Ag₂S – In₂S₃ – FeS и исследовании политермического сечения Ag₂S – FeIn₂S₄.

При выполнении экспериментальной части был использован комплекс экспериментальных методов ДТА, МСА, РФА и измерение микротвердости. Этими методами изучена система Ag₂S – FeIn₂S₄. Установлено, что она является квазибинарным сечением тройной системы Ag₂S – In₂S₃ – FeS.

Термодинамический анализ реакции обмена рассматриваемой тройной системе также позволяет надежно предсказать характер химического взаимодействия происходящего в них. Следовательно, в квазибинарном разрезе образуется та пара, у которой сумма свободных энергий образования меньше другой пары. В тройной системе Ag₂S – In₂S₃ – FeS возможна реакции обмена:



Установлено, что свободной энергии Гиббса компонентов, участвующих в этих разрезах, существенно не отличаются друг от друга. Это подтверждает образование нового четверного соединения в месте пересечения этих разрезов методами физико-химического анализа и то, что оба разреза являются квазибинарными.

Отрицательное значение свободной энергии Гиббса показывает, что реакция обмена направлена в правую сторону и квазибинарным является разрез AgIn₅S₈ – FeS. Таким образом, квазибинарность разреза также подтверждается термодинамическим анализом реакции обмена.

Обнаружено в системе соединения состава AgFe₂In₅S₁₀, которое плавится при температуре 1395 К.

Наши исследования в настоящее время продолжаются. Это были первичные результаты наших исследований.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ГЕРМАНИЙ- И ВИСМУТЗАМЕЩЕННЫХ МОЛИБДАТОВ КАЛЬЦИЯ

Айрбабамянц Ю.А.⁽¹⁾, Михайловская З.А.^(1,2)

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт геологии и геохимии УрО РАН

620016, г. Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, д. 15

Шеелитоподобные соединения с общей формулой ABO_4 обладают широким спектром функциональных характеристик и могут использоваться в качестве материалов для люминофоров, ионных проводников, диэлектриков, катализаторов и пигментов. Такие соединения имеют большой потенциал применения в различных химических отраслях, поэтому имеют актуальность для изучения.

Настоящая работа посвящена исследованию соединений на основе шеелитоподобного молибдата кальция $CaMoO_4$. При введении в катионную (A^{n+}) и/или анионную (BO_4^{n-}) подрешетку замещающих ионов возможно изменить структуру и физико-химические свойства матричного соединения и добиться лучших целевых характеристик. В данной работе допирование $CaMoO_4$ осуществлялось висмутом и германием. Ранее было показано, что для данных систем возможно замещение висмутом с образованием катионных вакансий (\square) в фазах $Ca_{1-1.5x}Bi_x\square_{0.5x}O_4$, или замещение висмутом с кодопирвоанием низкозарядным элементом в подрешетку В с образованием фаз $Ca_{1-2y}Bi_{2y}Mo_{1-y}Ge_yO_4$. В данной работе был выполнен синтез и аттестованы избранные физико-химические характеристики соединений с общей формулой $Ca_{1-1.5x-2y}Bi_{x+2y}\square_{0.5x}Mo_{1-y}Ge_yO_4$, $x=0.1-0.4$ и $y=0.05-0.15$. Целью работы было выявить возможности одновременной работы указанных двух механизмов замещения.

Синтез составов $Ca_{1-1.5x-2y}Bi_{x+2y}\square_{0.5x}Mo_{1-y}Ge_yO_4$ был проведен по стандартной керамической технологии. Температуры отжига – 650 °С (12 часов) и 850 °С (24 часа). После каждого отжига составы аттестовались с помощью РФА. Рентгенограммы были обработаны и проанализированы, установлено, что все образцы кристаллизуются в тетрагональной сингонии, пр.гр. $I4_1/a$, образцы получают преимущественно однофазными, для некоторых составов присутствуют следы германатов висмута и фазы на основе $Bi_{26}Mo_{10}O_{69}$. Область гомогенности ограничивается составом $x=0.4$ $y=0.15$. Рассчитанные параметры элементарной ячейки отличаются незначительно в силу взаимокompенсации ионных радиусов допантов. измерена гидростатическая плотность образцов. Получены спектры диффузного рассеяния и рассчитана ширина запрещенной зоны соединений. Получены рамановские спектры соединений. Электропроводимость аттестована методом импедансной спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 20-73-10048, Рамановские спектры были получены в ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН, модернизация и развитие которого осуществляется при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, соглашение 075-15-2021-680.

ПОЛУЧЕНИЕ ДОЗИМЕТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ LiMgPO_4 В ВИДЕ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ

Акулов Д.А.^(1,2), Калинин М.О.⁽²⁾, Гырдасова О.И.⁽²⁾, Абашев Р.М.⁽³⁾,
Сюрдо А.И.⁽³⁾, Келлерман Д.Г.⁽²⁾

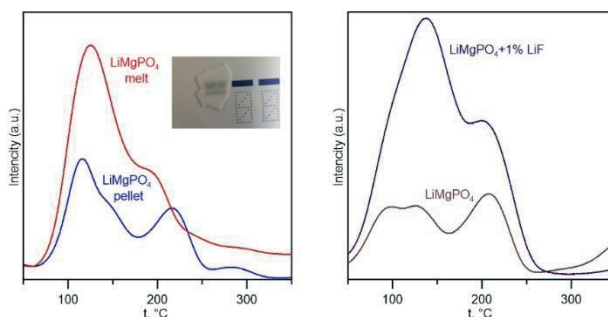
⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт химии твердого тела УрО РАН
620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

⁽³⁾ Институт физики металлов УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 18

LiMgPO_4 считается перспективной оптической матрицей, предназначенной для создания устройств оптической дозиметрии.

Данная работа направлена на получение LiMgPO_4 в виде прозрачной керамики, которая должна, по нашим представлениям, обладать более высокими функциональными характеристиками по сравнению с порошкообразным образцом за счет уменьшения рассеяния на границах зерен. Отработана процедура получения тонких полупрозрачных пластин LiMgPO_4 , заключающаяся в плавлении и последующей закалке материала между двумя массивными медными пластинами. Достигнуто двукратное увеличение интенсивности термолюминесценции (см. рисунок).



Термолюминесценция плавленого, прессованного LiMgPO_4 и $\text{LiMgPO}_4+1\% \text{LiF}$

Проведен цикл работ по использованию присадок для улучшения межзеренных контактов, что должно повышать прозрачность керамики из чистого и допированного LiMgPO_4 в видимом и УФ диапазонах. В частности, впервые показано, что введение небольших количеств LiF улучшает плотность и прозрачность фосфатной керамики, что обеспечивает усиление термолюминесценции (см. рисунок). Впервые для получения LiMgPO_4 использован метод термогидролиза. Синтез, проведенный при 200 °С, позволил получить практически однофазный материал, с игольчатой морфологией.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 20-13-00121).

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ФАЗ
В СИСТЕМАХ «Eu₂O₃ – (Ba, Co)O – Fe₂O₃»***Альхамова А.Д., Волкова Н.Е., Гаврилова Л.Я., Черепанов В.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Сложнооксидные материалы, обладающие высокой электронной и ионной проводимостью, привлекают внимание исследователей. Основное внимание уделяется оксидам с перовскитоподобной структурой на основе редкоземельных элементов и *3d*-металлов. Поэтому целью настоящей работы является изучение структуры и физико-химических свойств индивидуальных фаз, образующихся в системах «Eu₂O₃ – (Ba, Co)O – Fe₂O₃».

Синтез образцов для исследования осуществляли по глицерин-нитратной технологии при температуре 1100 °С на воздухе, с последующей закалкой или медленным охлаждением до комнатной температуры. Фазовый состав образцов контролировался рентгенографически. Идентификацию фаз проводили при помощи картотеки ICDD и программного пакета «freak». Уточнение структурных параметров осуществляли методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008».

По данным рентгенофазового анализа установлено, в системе EuFe_{1-x}Co_xO_{3-δ} образуются непрерывный ряд твердых растворов в интервале составов 0 ≤ x ≤ 1. Рентгенограммы всех образцов были описаны в рамках орторомбической ячейки (пр. гр. *Pbnm*). Из рентгенографических данных были рассчитаны параметры элементарной ячейки EuFe_{1-x}Co_xO_{3-δ} и координаты атомов. Установлено, что увеличение концентрации кобальта в образцах приводит к линейному уменьшению параметров и объема элементарной ячейки твердых растворов, что можно объяснить с точки зрения размерных эффектов. Концентрационные зависимости параметров и объема элементарной ячейки EuFe_{1-x}Co_xO_{3-δ} хорошо подчиняются правилу Вегарда.

По данным рентгенофазового анализа в системе «Eu₂O₃ – BaO – Fe₂O₃» было установлено образование четырех однофазных соединений на основе феррита бария: Ba_{0,9}Eu_{0,1}FeO_{3-δ} (пр.гр. *Pm-3m*), Ba_{0,1}Eu_{0,9}FeO_{3-δ} (пр.гр. *Pbnm*), Ba_{1,5}Eu_{0,5}FeO₄ (пр.гр. *P2₁/c*) и BaEu_{0,1}Fe_{0,9}O_{3-δ} (пр.гр. *Pm-3m*), рассчитаны параметры элементарных ячеек данных сложных оксидов, координаты атомов и построены модели элементарных ячеек.

Кислородная нестехиометрия исследуемых фаз была определена в широком диапазоне температур методом высокотемпературной термогравиметрии (ТГА). Коэффициент термического расширения (КТР) образцов был рассчитан из дилатометрических данных в интервале температур 25-1100 °С. Электротранспортные свойства образцов изучали 4-х контактным методом на воздухе.

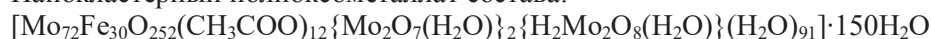
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования России (соглашение № 075-15-2019-1924).

ИЗУЧЕНИЕ ПЕРСПЕКТИВНОЙ ДЛЯ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ СИСТЕМЫ $\{Mo_72Fe_{30}\}$ -ДОКСОРУБИЦИН-АЛЬБУМИН

Андреева М.А., Тонкушина М.О., Гагарин И.Д., Остроушко А.А.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Нанокластерный полиоксометаллат состава:



($\{Mo_72Fe_{30}\}$) привлекает ученых, благодаря комплексу физико-химических и биологических свойств, создающих перспективу его использования в качестве основы для системы адресной доставки лекарств в организме. В данной работе было исследовано введение альбумина в качестве биосовместимого стабилизирующего компонента в системе нанокластер-лекарственное средство, проведено изучение процессов высвобождения лекарства в моделирующих кровь средах (фосфатный буфер pH 7.4 и сыворотка крови КРС).

Ранее нами было показано [1], что $\{Mo_72Fe_{30}\}$ с доксорубицином (противоопухолевым препаратом) образует координационный комплекс, в котором на один анион полиоксометаллата приходится 12 ионов доксорубицина. Методом молярных отношений установлено, что в конъюгате на 1 альбумин приходится 2-3 комплекса $\{Mo_72Fe_{30}\}$ -доксорубицин. Высвобождение доксорубицина из транспортирующих наносистем в выбранных средах, моделирующих кровь, удалось описать уравнением реакции первого порядка. Полученные константы скорости процесса представлены в таблице.

Константы скорости процесса высвобождения доксорубицина

Состав раствора	Константы скорости $\cdot 10^4, c^{-1}$
Mo ₇₂ Fe ₃₀ -доксорубицин в буферном растворе	5,0
Mo ₇₂ Fe ₃₀ -доксорубицин в сыворотке крови*	20,3
Mo ₇₂ Fe ₃₀ -доксорубицин-альбумин в буфере	4,7
Mo ₇₂ Fe ₃₀ -доксорубицин-избыток альбумина в буфере	10,4

*Для проведения экспериментов сыворотку разбавляли водой в 16 раз.

Анализ полученных констант скорости разложения нанокластера показал, что конъюгирование с альбумином не дает выраженного эффекта пролонгированного высвобождения доксорубицина. Кроме того, увеличение константы скорости высвобождения в сыворотке крови и при избытке альбумина свидетельствует о частичном высвобождении доксорубицина в присутствии белков крови до деструкции кластера.

1. Ulitko M., Gubaeva O., Ostroushko A., Tonkushina M., Gagarin I., Belozeroва K. // AIP Conference Proceedings. 2022. Vol. 2390. P. 030095.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования РФ, проект АААА-А20-120061990010-7.

**ПОЛУЧЕНИЕ И СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ,
ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ «Eu – Sr – Fe – O»***Антропова А.Н., Аксенова Т.В.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Многокомпонентные твердые растворы на основе редкоземельных элементов и 3d-переходных металлов являются объектом многочисленных исследований в связи с возможностью их практического применения в качестве кислородных мембран, электродов топливных элементов, катализаторов. Настоящая работа посвящена получению и изучению кристаллической структуры твердых растворов, образующихся в квазитройной системе Eu-Sr-Fe-O при 1373 К на воздухе.

По результатам РФА установлено, что в системе Eu-Sr-Fe-O в условиях эксперимента образуются четыре типа твердых растворов: $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{2-y}\text{Eu}_y\text{FeO}_{4-\delta}$, $\text{Sr}_{3-z}\text{Eu}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Sr}_{4-u}\text{Eu}_u\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$.

Дифрактограммы сложных оксидов состава $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ с $0.0 \leq x \leq 0.2$, подобно незамещенному ферриту $\text{EuFeO}_{3-\delta}$, были проиндексированы в рамках орторомбической ячейки (пр. гр. *Pbnm*). Дальнейшее замещение европия на стронций приводит к изменению кристаллографической симметрии, и твердые растворы $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ с $0.7 \leq x \leq 0.95$ имеют идеальную кубическую структуру (пр. гр. *Pm-3m*). Составы с $0.3 \leq x \leq 0.6$ в равновесии содержали два типа твердых растворов – с орторомбической и кубической структурой.

Недопированный Sr_2FeO_4 при 1373 К на воздухе термодинамически нестабилен. Однако частичное замещение стронция на европий уменьшает среднюю степень окисления железа в твердом растворе $\text{Sr}_{2-y}\text{Eu}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ и стабилизирует фазу со структурой типа K_2NiF_4 . По данным РФА установлено образование единственного сложного оксида состава $\text{Sr}_{1.2}\text{Eu}_{0.8}\text{FeO}_{4-\delta}$. Кристаллическая структура $\text{Sr}_{1.2}\text{Eu}_{0.8}\text{FeO}_{4-\delta}$ была описана в рамках тетрагональной ячейки с параметрами: $a=3.829 \text{ \AA}$, $c=12.560 \text{ \AA}$ (пр. гр. *I4/mmm*).

Область гомогенности оксидов $\text{Sr}_{3-z}\text{Eu}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ лежит в интервале составов $0.0 \leq z \leq 0.3$ и $z=1.85$. Подобно ферриту $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$, твердые растворы $\text{Sr}_{3-z}\text{Eu}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($0.0 \leq z \leq 0.3$) имеют тетрагональную структуру и кристаллизуются в пространственной группе *I4/mmm*. Внутри области гомогенности параметр ячейки *c* монотонно уменьшается с увеличением содержания европия, а параметр *a* растет. В целом замещение стронция на европий приводит к уменьшению объема элементарных ячеек твердых растворов $\text{Sr}_{3-z}\text{Eu}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$, что связано с размерным эффектом. Структура сложного оксида $\text{Sr}_{1.15}\text{Eu}_{1.85}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ была описана в рамках тетрагональной сингонии (пр. гр. *P4₂/mnm*).

На основе феррита $\text{Sr}_4\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ образуется единственный сложный оксид состава $\text{Sr}_{3.1}\text{Eu}_{0.9}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ с тетрагональной структурой (пр. гр. *I4/mmm*).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение №075-15-2019-1924).

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ФАЗ
В СИСТЕМАХ «Pr₂O₃ – Fe₂O₃ – BaO – CoO»***Базуева М.В., Беляева М.В., Волкова Н.Е., Черепанов В.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Целью данного исследования является изучение фазовых равновесий и определение физико-химических фаз в системах «Pr₂O₃ – Fe₂O₃ – BaO – CoO» при температуре $T=1100$ °С на воздухе. Синтез образцов проводили по глицерин-нитратной технологии на воздухе. Фазовый состав полученных оксидов определяли методом рентгенофазового анализа.

В системе «1/2Pr₂O₃ – BaO – 1/2Fe₂O₃» при 1100 °С на воздухе, подтверждено образование 5 квазибинарных оксидов: PrFeO₃, PrBaO_{2.5}, BaFeO_{3-δ}, BaFe₂O₄ и BaFe₁₂O₁₉.

Оксиды PrFeO₃ и PrBaO_{2.5} кристаллизуются в рамках орторомбической ячейки с пр. гр. *Pbnm*. В квазибинарной системе Ba-Fe-O установлено образование ферритов BaFeO_{3-δ}, BaFe₂O₄ и BaFe₁₂O₁₉. В условиях эксперимента феррит BaFeO_{3-δ} обладает орторомбической структурой (пр.гр. *P2₁2₁2*) с параметрами $a = 6.0399(2)$ Å, $b = 16.4715(4)$ Å и $c = 11.1062(6)$ Å.

Кристаллическая структура ферритов бария BaFe₁₂O₁₉ и BaFe₂O₄ описана в рамках гексагональной элементарной ячейки (пр. гр. *P6₃/mmc*) с параметрами $a = 5.89022$ (5) Å, и $c = 23.1876$ (4) Å и орторомбической элементарной ячейки (пр. гр. *Pnma*) с параметрами $a = 19.014(1)$ Å, $b = 5.374(1)$ Å, $c = 8.435(1)$ Å соответственно.

По результатам рентгенофазового анализа в системе «1/2Pr₂O₃ – BaO – 1/2Fe₂O₃» при 1100 °С на воздухе было зафиксировано образование трех промежуточных фаз Ba_{1-x}Pr_xFeO_{3-δ}, PrBa₃Fe₂O_{7.5} и Pr_{1.8}Ba_{1.1}Fe₂O_{7-δ}.

Твердые растворы Ba_{1-x}Pr_xFeO_{3-δ} образуются в двух интервалах составов $0.1 \leq x \leq 0.5$ и $0.8 \leq x \leq 1.0$. Рентгенограммы однофазных оксидов, обогащенных барием ($0.1 \leq x \leq 0.5$), описывается в рамках кубической ячейки пр. гр. *Pm3m*. Сложные оксиды Ba_{1-x}Pr_xFeO_{3-δ} с высоким содержанием празеодима ($0.8 \leq x \leq 1.0$) кристаллизуются в орторомбической ячейке (пр. гр. *Pbnm*) и являются изоструктурными ферриту празеодима PrFeO_{3-δ}.

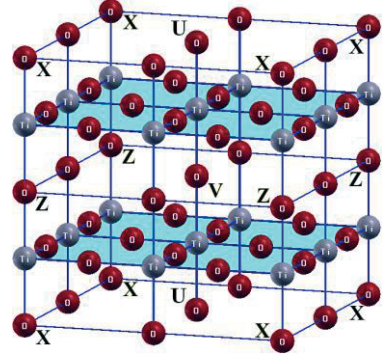
Установлено, что в системе образуется только один сложный оксид состава PrBa₃Fe₂O_{7.5±δ} гексагональной структурой (пр. гр. *P6₃mc*) с параметрами элементарной ячейки $a = 11.8157(1)$ Å, $c = 7.0513(1)$ Å. По данным РФА определено, что образец состава Ba_{1.1}Pr_{1.9}Fe₂O_{7±δ} является однофазным. Параметры кристаллической структуры, вычисленные из рентгеновских данных, составили $a = 3.9254(1)$ Å и $c = 20.4940(1)$ Å (пр. гр. *I4/mmm*). По результатам РФА всех полученных 61 образцов, закаленных на комнатную температуру, фазовая диаграмма квазитройной системы 1/2Pr₂O₃ – BaO – 1/2Fe₂O₃ при 1100 °С на воздухе была разбита на 16 фазовых полей.

СТРУКТУРА ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ В (N, F)-ДОПИРОВАННОМ ТИТАНАТЕ БАРИЯ: АБ ИНИТИО МОДЕЛИРОВАНИЕ

Банников В.В.

Институт химии твердого тела УрО РАН
620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

Одним из методов направленной модификации оптических свойств титанатов стронция и бария (ВТО) является их легирование фтором и/или азотом по кислородной подрешетке (*S. Yoon et al., J. Sol. St. Chem., 206, 226 (2013), J. All. Comp., 749, 628 (2018)*). С привлечением зонного FLAPW-GGA метода выполнен расчет энергии формирования различных типов примесных центров, образуемых в ВТО (N, F)-допантами наряду с кислородными вакансиями (Vc). Моделировалась расширенная 2×2×2 ячейка ВТО, ее структура (атомы Ba не показаны), формальные реакции замещения, приводящие к образованию примесных центров обозначенных типов, и рассчитанные значения их энтальпии ΔH приведены в Таблице (запись {F(X), Vc(Z)}, например, обозначает модель примесного центра, в которой фтор внедрен в позиции кислорода типа X, а вакансии – в позициях типа Z). Показано, что формирование в ВТО парных центров “N–F” и “N–Vc” оказывается более выгодным, нежели образование изолированных дефектов (предпочтительной оказывается модель дефектов в позициях, разделенных мостиковым ионом Ti со 180° связью). В то же время, формирование парных дефектов “F–Vc” представляется маловероятным, более выгодно образование соответствующих одиночных центров. Данное обстоятельство необходимо учитывать как при интерпретации экспериментальных данных, так и при *ab initio* моделировании оптических свойств ВТО.

	Формальная реакция замещения	ΔH , эВ
	<i>Одиночные центры</i>	
	$\text{ВТО} + \text{N} \rightarrow \{\text{N}(\text{V})\} + \text{O}$	0.431
	$\text{ВТО} + \text{F} \rightarrow \{\text{F}(\text{V})\} + \text{O}$	0.170
	$\text{ВТО} \rightarrow \{\text{Vc}(\text{V})\} + \text{O}$	1.062
<i>Парные комплексы азот + фтор</i>		
	$\text{ВТО} + \text{N} + \text{F} \rightarrow \{\text{N}(\text{X}), \text{F}(\text{U})\} + 2\text{O}$	0.417
	$\text{ВТО} + \text{N} + \text{F} \rightarrow \{\text{N}(\text{X}), \text{F}(\text{V})\} + 2\text{O}$	0.422
	$\text{ВТО} + \text{N} + \text{F} \rightarrow \{\text{N}(\text{X}), \text{F}(\text{Z})\} + 2\text{O}$	0.350
<i>Парные комплексы фтор + вакансия</i>		
	$\text{ВТО} + \text{F} \rightarrow \{\text{F}(\text{X}), \text{Vc}(\text{V})\} + 2\text{O}$	1.278
	$\text{ВТО} + \text{F} \rightarrow \{\text{F}(\text{X}), \text{Vc}(\text{Z})\} + 2\text{O}$	1.342
<i>Парные комплексы азот + вакансия</i>		
	$\text{ВТО} + \text{N} \rightarrow \{\text{N}(\text{X}), \text{Vc}(\text{V})\} + 2\text{O}$	1.294
	$\text{ВТО} + \text{N} \rightarrow \{\text{N}(\text{X}), \text{Vc}(\text{Z})\} + 2\text{O}$	1.201

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН (тема № АААА-А19-119031890025-9).

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК PbS(Y)Басалаев И.Д.⁽¹⁾, Селянина А.Д.⁽¹⁾, Маскаева Л.Н.^(1,2), Марков В.Ф.^(1,2)⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

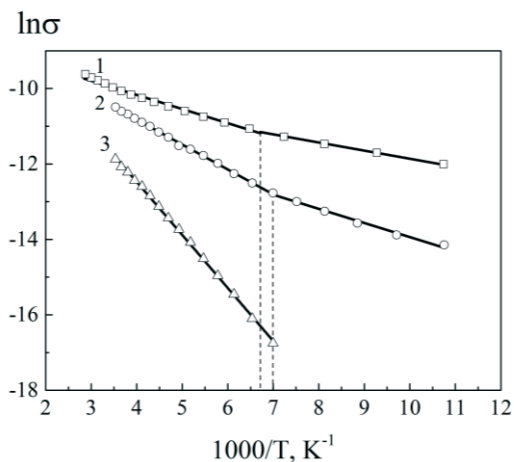
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Уральский институт Государственной противопожарной службы МЧС России

620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 22

Сульфид свинца PbS – узкозонный полупроводник (0.41 эВ при 300 К для монокристаллических образцов), восприимчивый к видимой и ближней ИК области спектра, поэтому он нашел применение в различных оптоэлектронных устройствах, гелиоэнергетике, сенсорике и микроэлектронике. Допирование пленок химическими элементами является важным инструментом изменения электрофизических характеристик, в связи с чем стоит задача исследовать свойства пленок сульфида свинца, легированных ионами иттрия.

На рисунке приведены температурные зависимости электропроводности пленок в аррениусовских координатах $\ln\sigma - f(1000/T)$, 102-352 К для исследованных пленок PbS и PbS(Y), осажденных из реакционных ванн, содержащих 0.005 и 0.01 моль/л. С учетом угловых коэффициентов линейных участков рассчитанные значения энергии активации проводимости составили 0.08, 0.11 и 0.24 эВ, соответственно. Такие небольшие численные значения, по-видимому, соответствуют энергетическим барьерам, возникающим на границах зерен [1]. Полученные зависимости имеют линейный характер, однако на прямых 1 и 2 имеются изломы при $T = 149$ и 143 К, которые характеризуют энергию активации образовавшихся примесных уровней 0.06 и 0.04 эВ.



Температурная зависимость темновой проводимости пленок PbS (1) и PbS(Y), осажденных из реакционной смеси, содержащей 0.005 (2) и 0.01 (3) моль/л $Y(NO_3)_3$

1. Espevik S., Wu C., Bube R.H. Mechanism of photoconductivity in chemically deposited lead sulfide layers // Journal of applied physics. 1971. Vol. 42, Iss. 9. P. 3513–3529. DOI:10.1063/1.1660763.

**ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ «Dy – Ba – Fe – O»
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ОБРАЗУЮЩИХСЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ СОСТАВОВ**

Бастрон И.А., Волкова Н.Е., Черепанов В.А.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Твердые растворы на основе ферритов и кобальтитов редкоземельных металлов являются перспективными материалами для применения в различных областях науки и техники благодаря их химической и термической стабильности, высокой электропроводности и подвижности кислородной подрешетки. Поэтому целью данной работы является изучение возможности получения, кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и физико-химических свойств сложных оксидов, образующихся в системе «Dy – Ba – Fe – O».

Синтез образцов осуществлялся по глицерин-нитратной технологии на воздухе. Отжиг прекурсоров проводили при 1100 °С в течение 120 часов с промежуточными перетирами в среде этилового спирта. Фазовый состав полученных оксидов устанавливали методом порошковой рентгеновской дифракции. Определение и уточнение параметров элементарной ячейки из дифрактограмм проводили методом Ле-Бейла в программе «FullProf 2008».

По результатам РФА установлено, что в образцах, номинальный состав которых $Ba_{1-x}Dy_xFeO_{3-\delta}$, образуется единственный сложный оксид состава $Ba_{0,65}Dy_{0,35}FeO_{3-\delta}$, который кристаллизуется в тетрагональной ячейке (пр.гр. $P4/mmm$) с утроенным параметром c , относительно параметра идеального кубического перовскита. Так как, для исследования были выбраны системы с лантаноидом маленьких радиусов, то можно предположить, возможность образования и твердых растворов, замещенных по В-подрешетке. Из рентгеновских данных установлено, что твердые растворы $BaFe_{1-z}Dy_zO_{3-\delta}$ образуются при $z=0,1, 0,15$ и кристаллизуются в кубической элементарной ячейке (пр.гр. $Pm\bar{3}m$). Кроме того, было установлено образование еще двух сложных оксидов в исследуемой системе: $DyBaFeO_{4-\delta}$ и $Ba_3Fe_2DyO_{9-\epsilon}$, которые кристаллизуются в орторомбической элементарной ячейке (пр. гр. $Pnma$).

Для всех однофазных образцов рассчитаны параметры элементарной ячейки. По результатам РФА твердых растворов был построен изобарно-изотермический разрез фазовой диаграммы состояния системы « $1/2Dy_2O_3-BaO-1/2Fe_2O_3$ » при 1100 °С на воздухе.

Кислородная нестехиометрия сложнооксидных соединений была изучена методом окислительно-восстановительного титрования при комнатной температуре на воздухе и методом высокотемпературной термогравиметрии в зависимости от температуры.

Электротранспортные свойства однофазных образцов были изучены 4-х контактным методом на воздухе в зависимости от температуры.

Для исследуемых образцов рассчитаны КТР в широком температурном интервале из dilatометрических данных.

ОПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛЕНОК ZnS, ЛЕГИРОВАННЫХ МАРГАНЦЕМ

Беззаботнова А.Н.⁽¹⁾, Липина О.А.⁽²⁾, Маскаева Л.Н.^(1,3)

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

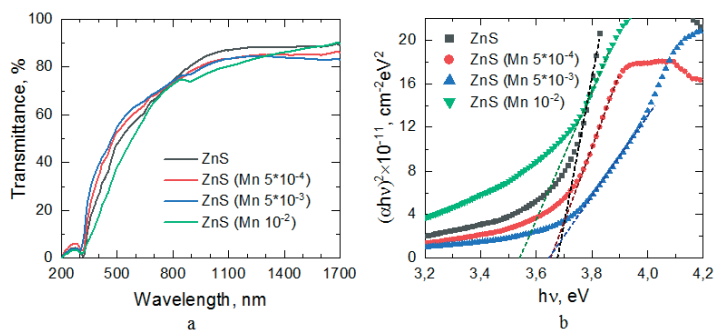
⁽²⁾ Институт химии твердого тела УрО РАН

620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

⁽³⁾ Уральский институт Государственной противопожарной службы МЧС России
620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 22

Широкозонный полупроводник ZnS ($E_g \sim 3.68$ эВ) находит широкое применение в оптоэлектронных устройствах, лазерах, солнечных элементах, биосенсорах, электро-катодоллюминесцентных дисплеях и люминесцентных материалах. Легирование пленок ZnS различными металлами позволяет изменять оптические, структурные и функциональные свойства. Поэтому целью настоящей работы было исследование влияния ионов марганца на светопропускание пленок ZnS.

На рисунке (a) видно, что в спектрах всех полученных образцов выделяется достаточно протяженный участок, охватывающий диапазон длин волн от 300 до 1000 нм (1.2–4.1 эВ), в котором наблюдается постепенное снижение величины светопропускания $T(\lambda)$. При этом для пленки, синтезированной из раствора с 10^{-2} моль/л $MnCl_2$, обнаружено явное смещение области спада в сторону больших длин волн. При $\lambda < 300$ нм наблюдается значительное поглощение пропускающего излучения при $T \rightarrow 0$. Это связано с высокой вероятностью межзонных электронных переходов в осажденных слоях ZnS:Mn и в материале подложки.



Светопропускание (a) и графическое определение оптической ширины запрещенной зоны (b) пленок ZnS:Mn

По полученным данным графически определена величина ширины запрещенной зоны E_g (рисунок, b), которая для нелегированного слоя ZnS составила 3.68 эВ, что согласуется с литературными данными. Для пленок ZnS:Mn, осажденных из растворов с концентрацией 0.0005, 0.005 и 0.01 моль/л $MnCl_2$, ширина запрещенной зоны принимает меньшие значения, равные 3.65, 3.64 и 3.54 эВ, за счет замены ионов цинка (0.076 нм) на более крупные ионы марганца (0.083 нм).

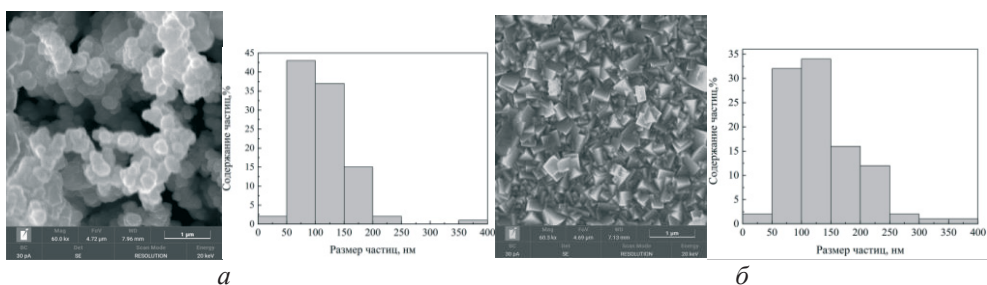
МОРФОЛОГИЯ И СОСТАВ ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННОЙ В ПРИСУТСТВИИ KMnO_4 ТВЕРДОЙ ФАЗЫ PbS

Бельцева А.В., Поздин А.В., Маскаева Л.Н.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Известно, что сульфид свинца, являясь узкозонным полупроводником, применяется в биосенсорах, светодиодах, оптоэлектронике, солнечной энергетике, полевых транзисторах, датчиках температуры. Наноразмерный дизайн нанопорошков, нанопроволок, квантовых точек узкозонного кубического PbS за счет контролируемого включения легирующих примесей в виде переходных и редкоземельных элементов в процессе химического осаждения является областью фундаментальных исследований с большим потенциалом решения многочисленных прорывных технологий.

При химическом осаждении в реакторе происходит образование твердой фазы PbS не только тонкопленочного слоя на подложке, но и в объеме реакционной смеси в виде порошка. Нами проведено исследование состава и морфологии пленок PbS , полученных в присутствии KMnO_4 , выполняющего роль как оксиданта, так и поставщика переходного элемента. Микроизображения и гистограммы размерного распределения частиц, формирующих PbS в виде порошка (*а*) и пленки (*б*), полученных в присутствии 0.005 моль/л KMnO_4 . Твердая фаза PbS в виде кристаллитов со сглаженными ребрами (*а*) и хорошо ограниченными (*б*) со средним размером 100-150 нм составляет соответственно ~37 и 34 %, а доля нанодисперсий 45 и 34 %. То есть в порошкообразном состоянии сульфид свинца имеет меньшие размеры по сравнению с тонкопленочным.



Микроизображения и гистограммы размерного распределения частиц, формирующих PbS в виде порошка (*а*) и пленки (*б*), полученных из реакционной смеси, содержащей 0.005 моль/л KMnO_4

Элементным анализом в пленке и порошке установлен избыток свинца 53.7 и 53.1 ат. % по сравнению с халькогеном (46.1 и 46.8 ат. %) соответственно, а доля марганца в пленке превышает в 2 раза его содержание в порошке.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ «Pr₂O₃ – BaO – CoO»*Беляева М.В., Базуева М.В., Волкова Н.Е., Гаврилова Л.Я.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В настоящее время сложные оксиды с перовскитоподобной структурой, обладающие высокой электронной и ионной проводимостью, находят широкое применение в качестве компонентов топливных элементов, кислородных мембран, катализаторов, газовых сенсоров. В связи с этим целью данной работы является изучение фазовых равновесий и установление кристаллической структуры индивидуальных фаз в системе «Pr₂O₃ – BaO – CoO» при $T=1100$ °С на воздухе.

Образцы для исследования были получены по глицерин-нитратной технологии. Отжиг прекурсоров проводили при 1100 °С на воздухе с последующей закалкой на комнатную температуру. Фазовый состав был охарактеризован методом рентгенофазового анализа.

В квазибинарных системах «Pr – Ba – O» и «Ba – Co – O» было подтверждено образование двух индивидуальных фаз составов PrBaO_{2,5} и BaCoO₃ соответственно. Из рентгенографических данных установлено, что оба сложных оксида кристаллизуются в орторомбической ячейке пространственной группы *Pbnm*. Из РФА установлено, что образец Ba_{1,5}Pr_{0,5}CoO₄ содержит две фазы: BaCoO₃ с параметрами $a = 6.1765(4)\text{Å}$, $b = 6.2118(4)\text{Å}$, $c = 8.7196(6)\text{Å}$ и кубический Ba_{1,5}Pr_{0,5}CoO₄ (пр.гр. *Pm3m*) с размером ячейки $a = 4.1089(2)\text{Å}$.

Согласно результатам РФА образцов в системе « $\frac{1}{2}$ Pr₂O₃ – BaO – CoO» при 1100°С на воздухе было установлено, что образуются три однофазных соединения: PrBaCo₂O_{6-δ} со структурой двойного перовскита, Pr_{2,8}Ba_{1,2}Co₃O_{10-δ}, относящиеся к гомологическому ряду Раддлесдена – Поппера и соединение неустановленного состава. Содержание кислорода в образце Pr_{2,8}Ba_{1,2}Co₃O_{10-δ} определяли методами окислительно-восстановительного титрования, прямого восстановления образца в токе водорода и термогравиметрического анализа. Показано, что обмен кислорода образца с газовой фазой начинается выше 400 °С.

По результатам РФА всех полученных образцов, закаленных на комнатную температуру, была проведена первичная триангуляция фазовой диаграммы квазитройной системы « $\frac{1}{2}$ Pr₂O₃ – BaO – CoO» при 1100 °С на воздухе, при этом диаграмма была разбита на 9 фазовых полей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение №075-15-2019-1924).

КИНЕТИКО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ЙОДИДА АММОНИЯ НА ОБРАЗОВАНИЕ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ PbS(I)

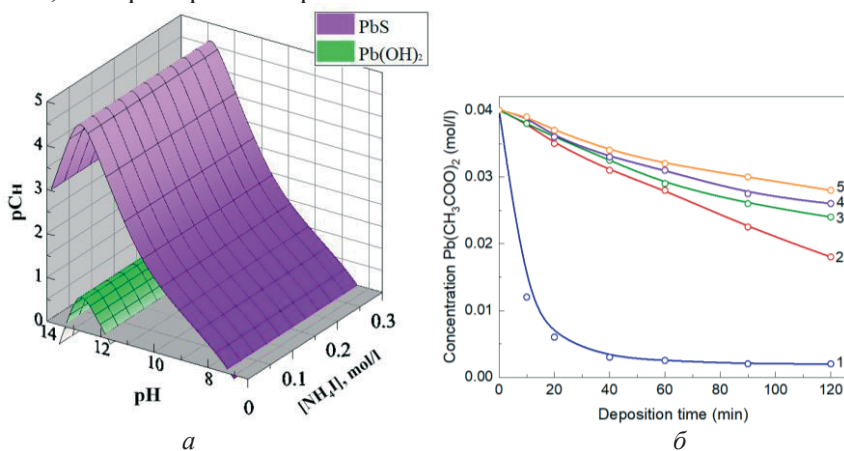
Борисова Е.С., Маскаева Л.Н.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Для улучшения функциональных свойств квантовых точек и солнечных элементов на основе PbS проводят их обработку в парах йода. Однако влияние этой легирующей примеси на область и скорость образования сульфида свинца в литературе практически не описано, хотя именно присутствие йода определяет структурно-морфологические характеристики и механизм процесса сенсibilизации пленок PbS к ИК-излучению.

Для определения потенциальной области осаждения твердых фаз PbS, Pb(OH)₂ в системе «Pb(CH₃COO)₂ – Na₃C₆H₅O₇ – NH₄OH – NH₄I – N₂H₄CS» проведен расчет граничных условий их образования, а его результаты в трехмерных координатах $pC_n = f(pH, [NH_4I])$ иллюстрирует рисунок. Проведенные расчеты показывают, что образование PbS происходит по гетерогенному механизму, а увеличение концентрации NH₄I в растворе не влияет на область образования твердой фазы PbS.

Однако кинетические исследования превращения соли свинца в сульфид в условиях самопроизвольного зарождения твердой фазы свидетельствуют о том, эффективная константа скорости образования PbS уменьшается с $1.8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ до $9.2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, т.е. примерно в 20 раз.



Граничные условия образования труднорастворимых фаз PbS, Pb(OH)₂ (а) и кинетические кривые превращения соли свинца в PbS в присутствии NH₄I, моль/л: 0 (1), 0.1 (2), 0.15 (3) 0.2 (4), 0.3 (5) (б)

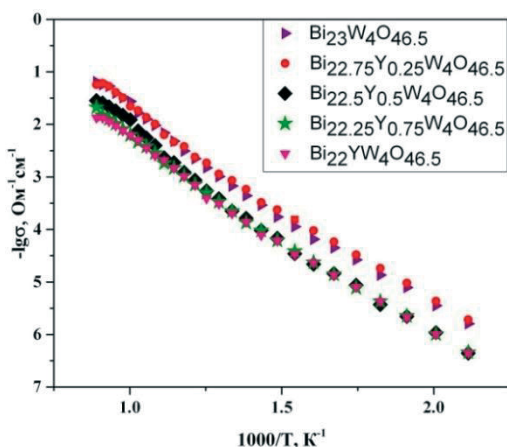
Этот факт, наглядно демонстрирующий ингибирующее действие йодида аммония на скорость процесса, несомненно, способен отразиться на структурно-морфологических характеристиках осаждаемой пленки.

ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА $\text{Bi}_{23-x}\text{Y}_x\text{W}_4\text{O}_{46.5}$ *Боровикова Ю.А., Каймиева О.С.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В последнее время большое количество исследований в области химии материалов направлено на поиск новых твердотельных оксидных ионных проводников. Вольфрамат висмута $\text{Bi}_{23}\text{W}_4\text{O}_{46.5}$ является хорошим кислородно-ионным проводником при 600-850 °С. Введение в его кристаллическую структуру ионов редкоземельных элементов может привести к росту значений электропроводности в среднем интервале температур.

Поэтому целью настоящей работы является получение, исследование структуры и физико-химических свойств соединений с общей формулой $\text{Bi}_{23-x}\text{Y}_x\text{W}_4\text{O}_{46.5}$ (где $x=0-1$, $\Delta x=0.25$).

Образцы синтезированы твердофазным методом. В качестве исходных соединений использовали оксиды соответствующих металлов (Bi_2O_3 (ос.ч.), WO_3 (ос.ч.), Y_2O_3 (ос.ч.)) в стехиометрических количествах. Отжиг полученных смесей проводили в печи в температурном интервале 600-900 °С. По результатам рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-3, CuK_α -излучение) все образцы обладают тетрагональной структурой. Рассчитаны параметры элементарной ячейки. Электропроводность образцов определяли методом импедансной спектроскопии (импедансметр Elinx Z-3000X) с использованием двухконтактной ячейки в интервале температур 850-200 °С в режиме охлаждения. По полученным годографам импеданса построены температурные зависимости общей электропроводности образцов (см. рисунок).

Температурные зависимости электропроводности $\text{Bi}_{23-x}\text{Y}_x\text{W}_4\text{O}_{46.5}$

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (задание АААА-А20-120061990010-7).

**КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ И ТРАНСПОРТНЫЕ
СВОЙСТВА СЛОЖНОГО ОКСИДА $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_{6-\delta}$** *Ваньшина П.А.^(1,2), Кудрякова В.С.⁽²⁾, Суңцов А.Ю.⁽²⁾*⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт химии твердого тела УрО РАН

620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

Благодаря высоким значениям ионной и электронной проводимости наряду с термодинамической устойчивостью в широких диапазонах $p\text{O}_2$ перовскитоподобные оксиды находят широкое применение в современных электрохимических устройствах. В частности, двойной манганит $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$ (РВМО) с упорядоченной перовскитоподобной структурой обладает высокой электропроводностью, стабильностью при окислении/восстановлении и устойчивостью к коксованию и рассматривается в качестве перспективного анодного материала для твердооксидных топливных элементов. Для улучшения транспортных свойств оксида может использоваться традиционный подход, а именно избирательное катионное замещение. Например, введение в РВМО катионов меньшего радиуса может провоцировать уменьшение размеров элементарной ячейки и, соответственно, сокращение металл-кислородных связей. Поэтому в настоящей работе исследовано влияние частичного замещения ионов бария ионами Sr^{2+} на структуру и свойства РВМО.

Оксид $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_{6-\delta}$ был синтезирован глицерин-нитратным методом с последующим отжигом в воздушной атмосфере при температуре 1450 °С. С использованием данных порошковой рентгеновской дифракции была установлена кристаллическая структура и рассчитаны параметры решетки полученного оксида. Изотермические зависимости электропроводности от парциального давления кислорода были измерены четырехзондовым методом на постоянном токе.

Равновесное содержание кислорода в оксидах как функцию его парциального давления в газовой фазе определяли методом кулонометрического титрования при постоянных температурах в диапазоне 750–950 °С. Предложена модель дефектной структуры, адекватно описывающая экспериментальные данные. Полученные значения констант равновесия реакций дефектообразования использовали для расчета концентраций ионов марганца с различными зарядами. Полученные данные были обобщены с результатами определения электропроводности в зависимости от парциального давления кислорода.

Температурные зависимости электропроводности оксидов из области твердых растворов $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_{6-\delta}$ указывают на полупроводниковый характер проводимости. Отрицательные значения термоэдс в интервале температур 25–950 °С свидетельствуют об электронном типе носителей заряда.

Работа выполнена в рамках реализации проекта РНФ №19-79-10147.

**СЛОЖНЫЕ ОКСИДЫ НА ОСНОВЕ $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$,
ДОПИРОВАННЫЕ ДИСПРОЗИЕМ, ПРИ 1100 °С**
Визнер А.С., Химичева Д.В., Брюзгина А.В., Урусова А.С.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

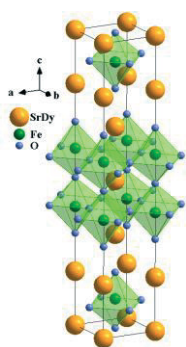
Целью данного исследования является изучение структуры и свойств твердого раствора $\text{Sr}_{3-z}\text{Dy}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ при 1100 °С.

В качестве исходных компонентов использовали оксид диспрозия Dy_2O_3 (99.9%), карбонат стронция SrCO_3 (99.9%), предварительно прокаленные при 1100°С и 500°С соответственно, и оксалат железа двуводный $\text{FeC}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ (квалификация ч.). Отжиг образцов проводили при температуре 1100°С на воздухе в течение 60 часов с последующей закалкой на комнатную температуру.

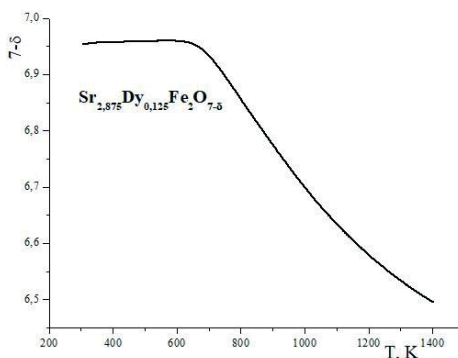
Определение фазового состава образцов проводили при комнатной температуре с использованием дифрактометра Shimadzu XRD -7000 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Структурные параметры были уточнены профильным методом Ритвелда с использованием пакета Fullprof. Структурная модель была построена при помощи программы Diamond (см. рисунок, а).

Кислородную нестехиометрию определяли методом термогравиметрического анализа на установке STA 409 PC (Netzsch GmbH), позволяющей фиксировать изменения массы образца в зависимости от температуры и парциального давления кислорода. На рисунке (б) представлена зависимость средней степени окисления $\text{Sr}_{2.875}\text{Dy}_{0.125}\text{Fe}_2\text{O}_7$ от температуры на воздухе.

На данный момент установлено образование твердого раствора на основе сложного оксида $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ общего состава $\text{Sr}_{3-z}\text{Dy}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($0.125 \leq z \leq 0.375$). Оксиды описываются в рамках тетрагональной сингонии, пространственной группы $I4/mmm$.



а



б

Данные для $\text{Sr}_{2.875}\text{Dy}_{0.125}\text{Fe}_2\text{O}_7$: а – структурная модель с выделенным окружением для атома Fe (4e); б – зависимости изменения содержания кислорода от температуры на воздухе

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ЛЕТУЧИХ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МАГНИЯ
ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК MgF₂**

*Викулова Е.С.⁽¹⁾, Евсеев Г.С.^(1,2), Михайлова М.А.^(1,2), Рихтер Э.А.⁽²⁾,
Кочелаков Д.В.⁽¹⁾, Сухих А.С.⁽¹⁾*

⁽¹⁾ Институт неорганической химии СО РАН

630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3

⁽²⁾ Новосибирский национальный исследовательский
государственный университет

630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2

Летучие фторированные комплексы магния интересны для получения пленок востребованного оптического материала MgF₂ методом химического осаждения из газовой фазы (MOCVD). Эффективная организация таких процессов требует набора стабильных прекурсоров и количественных данных об их термодинамических свойствах (интервалы стабильности, процессы парообразования и пр.).

В данной работе в качестве прекурсоров впервые предложены разнолигандные комплексы магния на основе фторированных β-дикетонат-ионов (RC(O)CHC(O)R') и диаминов. Для определения влияния лигандов на базовые термические характеристики (летучесть и стабильность) синтезирована серия соединений, варьирующая заместители в анионе (R = CF₃, R' = CF₃, CH₃, 'Bu, Ph; R = C₂F₅, R' = CH₃) и амины разных классов (алифатические, ароматические).

Синтезировано и охарактеризовано (элементный анализ, ИК, ЯМР-спектроскопия) 9 комплексов, включая 5 новых. Строение 7 соединений впервые установлено методом РСА. Для выявления межмолекулярных контактов проведен анализ поверхностей Хиршфельда. В отличие от введения Ph группы в анион, использование ароматических нейтральных лигандов приводит к появлению стеккинг-взаимодействий.

Термические свойства соединений в конденсированной фазе изучены с помощью ТГ-ДТА и ДСК. Комплексы с ароматическими лигандами являются наиболее тугоплавкими. Введение заместителя C₂F₅ максимально понижает температуру плавления, 'Bu – приводит к появлению твердофазного превращения. Получены термодинамические параметры упомянутых фазовых переходов. Количественный порядок летучести (ТГ) показывает позитивный эффект группы C₂F₅ и негативный – ароматических фрагментов, более выраженный в случае диаминного, чем анионного лиганда, вследствие стеккинг-взаимодействий.

Процессы парообразования алифатических комплексов исследовали методом статической тензометрии. Определены области термической стабильности, впервые получены *p(T)* зависимости насыщенного пара и термодинамические характеристики процессов испарения/сублимации. Исследования ненасыщенных паров показали, что в изученном интервале температур комплексы переходят в газовую фазу в виде мономеров.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 21-73-00252).

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ «Pr₂O₃ – SrO – Co(Fe)O»**

Власова М.А., Маклакова А.В., Волкова Н.Е., Иванов И.Л., Черепанов В.А.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Сложные оксиды со структурой перовскита в настоящее время являются объектом многочисленных исследований благодаря их устойчивости в окислительных средах и высоким значениям электропроводности. Для успешной эксплуатации данных соединений необходимы знания о кристаллической структуре и физико-химических свойств соединений.

Поэтому целью данной работы явились изучение кристаллической структуры сложнооксидных соединений, образующихся в системе Pr-Sr-Co(Fe)-O.

Сложные оксиды из систем Pr-Sr-Co(Fe)-O были синтезированы по глицерин-нитратной технологии. Согласно результатам РФА в указанных системах установлено образование двух типов твердых растворов: Sr_{1-x}Pr_xCo(Fe)O_{3-δ} и Sr_{2-y}Pr_yCo(Fe)O_{4-δ}, кристаллизующихся в структурах типа перовскита или K₂NiF₄ соответственно. Структурные параметры всех однофазных оксидов были изучены методом Ритвелда. Дополнительно методом высокотемпературного РФА *in situ* была определена зависимость структуры образцов Sr_{1-x}Pr_xCoO_{3-δ} (x= 0.3; 0.7; 0.9) в интервале 25-1100 °С. Показано, что при температуре 800 °С структура Sr_{0.1}Pr_{0.9}CoO_{3-δ} переходит из орторомбической в смесь орторомбической и ромбоэдрической фаз. У оксида Sr_{0.3}Pr_{0.7}CoO_{3-δ} структура последовательно меняется с орторомбической в ромбоэдрическую и затем в кубическая. Оксид Sr_{0.7}Pr_{0.3}CoO_{3-δ} сохраняет кубическую структуру во всем интервале температур.

Кислородную нестехиометрию всех однофазных образцов определяли методами полного восстановления образцов в токе водорода непосредственно в ТГ-установке и окислительно-восстановительного титрования. Показано, что кислородная нестехиометрия δ уменьшается с ростом содержания празеодима в Sr_{1-x}Pr_xCo(Fe)O_{3-δ}.

Электропроводные свойства образцов изучали 4х-контактным методом. При увеличении температуры наблюдается уменьшение общей электропроводности для образцов Sr_{1-x}Pr_xCoO_{3-δ} с x = 0.3, 0.5 и 0.7, что обусловлено понижением концентрации основных носителей заряда (локализованных на атоме кобальта электронных дырок). Для образца с x = 0.9 зависимость проходит через максимум.

Коэффициент Зеебека положительный во всем исследуемом интервале температур, что свидетельствует о преимущественно дырочном типе проводимости.

Температурные зависимости относительного увеличения размера образцов Sr_{2-y}Pr_yCoO_{4-δ} демонстрируют значительный гистерезис, что связано с относительно медленной скоростью обмена кислорода в оксидах. Уменьшение КТР с увеличением содержания празеодима связано с уменьшением объема элементарной ячейки, а следовательно, с увеличением прочности связи Me-O.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЙ**EuPrCuSe₃ И EuNdCuSe₃**Григорьев М.В.⁽¹⁾, Locke R.⁽²⁾, Русейкина А.В.⁽¹⁾, Schleid Th.⁽²⁾⁽¹⁾ Тюменский государственный университет

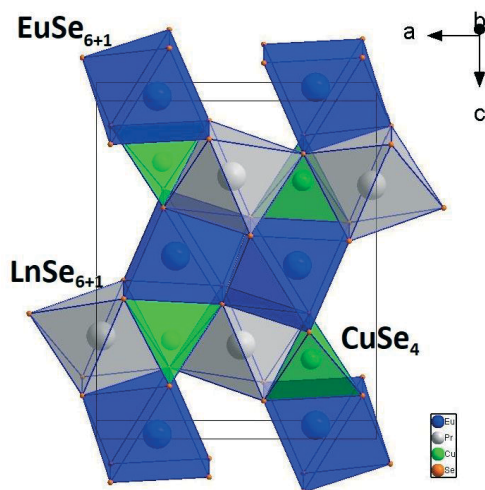
625000, г. Тюмень, ул. Перекопская, д. 15 а

⁽²⁾ Штутгартский университет

70569, г. Штутгарт, Пфафенвалдринг, д. 55А

Соединения EuPrCuSe₃ и EuNdCuSe₃ были получены ампульным методом путем смешения в стехиометрических количествах (молярных соотношениях 1:1:1:3) Eu, Cu, Pr, Se и Eu, Cu, Nd, Se соответственно. Реакционные смеси нагревали до температур 800 °С в течение 8 дней с последующим медленным охлаждением. После охлаждения путем промывания были удалены остатки флюса.

Кристаллическая структура синтезированных селенидов EuPrCuSe₃ и EuNdCuSe₃ определена по данным монокристаллической дифракции. Соединения принадлежат к орторомбической сингонии, пространственная группа *Pnma*. Соединения относятся к структурному типу Ba₂MnS₃ с параметрами элементарной ячейки $a = 10,9151$ (1) Å, $b = 4,1400$ (5) Å, $c = 13,3572$ (7) Å (для соединения EuPrCuSe₃) и $a = 10,8696$ (1) Å, $b = 4,1310$ (4) Å, $c = 13,3659$ (6) Å (для EuNdCuSe₃) (см. рисунок).

Проекция структуры EuLnCuSe₃ (Ln=Pr, Nd)

Кристаллическая структура уточнена методом Ритвельда с использованием программы SHELXL-93. Факторы достоверности составили $wR_2 = 0,0659$ и $R_1 = 0,0313$ (EuPrCuSe₃) и $wR_2 = 0,0666$ и $R_1 = 0,0297$. В качестве исходной модели использовались данные для изоструктурного соединения EuLaCuSe₃.

Работа выполнена при поддержке Тюменской области в рамках грантового соглашения в форме гранта некоммерческим организациям № 89 от 07.12.2020.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДООКСИДНЫХ ФАЗ
НА ОСНОВЕ МОЛИБДАТА СТРОНЦИЯ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ***Гробовой И.С.⁽¹⁾, Политов Б.В.⁽¹⁾, Сунцов А.Ю.⁽¹⁾, Подкорытов А.Л.⁽²⁾*⁽¹⁾ Институт химии твердого тела УрО РАН
620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91⁽²⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Сложные оксиды со структурой двойного перовскита вызывают интерес исследователей благодаря комплексу функциональных свойств, которые могут быть использованы при разработке различных высокотемпературных устройств. Многообещающей областью применения данного класса материалов является создание электродов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). В качестве одного из перспективных направлений в этой области на текущий момент рассматривают синтез и разработку новых перовскитоподобных молибдатов. Данные соединения уже зарекомендовали себя в качестве анодов ТОТЭ, однако сведения об их термодинамических свойствах все еще остаются фрагментарными. Поэтому, в качестве основного объекта в настоящей работе были выбраны твердые растворы состава $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MoO}_6$. Методом теории функционала электронной плотности рассчитывали статическую энергию как функция от объема элементарной ячейки твердых фаз $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$, $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$ и $\text{Sr}_2\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{MoO}_6$. Полученные данные были аппроксимированы уравнениями состояния твердого тела и полиномиальными функциями.

На основании результатов расчетов были вычислены характеристическая температура Дебая и различные термодинамические функции вещества. Теоретический расчет был реализован в рамках квазигармонического приближения. Особенностью такого подхода является определение температуры Дебая, после чего все термодинамические свойства системы могут быть непосредственно вычислены с помощью известных соотношений. С этой целью численно решалось уравнение Дебая, строились кривые зависимости объема элементарной ячейки от температуры. По полученным кривым $V = f(T)$ были построены зависимости термодинамических функций от температуры – энергии Гиббса G , энтальпии H , энтропии S , теплоемкости при постоянном давлении C_p .

Полученные результаты были проанализированы и сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными. Установлено, что вычисленные значения теплоемкости и сжимаемости находятся в разумном согласии с экспериментом. Было показано, что замещение катионов в В-подрешетке изменяет механические свойства молибдатов $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MoO}_6$, однако не оказывает существенного влияния на их термодинамические характеристики.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$

Гусева Е.М.⁽¹⁾, Пикалова Е.Ю.^(1,2), Цвинкинберг В.А.^(1,2), Zakharchuk K.⁽³⁾,
Yaremchenko A.⁽³⁾, Филонова Е.А.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

⁽³⁾ CICECO – Aveiro Institute of Materials, University of Aveiro
3810-193 Aveiro, Portugal

В настоящее время актуальными задачами, стоящими перед физикохимиками, являются поиск и исследование новых материалов для конструкционных частей твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Использование в ТОТЭ проводников смешанного типа может решить проблему быстрой деградации мощностных характеристик ТОТЭ при понижении рабочих температур с 1000 до 600 °С, что обычно приводит к медленной кинетике реакции восстановления кислорода на трехфазной границе и к росту поляризационных потерь, основной вклад в который вносит катодный материал.

Целью представленного исследования является синтез, аттестация и апробация сложных оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ в качестве потенциальных катодных материалов для ТОТЭ, работающих в среднетемпературном интервале.

Синтез сложных оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x=0.0-0.8$) проведен методом пиролиза органическо-нитратных композиций. Определена максимальная температура пиролиза и изучена зависимость T_{\max} от состава окислительно-восстановительной смеси. Фазовая и структурная аттестация оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ выполнена методом порошковой рентгеновской дифракции. Абсолютное содержание кислорода в образцах определено методами термогравиметрии и йодометрического титрования. Проведено изучение химической совместимости оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ с материалами электролитов для среднетемпературных ТОТЭ: $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$, $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$, $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$. Поляризационные характеристики электродов $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ на электролитных подложках $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ с использованием оксидного коллектора $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ определены методом импедансной спектроскопии на симметричных ячейках.

Расчет параметров кристаллической структуры оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, выполненное методом Ритвелда, показало, что все образцы являются однофазными и имеют тетрагональную решетку (пр.гр. $I4/mmm$). Установлено, что с увеличением содержания самария в ряду $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ наблюдается уменьшение параметров и объема элементарной ячейки, что объясняется размерным эффектом. Показано, что благодаря высокому содержанию междоузельного кислорода в образцах (так, например, $\delta=0.17$ для $\text{La}_{1.6}\text{Sm}_{0.4}\text{NiO}_{4+\delta}$), ряд оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ демонстрирует высокую электрохимическую активность ($R_p=0.151 \Omega \cdot \text{cm}^2$ для $\text{La}_{1.6}\text{Sm}_{0.4}\text{NiO}_{4+\delta}$).

**СИНТЕЗ НОВЫХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ
НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ОКСИДОВ РОДИЯ И СТРОНЦИЯ***Еремеева А.А., Бердюгин С.Н.*

Институт неорганической химии СО РАН

630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3

Смешанные оксиды родия и щелочноземельных металлов представляют интерес как вещества, содержащие парамагнитные центры Rh(IV). Традиционным методом синтеза таких соединений является спекание металлического родия или оксида родия(III) с источниками щелочноземельных металлов. Недостатком такого подхода является высокая температура синтеза и длительное нагревание, что делает процесс энергонезэффективным.

Для получения подобных соединений в литературе был предложен термолиз соединений предшественников оксидных фаз — солей щелочноземельных металлов и гидроксокомплексов родия, полученных методом гидротермального синтеза из RhI₃. Однако при приготовлении продукта этим методом, в итоговом соединении неизбежно содержится ион щелочного металла (ЩМ), что мешает нестехиометрическому соотношению исследуемых металлов.

Чтобы не допустить появления ЩМ в осадке, была разработана методика, в которой использовались вещества, не содержащие их: (2-PicH)₃[RhCl₆], в качестве источника родия, и ТМАОН в качестве альтернативного основания. В результате обмена лигандов в растворе генерируется [Rh(OH)₆]³⁻, который затем осаждается добавлением нитрата щелочноземельного металла.

Эксперименты, проводимые со стронциевыми солями показали, что при добавлении Sr(NO₃)₂ в соотношении Sr:Rh = 1:1 происходит образование осадка, однако часть родия и стронция остается в растворе, а соотношение этих элементов в осадке по данным элементного анализа составляет 1,34:1, что значительно меньше, чем в соли Sr₃[Rh(OH)₆]₂. Таким образом, использование нестехиометрического соотношения Sr:Rh действительно позволяет увеличить содержание родия в осадке, что в дальнейшем позволит синтезировать нестехиометрические оксиды родия и стронция путем термолиза при значительно более низких (300-600 °С) температурах.

Бердюгин С.Н. благодарит Министерство науки и высшего образования Российской Федерации за предоставление стипендии Президента РФ.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ХИМИЧЕСКОЙ ДИФФУЗИИ
И КОНСТАНТЫ ПОВЕРХНОСТНОГО ОБМЕНА КИСЛОРОДА****В $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0; 0.2$) МЕТОДОМ ESR**

*Закирьянов П.О., Серeda В.В., Мазурин М.О., Цветков Д.С.,
Зуев А.Ю., Иванов И.Л.*

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Смешанные ионно-электронные оксидные проводники со структурой двойного перовскита являются перспективными материалами для широкого спектра высокотемпературных задач. Важной характеристикой таких материалов является коэффициент химической диффузии и константа поверхностного обмена.

Данная работа посвящена определению коэффициента химической диффузии и константы поверхностного обмена кислорода для сложного оксида $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0; 0.2$) методом релаксации общей электропроводности.

Соединения заданного состава были получены методом пиролиза полимерно-солевых композиций. Брусочки для измерения общей электропроводности изготовили спеканием спрессованных поликристаллических образцов. Измерения общей электропроводности проводили четырехконтактным методом на постоянном токе в ячейке с контролируемым составом атмосферы. Общее управление ячейкой осуществлялось с помощью контроллера Zirconia-318. Смену парциального давления кислорода обеспечивали с помощью 4-ех канального смесителя газов на основе регулятора расхода газа РРГ-12 (Элточприбор, РФ), компрессора сухого воздуха КСВ-6/500 и генератора чистого азота ГЧА-21Д. Измерения проводили в температурном интервале от 600 до 1000 °С и парциальном давлении кислорода ($\lg(p\text{O}_2, \text{атм.})$) от -0.66 до -3.5 .

Коэффициент химической диффузии и константы поверхностного обмена кислорода определяли фитингом экспериментальных данных по общей электропроводности с использованием модельных представлений о диффузии кислорода в двумерном образце.

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ №22-23-00834.

**АПРОБАЦИЯ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $\text{Ln}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ (Ln=Nd, Pr)
В КАЧЕСТВЕ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ДЛЯ СРЕДНТЕМПЕРАТУРНЫХ ТВЕРДООКСИДНЫХ
ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

*Иванова А.С.⁽¹⁾, Максимчук Т.Ю.^(1,2), Пикалова Е.Ю.^(1,2),
Фетисов А.В.⁽³⁾, Еремеев Н.Ф.⁽⁴⁾, Филонова Е.А.⁽¹⁾*

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

⁽³⁾ Институт металлургии УрО РАН
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101

⁽⁴⁾ Институт катализа СО РАН
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5

Создание и разработка новых электрохимических устройств для прямого преобразования энергии химической реакции в электрическую является в настоящее время одним из самых перспективных направлений в устойчивой энергетике. Дизайн современных твердооксидных топливных элементов, как пример таких устройств, актуализирует поиск конструкционных материалов, препятствующих быстрой деградации мощности при снижении рабочих температур, что происходит из-за роста поляризационного сопротивления на границе катод/электролит.

Настоящая работа посвящена аттестации и апробации сложнооксидных фаз со структурой Раддлесдена – Поппера $\text{Ln}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ (Ln=Nd, Pr), ($y = 0.0-0.4$), в качестве катодов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов. Синтез сложных оксидов $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ осуществляли методом пиролиза цитрат-нитратных композиций, а ряда $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ – глицерин-нитратных композиций. Рентгеновскую съемку образцов $\text{Ln}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ проводили на дифрактометре ДРОН-6 в Cu-K α -излучении, фазовый состав и кристаллическую структуру образцов определяли с помощью программ *FullProf Suite*, *Celref*. Поляризационные характеристики $\text{Ln}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ изучали методом импедансной спектроскопии на симметричных ячейках. Коэффициент кислородной диффузии в $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ определяли методом изотопного обмена в проточном реакторе. Количество дырочного заряда в $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) по XPS-спектру трехвалентного никеля.

Установлено, что оксиды однофазны, имеют орторомбическую кристаллическую решетку (пространственная группа *Bbcm*). Показано, что с увеличением замещения медью в рядах $\text{Ln}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ наблюдается уменьшение параметров *a* и *b*, и увеличение параметра *c* и объема элементарной ячейки. Установлено, что с увеличением концентрации меди в образцах $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ коэффициенты кислородной диффузии уменьшаются, а количество дырочного заряда возрастает с уменьшением количества меди до $y=0.2$, а затем падает.

**ПРАВИЛО 18 ЭЛЕКТРОНОВ И СТРОЕНИЕ
БЕНЗОЛКАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ 3d-МЕТАЛЛОВ***Карасев М.О.⁽¹⁾, Фомина В.А.⁽¹⁾, Карасева И.Н.⁽²⁾, Пушкин Д.В.⁽¹⁾*⁽¹⁾ Самарский национальный исследовательский университет
443086, г. Самара, ул. Московское шоссе, д. 34⁽²⁾ Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

В рамках стереоатомной модели строения кристаллов с использованием характеристик полиэдров Вороного-Дирихле (ПВД) осуществлен кристаллохимический анализ бензоатсодержащих соединений 3d-металлов, сведения о структуре которых содержатся в Кембриджском банке структурных данных.

Согласно полученным данным, бензоат-анионы по отношению к 3d-металлам проявляют 8 типов координации, при этом в связывании могут участвовать как атомы кислорода карбоксильной группы (типы координации M^1 , B^2 , B^3 , B^4 , B^{01} , B^{11} и B^{21}), так и бензольное кольцо (тип координации H^{000001}). Обозначение типов координации дано в соответствии с методикой [1].

В рамках стереоатомной модели строения кристаллов, количество электронов E_i , которые донорные атомы лиганда предоставляют атому комплексообразователю можно установить по уравнению:

$$E_i = (18-n) \cdot \Omega_i / 100,$$

где n – количество электронов, располагающихся на валентном уровне иона-комплексообразователя, а Ω_i – телесный угол грани ПВД, выраженный в процентах от полного телесного угла, равного 4π стерадиан, отвечающий связи М–Х (Х – донорный атом лиганда).

В соответствии с полученными данными, в пределах одного и того же типа координации электронодонорная способность бензоат-ионов закономерно уменьшается при переходе от Ti к Zn, что объясняется заполнением 3d-орбиталей при движении по периоду слева направо. В том случае, если бензоат-ионы играют роль монодентатного (тип координации M^1) или бидентатно-мостикового лиганда (типы координации B^2 и B^3), их электронодонорная способность по отношению к одному и тому же иону 3d-металла в пределах погрешности не изменяется.

1. Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al. // Acta Crystallogr. 2009. Vol. B65, Nr 1. P. 45. DOI:10.1107/S0108768108038846.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10250).

**СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ «Ho – Ba – Fe – O»***Карпенко Ю.А., Бастрон И.А., Волкова Н.Е.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Сложнооксидные материалы, благодаря их разнообразным и уникальным свойствам, играют важнейшую роль в развитии современной техники (СВЧ, радиоэлектроники, оптики, лазерной техники, криоэлектроники, катализа и т.д.). Твердые растворы на основе ферритов редкоземельных металлов обладают химической и термической стабильностью, высокой электропроводностью и другими уникальными свойствами. В связи с этим актуальной задачей на современном этапе является изучение данных материалов для дальнейшего применения их в различных областях науки и техники. Настоящая работа посвящена изучению возможности получения, кристаллической структуры и физико-химических свойств сложных оксидов, образующихся в системе «Ho – Ba – Fe – O».

Образцы для исследования были приготовлены по глицерин-нитратной технологии с последующим отжигом при температуре 1100 °С на воздухе, в течение 120-240 часов с промежуточными перетирами в среде этилового спирта и последующей закалкой на 1100°С. Фазовый состав полученных оксидов устанавливали методом порошковой рентгеновской дифракции. Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки ICDD и программного пакета “Fpeak” (ИЕНИМ, УрФУ). Уточнение структурных параметров анализируемых сложных оксидов проведено методом Ле-Бейла в программе «FullProf 2008».

По описанному выше методу были синтезированы образцы следующих составов: $\text{Ba}_2\text{HoFe}_3\text{O}_{9-\delta}$, $\text{Ba}_3\text{HoFe}_2\text{O}_{7.5}$, $\text{Ho}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Fe}_{3+x}\text{O}_{8-\delta}$ ($x=0.1-0.7$ с шагом $\Delta x=0.2$), $\text{Ba}_{1-x}\text{Ho}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x=0.1, 0.9$), $\text{BaFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1, 0.15$). Из данных рентгенофазового анализа установлено, что однофазными являются оксиды состава $\text{BaFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{O}_3$ при $x=0.1$ и 0.15 и $\text{Ba}_3\text{HoFe}_2\text{O}_{7.5}$. Кристаллическая структура образцов $\text{BaFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{O}_{3-\delta}$ была описана в рамках кубической элементарной ячейки с пр. гр. $Pm\bar{3}m$, а $\text{Ba}_3\text{HoFe}_2\text{O}_{7.5}$ – в рамках орторомбической (пр. гр. $Pnma$). Для однофазных составов из рентгенографических данных рассчитаны параметры элементарных ячеек.

Кислородную нестехиометрию (δ) однофазных образцов $\text{BaFe}_{0.9}\text{Ho}_{0.1}\text{O}_3$ и $\text{BaFe}_{0.85}\text{Ho}_{0.15}\text{O}_3$ изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА). Показано, что обмен кислородом образцов с газовой фазой происходит при температуре выше 400 °С.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ИТТЕРБАТА ЛАНТАНА, ДОПИРОВАННОГО БАРИЕМ

Касьянова А.В.^(1,2), Калашиникова А.С.⁽²⁾, Лягаева Ю.Г.^(1,2), Медведев Д.А.^(1,2)

⁽¹⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Лантансодержащие материалы со структурой перовскита принадлежат семейству фаз $A^{3+}B^{3+}O_3$ и формируют относительно малоизученный, но перспективный класс протонпроводящих материалов. Особое внимание исследователей привлекает $LaYbO_3$ вследствие возможности его применения в различных высокотемпературных электрохимических устройствах. Однако кристаллическая структура соединения до сих пор является предметом научных дискуссий. Поэтому в рамках данной работы методом высокотемпературного рентгенофазового анализа (ВТ РФА) была определена кристаллическая структура иттербата лантана, допированного барием, а также проанализирована ее изменчивость в зависимости от температуры.

ВТ РФА материала $La_{0.95}Ba_{0.05}YbO_{3-\delta}$ был выполнен в диапазоне температур от комнатной до 1000 °С с шагом 50 °С. Дифрактограммы, полученные при 25, 500 и 1000 °С были уточнены методом полнопрофильного анализа по Ритвельду с помощью программного пакета Fullprof в рамках пространственных групп $Pnma$ и $Pna2_1$.

Сопоставление факторов расхожимости, представленное в таблице, подтверждает возможность описания кристаллической структуры $La_{0.95}Ba_{0.05}YbO_{3-\delta}$ в рамках обоих пространственных групп. Однако более высокое совпадение с экспериментальными данными было получено при использовании группы $Pna2_1$. Поскольку такая особенность характерна для всех исследуемых температур, можно утверждать, что кристаллическая структура $La_{0.95}Ba_{0.05}YbO_{3-\delta}$ является стабильной в исследуемом диапазоне температур.

Факторы расхожимости для $Pnma$ и $Pna2_1$ при различных температурах

Факторы расхожимости	25 °С		500 °С		1000 °С	
	$Pnma$	$Pna2_1$	$Pnma$	$Pna2_1$	$Pnma$	$Pna2_1$
R_{wp} , %	11.6	9.85	12.3	8.45	13.2	9.96
R_p , %	7.1	5.44	6.79	4.44	7.27	5.89
R_{exp} , %	6.22	6.62	6.53	6.5	6.55	6.82
χ^2	3.491	2.21	3.54	1.69	4.06	2.14
R_{bragg} factor	4.52	2.72	4.33	2.13	4.73	3.04

**СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КАДИОНДЕФИЦИТНЫХ
ВИСМУТ И ВАНАДИЙ-ЗАМЕЩЕННЫХ МОЛИБДАТОВ
СТРОНЦИЯ И КАЛЬЦИЯ**

Климова А.В.^(1,2), Михайловская З.А.^(1,2), Буянова Е.С.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт геологии и геохимии УрО РАН

620016, г. Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, д. 15

Шеелитоподобные соединения основе CaMoO_4 и SrMoO_4 представляют интерес для науки и техники в качестве катализаторов и фотокатализаторов, сцинтилляционных детекторов, твердотельных лазеров, пигментов, а также для использования в фотолюминесцентных и микроволновых устройствах благодаря широкому разнообразию функциональных характеристик. Свойства таких соединений зависят от природы легирующих добавок, используемых методов синтеза и места допирования. Изменение химического состава легированием приводит к искажению полиэдров MoO_4 , что влияет на физические и химические свойства вещества, и позволяет получить материалы с разнообразными функциональными характеристиками.

В рамках исследования твердофазным методом получены серии твердых растворов состава $(\text{Ca}/\text{Sr})_{1-1.5x-y}\text{Vi}_{x+y}\Phi_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ ($0 < x \leq 0.66$, $0 < y \leq 0.1$), где Φ – вакансия. Синтез проводили по стандартной керамической технологии, со ступенчатым повышением температуры в диапазоне 773–973 К и промежуточным перетиранием с добавлением этилового спирта в качестве гомогенизатора. Общее время отжига составило около 40 ч. Границы области гомогенности твердых растворов и их структурные параметры получали методом порошковой рентгеновской дифракции, был проведен расчет параметров элементарной ячейки.

Для однофазных образцов состава $(\text{Ca}/\text{Sr})_{1-1.5x-y}\text{Vi}_{x+y}\Phi_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ были получены спектры диффузного рассеяния, на основе которых, с использованием теории Кубелки – Мунка и соотношения Тауца, были рассчитаны значения ширины запрещенной зоны. В ходе исследования было обнаружено, что с возрастанием концентрации висмута и ванадия в образцах наблюдается уменьшение величины E_g .

Оценку величины общей электропроводности исследуемых соединений проводили методом импедансной спектроскопии в двухконтактной ячейке с платиновыми электродами и интервале температур 673–923 К в режиме охлаждения. Полученные данные были представлены в виде графиков температурной и концентрационной зависимости электропроводности.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 20–73–10048. Рамановские спектры были получены в ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН, модернизация и развитие которого осуществляются при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, соглашение 075-15-2021-680.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ ОКСИДОВ**«Dy – Sr – Co – O» И «Dy – Ba – Co – O»***Коломиец Е.С., Андреева В.Д., Брюзгина А.В., Урусова А.С.*

Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Целью данной работы было изучение фазовых равновесий и структуры индивидуальных фаз, образующихся в системах Dy-Sr-Co-O и Dy-Ba-Co-O при 1100 °С на воздухе.

Образцы для исследования составов были синтезированы по глицерин-нитратной технологии. Обжиг образцов проводили при 1100 °С в течение 120 часов, с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью 100 °/час, или закалкой на комнатную температуру, в зависимости от поставленных задач.

Фазовый состав полученных оксидов определяли рентгенографически.

По литературным данным кобальтит диспрозия DyCoO_{3-d} получают только в потоке кислорода и кристаллизуется при 1000 °С в орторомбической, при 1100 °С тетрагональной ячейке.

В системе «Dy – Sr – Co – O» на данный момент установлено образование твердого раствора Sr_{1-x}Dy_xCoO₃ пространственной группы *Pm3m* при 0.14 ≤ x ≤ 0.2, а также подтверждено образование в изучаемых условиях оксидов Dy₂SrO₄ (*a*=11.9403(1) Å, *b*=10.0880(1) Å и *c*=3.4271(1) Å, пр. гр. *Pnam*) и SrCoO_{3-δ} (*a*=5.461 Å, *b*=15.713 Å, *c*=5,561 Å, пр. гр. *Imma*) и Sr₃Co₂O_{7-δ} (*a*=3.878 Å, *b*=11.447 Å, *c*=20.393 Å пр. гр. *Immm*). Также, есть предположение об образовании твердого раствора на основе оксида Sr_{0,517}Dy_{0,15}Co_{0,333}O_{3-d}.

В системе «Dy – Ba – Co – O» были получены однофазные образцы составов DyBaCo₂O_{5+d} (*a*=*b*=3.8813(1) Å, *c*=7.500(2) Å, пр. гр. *P4/mmm*), DyBaCo₄O_{7+d} (*a*=*b*=6.3119(6) Å, *c*=10.2489(2) Å, пр. гр. *P63mc*), BaDy_{0,25}Co_{0,75}O_{3-δ} (*a*=3.8406 Å, пр. гр. *Pm3m*). Твердых растворов в данной системе обнаружено не было, но на данный момент ведется работа над изучением образцов состава Dy_xBaCo_{1-x}O_{3-d} при x=0.15;0.2;0.3;0.334 относительно возможности образования твердого раствора.

На основе анализа рентгенографических данных были построены изобарно-изотермические разрезы диаграмм состояния «1/2Dy₂O₃ – SrO – CoO» с разделением на 7 полей и «1/2Dy₂O₃ – BaO – CoO» с разделением на 6 полей при 1100 °С на воздухе.

Работа выполнена при поддержке субсидии из федерального бюджета, выделяемой для государственной поддержки научных исследований, № 075-15-2019-1924.

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ВИДА $[\text{M}\text{eHal}_4(\text{OPPh}_3)_2]$, ИХ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА*Крупенко Н.Р., Полтарак П.А., Комаров В.Ю., Артемкина С.Б.*

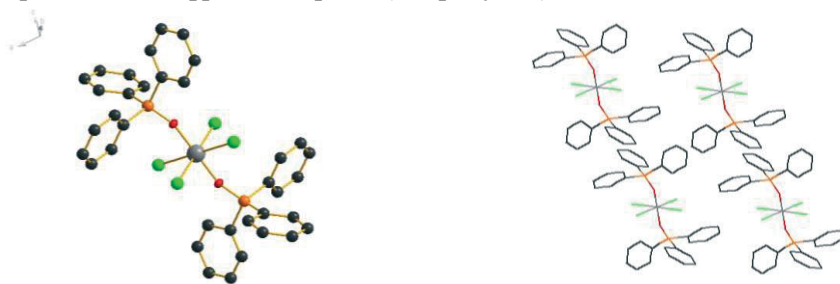
Институт неорганической химии СО РАН

630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3

Комплексы вида $[\text{M}\text{eHal}_4(\text{OPPh}_3)_2]$, известны для металлов 4-7 групп. В приближении ионной модели центральный атом металла имеет степень окисления +4, что позволяет ему находиться в электронной конфигурации от d^0 (Ti, Zr, Hf) до d^3 (Re). С этой точки зрения данные соединения представляют интерес для изучения их магнитных свойств. Схожесть кристаллических структур данных комплексов предполагает возможность получения твердых растворов на их основе и, возможно, позволит более тонко настраивать магнитные свойства.

Для синтеза данных соединений наиболее часто используются растворные методы [1], [2] с использованием множества реагентов и последующей очисткой от растворителя. В данной работе предложен ампульный метод синтеза комплексов из галогенидов металлов, PPh_3 и OPPh_3 , не требующий строгого контроля за протеканием реакции и в последствии не затрудняющий отделение продукта от органических примесей. При использовании данного метода выход комплексных соединений достаточно высок.

В приведенной работе удалось получить методом ампульного синтеза парамагнитные комплексы $[\text{W}\text{Hal}_4(\text{OPPh}_3)_2]$ ($\text{Hal}=\text{Cl}, \text{Br}$) и диамагнитные $[\text{Ti}\text{Hal}_4(\text{OPPh}_3)_2]$ ($\text{Hal}=\text{Cl}, \text{Br}$). Состав и кристаллическая структура полученных комплексов подтверждена элементным анализом, рентгеноструктурным анализом и порошковой дифрактометрией (см. рисунок).



Строение молекулярного комплекса $[\text{TiCl}_4(\text{OPPh}_3)_2]$ (слева)
и упаковка его молекул в кристалле (справа)

1. *Il'in E.G., Nikiforov G.B., Aleksandrov G.G.* // Doklady Chemistry. 2004. Vol. 396, Nr 4. P. 111–115.
2. *Li M.-F., Shan Y.-K.* // Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures. 2006. Vol. 221, Nr 1-4. P. 41–42.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВОГО СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СУЛЬФИДА КАДМИЯ*Кузнецова Ю.В., Попов И.Д.*Институт химии твердого тела УрО РАН
620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

Одним из распространенных способов создания источников белого света является объединение синего светодиода и желтого люминофора на основе лютециевых или иттриевых алюминиевых гранатов, допированных церием. Однако, такие источники света обладают низким коэффициентом цветопередачи (менее 75) и высокой коррелированной цветовой температурой из-за отсутствия красного компонента в спектре излучения. Кроме того, при длительных сроках эксплуатации и высокой мощности освещения применение коммерческих белых светодиодов ограничено в следствие деградации их свойств из-за низкой термической стабильности.

В данной работе мы сообщаем о новом стеклокерамическом люминесцентном материале, синтезированном с использованием силикатного стекла с квантовыми точками сульфида кадмия (КТ CdS) и коммерческих люминофоров на основе иттриевого и лютециевого алюминиевых гранатов, легированных церием. Стеклянная матрица с КТ CdS выполняет одновременно две функции: 1) склеивает частицы гранатового люминофора для повышения устойчивости конечного материала; 2) обогащает спектральный диапазон для улучшения индекса цветопередачи за счет образования в ней люминесцентных КТ CdS.

Порошки стекла и люминофоров смешивали в соотношении 8:1, измельчали в агатовой ступке, прессовали и спекали на воздухе при 610, 650 и 680 °С в течение 3 часов. В работе было исследовано влияние температуры спекания на структуру и морфологию нового материала, его оптические свойства и светотехнические характеристики. Полученные результаты свидетельствуют о том, что условия синтеза позволяют варьировать коррелированную цветовую температуру от 3622 до 5560 К, индекс цветопередачи от 80.2 до 96.8. Полученные образцы обладают квантовым выходом люминесценции от 10.9 до 20 %. Образец, синтезированный при температуре 680 °С, обладал координатами цветности (0.3310, 0.3733), наиболее близкими к значению координат идеального белого света (0.3333, 0.3333) в цветовом пространстве CIE 1931. Полученная стеклокерамика может быть использована в качестве эффективного люминесцентного материала для изготовления излучателей белого света на основе лазеров.

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант № 21-72-00060).

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ $\text{BaFeO}_{3-\delta}$** *Легонькова В.С., Аксенова Т.В.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

С развитием различных областей техники ежегодно возрастает потребность в новых материалах. Возможность практического применения многокомпонентных твердых растворов на основе феррита бария делают их актуальным объектом исследований.

С целью определения кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и термических свойств твердых растворов состава $\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}$) по глицерин-нитратной технологии были получены образцы с $0.1 \leq x \leq 0.4$ и $0.1 \leq y \leq 0.9$ для $\text{M}=\text{Co}$ и с $0.1 \leq x \leq 0.3$ и $0.1 \leq y \leq 0.3$ для $\text{M}=\text{Ni}$.

По результатам РФА установлено, что область гомогенности кобальт замещенных оксидов зависит от концентраций введенных Nd и Co. С увеличением концентрации Nd содержание Co в однофазных образцах уменьшается: $x=0.1$ и $0.1 \leq y \leq 0.7$, $x=0.2$ и $0.1 \leq y \leq 0.5$, $x=0.3$ и $0.0 \leq y \leq 0.3$, $x=0.4$ и $0.0 \leq y \leq 0.1$. За пределами области гомогенности на рентгенограммах образцов $\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ в качестве основной примеси присутствовали рефлексы слоистого перовскита $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$. Никель замещенные оксиды $\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$ образуются только при введении 10% добавки Ni в интервале составов $0.1 \leq x \leq 0.3$ и $y=0.1$. Образцы с $0.1 \leq x \leq 0.3$ и $0.2 \leq y \leq 0.3$ помимо основной фазы – граничного твердого раствора $\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, содержали оксид NiO и феррит $\text{Ba}_6\text{Nd}_2\text{Fe}_4\text{O}_{15}$.

Кристаллическая структура оксидов $\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}$) была описана в рамках кубической ячейки (пр. гр. *Pm-3m*). Введение Nd в подрешетку Ba приводит к существенному уменьшению параметров и объема элементарных ячеек, что связано с размерным эффектом. Увеличение же содержания Co способствует незначительному росту параметров решетки.

Методом термогравиметрического анализа для $\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}$) с $0.1 \leq x \leq 0.3$ и $0.1 \leq y \leq 0.5$ получены зависимости кислородной нестехиометрии от температуры в интервале 298–1373 К на воздухе. Показано, что содержание кислорода в оксидах $\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ уменьшается с увеличением температуры и концентрации кобальта и бария.

Методом высокотемпературной дилатометрии определены линейные коэффициенты термического расширения (ЛКТР) оксидов $\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}$) с $0.1 \leq x \leq 0.2$ и $0.1 \leq y \leq 0.3$ в температурном интервале 298–1373 К на воздухе. Значение ЛКТР практически не зависит от состава твердого раствора и составляет $14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в интервале 300–700 К, однако значительно возрастает с увеличением содержания бария и кобальта в образцах в интервале 700–1373 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение №075-15-2019-1924).

ИЗМЕРЕНИЕ ЭФФЕКТА ХОЛЛА В ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПЛЕНКАХ $Cd_xPb_{1-x}S$ С РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ КАДМИЯ

Леоновец А.А., Рогозин В.И., Марков В.Ф.

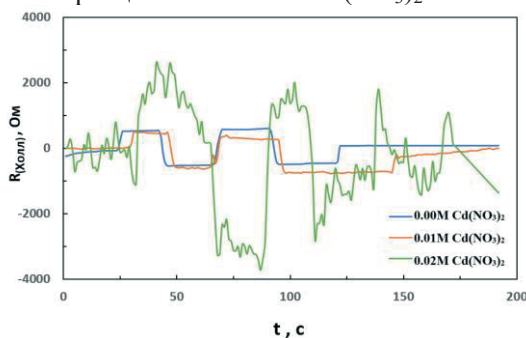
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Тонкопленочные материалы на основе пленок смешанного сульфида свинца-кадмия и твердых растворов замещения (ТРЗ) $Cd_xPb_{1-x}S$ на их основе, достаточно часто исследуются учеными по всему миру. Интерес обоснован возможностью изменения их полупроводниковых свойств, путем варьирования состава в системе $CdS-PbS$.

Объектами исследования в нашей работе являются ТРЗ свинца-кадмия, для последующего применения в разработке фотопреобразователей солнечного света с использованием *p-n* перехода. Цель данной работы – определить возможность получения данных о типе проводимости пленок $Cd_xPb_{1-x}S$ путем измерения эффекта Холла.

Образцы получали гидрокхимическим осаждением на стекле по методике из реакционной смеси, содержащей фиксированные концентрации ацетата свинца $Pb(CH_3COO)_2$, цитрата натрия $Na_3C_6H_5O_7$, водного раствора аммиака NH_4OH и тиомочевины N_2H_4CS . В качестве источника кадмия использовался $Cd(NO_3)_2$ концентрации 0.00-0.12 М. Синтез пленок осуществляли на обезжиренные подложки в жидкостном термостате в течение 90 мин. при 80 °С.

Данные об эффекте Холла (см. рисунок) получены на специально собранном измерительно стенде. П-образное поведение кривой указывает на возникновение напряжения Холла на противоположных контактах при воздействии магнитного поля. Из наблюдения графиков можно сделать заключение, что образцы с содержанием нитрата кадмия 0.00–0.02М имеют одинаковый тип проводимости. С увеличением содержания кадмия в структуре растет количество помех, связанных с многократно увеличивающимся сопротивлением пленки, что не позволяет исследовать образцы 0.04–0.12М $Cd(NO_3)_2$.



Поведение омического сопротивления (эффект Холла) пленок ТРЗ $Cd_xPb_{1-x}S$ (0.00-0.02 $Cd(NO_3)_2$) осажденных гидрокхимическим методом, при наложении внешнего переменного магнитного поля

ФАЗОВЫЙ КОМПЛЕКС ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ Na,K||Cl,I,WO₄

Лихачева С.С., Егорова Е.М., Гаркушин И.К.

Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

Многокомпонентные взаимные системы обладают уникальными свойствами, что позволяет им найти свое практическое применение в различных областях техники и промышленности.

Проведено разбиение с помощью теории графов для описания характера фазового комплекса системы Na,K||Cl,I,WO₄. На рис. 1 представлена схема призмы составов системы Na,K||Cl,I,WO₄. Древо фаз представлено на рис. 2.

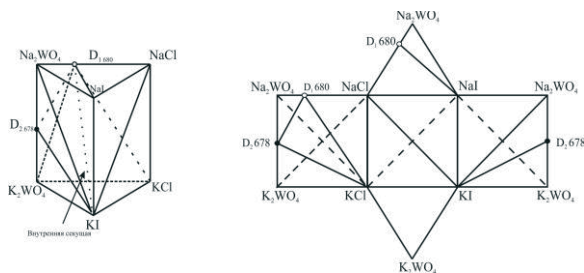


Рис. 1. Схема призмы составов и схема развертки четырехкомпонентной взаимной системы Na,K||Cl,I,WO₄

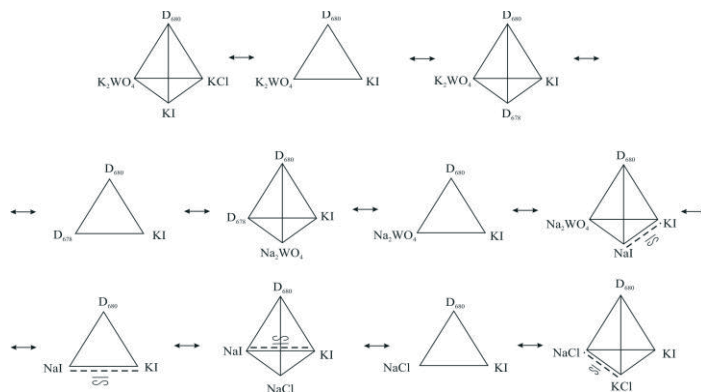


Рис. 2. Древо фаз четырехкомпонентной взаимной системы Na,K||Cl,I,WO₄

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части государственного задания № 0778-2020-0005.

ПОЛУЧЕНИЕ AgAlO_2 ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ*Макогон А.Г., Плисс К.Ю., Белая Е.А.*Челябинский государственный университет
454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129

Полупроводниковый фотокатализ привлекает большое внимание как потенциальное решение проблемы нехватки энергии во всем мире и противодействия ухудшению состояния окружающей среды. Фотокатализаторы обладают рядом преимуществ. Они безвредны для окружающей среды, способны работать при комнатной температуре и могут взаимодействовать с органическими загрязнителями при чрезвычайно низких концентрациях. Среди них перспективными являются оксиды на основе серебра (для работы в видимом световом диапазоне).

AgAlO_2 существует в трех формах: гексагональная структура (α -2H- AgAlO_2), ромбоэдрическая структура (α -3R- AgAlO_2) и орторомбическая структура (β - AgAlO_2).

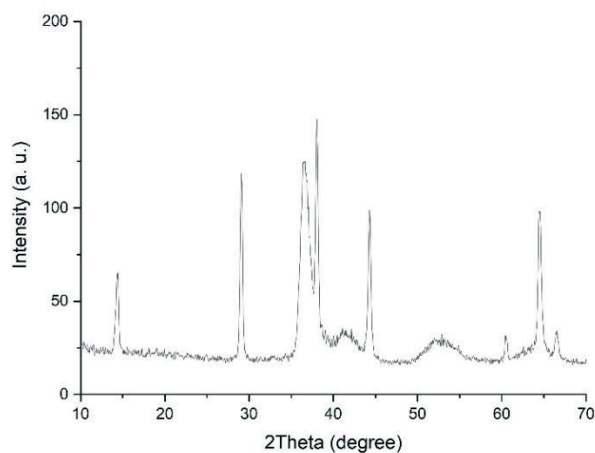
AgAlO_2 был получен гидротермальным методом. Для этого 15 ммоль $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и 15 ммоль AgNO_3 растворяли в 50 мл дистиллированной воды при комнатной температуре для получения прозрачного раствора.

Далее к вышеуказанному раствору добавляли 2,4 г NaOH с целью установления необходимого pH системы и перемешивали в течение 0,5 часов.

Полученные суспензии переносили в автоклав. Автоклав был герметизирован и выдерживался при температуре 200 °C в течение 6 часов.

Затем полученный осадок последовательно промывали разбавленным аммиаком, разбавленной азотной кислотой. После чего готовые образцы несколько раз промывали дистиллированной водой и изопропиловым спиртом.

Рентгенограмма образца AgAlO_2 показана на рисунке. Обнаружена только фаза 3R- AgAlO_2 (JCPDS № 21-1069).



Рентгенограмма полученного образца

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОДОВ**НА ОСНОВЕ $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$**

Максимчук Т.Ю.^(1,2), Филонова Е.А.⁽²⁾, Кольчугин А.А.⁽¹⁾, Пикалова Н.С.^(1,3),
Федотовских Е.А.⁽¹⁾, Ожиганов М.Э.^(1,2), Пикалова Е.Ю.^(1,2)

⁽¹⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽³⁾ Институт металлургии УрО РАН

620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101

Сложноксидные фазы со структурой Раддлесдена – Поппера $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ в силу своих функциональных свойств таких как высокая электропроводность и низкие значения коэффициента объемного и линейного расширения могут рассматриваться в качестве перспективных катодных материалов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Актуальным является исследование влияния температур формирования и исследование влияния коллекторного слоя на электрохимические характеристики $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y=0.0-0.4$) (NCNCO0–04) электродов на их производительность в контакте с различными электролитами. Синтез сложных оксидов NCNCO0–04 проводили методом пиролиза глицерин–нитратных композиций. Материалы электролита, выбранные для исследования $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (SDC), $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.19}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCSCuO), $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.19}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCGCuO) и $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZYbO), получали методом сжигания цитрат–нитратных композиций. Данные для определения фазового состава и структуры материалов получали на воздухе при $T = 25$ °С методом рентгено-фазового анализа с обработкой по методу Ритвельда. Из материалов электролитов изготовили подложки методом полусухого прессования с последующим спеканием при 1600 (SDC) и 1450 °С. Электроды наносили методом окрашивания и припекали при температуре 900 – 1100 °С. В качестве коллекторов использовали $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{NiO}_4$ (LNF) и $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ (LSM) с добавками оксида меди для улучшения спекания. Характеристики электродов изучали методом импедансной спектроскопии. Полученные спектры были подобраны с использованием программного обеспечения ZView 2 и pyDRTtools. Микроструктуру электродов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии.

Данные по импедансу для симметричных ячеек NCNCO00–NCNCO4/SDC с функциональными слоями, спеченными при 1000 °С показывают, что электрод NCNCO02 демонстрирует наименьшее сопротивление поляризации (R_p), равное 1.28 и 5.70 Ωcm^2 по сравнению с электродом NCNCO, для которого R_p равно 2.48 и 12.28 Ωcm^2 при 850 и 700 °С, соответственно. Введение LNF коллектора приводит к уменьшению R_p для NCNCO02 до 0.42 и 3.37 Ωcm^2 (850 и 700 °С). Для протонных проводников предпочтительно использование коллектора на основе LSM. NCNCO02/LSM в контакте с протонпроводящими электролитами демонстрирует R_p в диапазоне 0.34–0.69 Ωcm^2 при 850 °С и 2.73–4.79 Ωcm^2 при 700 °С.

**THE INVESTIGATION OF POLYTHERMIC SECTION
Ga₂S₃-(Y₂O₂S)_{0.50}(Tb₂O₂S)_{0.50} OF QUASI-TERNARY SYSTEM
«Y₂O₂S – Ga₂S₃ – Tb₂O₂S»**

Bakhtiyarly I.B., Mammadov V.S., Mukhtarova Z.M.

Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of the ANAS

1143, Baku, Javid ave., 113 H

At present time oxysulfides of lanthanoids and solid solutions on their basis are used as the initial substances for obtaining optic materials transparent in the wide field of spectrum, as well as in luminophores and pigments. This thesis reports the information regarding one of the investigated non-quasi-polymeric sections for determining the coordinates of the initial crystallization spaces, isotherms, and monovariant curves in the *quasi-ternary system* (Ga₂S₃-(Y₂O₂S)_{0.50}(Tb₂O₂S)_{0.50}). The samples in the section were synthesized by a ceramic method from the initial components and investigated through physico-chemical methods (DTA, RFA, MQ, measurement of microhardness, density) after processing at 1150K temperature. Based on the findings obtained, the phase diagram of non-quasi-binary section Ga₂S₃-(Y₂O₂S)_{0.50}(Tb₂O₂S)_{0.50} is set below. Liquidus in the phase diagram of the section Ga₂S₃ – (Y₂O₂S)_{0.50}(Tb₂O₂S)_{0.50}, is composed of two branches intersecting where the section crosses the monovariant curve at the intersection point and reflecting in the initial crystallization region γ (Ga₂S₃ and α [(Y₂O₂S)_{1-x}(Tb₂O₂S)_x] of solid solutions. Hence, in Ga₂S₃-rich space, as Ga₂S₃ – (Y₂O₂S)_{0.50}(Tb₂O₂S)_{0.50} crosses the monovariant curve, the initial crystallization space γ (Ga₂S₃) is reflected in the liquidus. The binary crystallization $m+\alpha+\gamma$ reflects a wider density interval in the phase diagram of the section. Hence, the process starts with K1 (TOP curves) and ends with K1¹ (Bottom curves). In the subsolidus of non-quasi-binary section $\alpha+\beta$ mixture decomposes (breakdowns) at 300K. Thus, Y₂O₂S - Ga₂S₃ - Tb₂O₂S is the quasi-ternary system of the above-mentioned section of the non-quasi-binary system. The *cathodoluminescence properties* of (Ga₂S₃)_{1-x}(Y₂O₂S)_{x-y}(Tb₂O₂S)_y composition have been studied from the region where the applied section intersects the Ga₂S₃-rich ternary solid solutions space. To measure a relative lighting in the samples, an electron ray tube connected to an electron-optical system (EOS) with an oxide cathode has been used as a cathode excitement. The electron flow energy is 200 keV. As can be seen from the spectrum, several groups of narrow band radiation ⁵D₃→⁷F₆ (385 nm), ⁵D₃→⁷F₅ (420 nm), ⁵D₃→⁷F₄ (440 nm), ⁵D₃→⁷F₃ (462 nm), ⁵D₃→⁷F₂ (470 nm), ⁵D₄→⁷F₆ (500 nm), ⁵D₄→⁷F₄ (583 nm), ⁵D₄→⁷F₃ (625 nm), were observed in the wavelength of 350 ÷ 620 nm. This is due to the transition from ⁵D₃ and ⁵D level to the inner ⁷F_j stark level of Tb³⁺ ion. (Ga₂S₃)_{1-x}(Y₂O₂S)_{x-y}(Tb₂O₂S)_y solid solutions can be used in the production of osillographs, TV screens, electron microscopes, and other radiation devices, as *cathodoluminescence* material emitting the green color.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ДОПИРОВАННЫХ ВОЛЬФРАМАТОВ ВИСМУТА

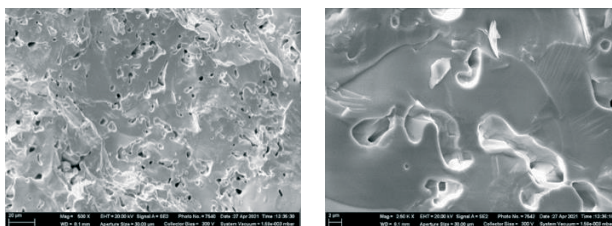
Маякова А.С., Каймиева О.С., Буянова Е.С.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Поиск новых электропроводящих материалов для экологически безопасных источников энергии представляет на данный момент повышенный интерес. В качестве электролита в таких устройствах предлагается использовать вольфраматы висмута, обладающие высокими значениями ионной проводимости при средних температурах. Допирование вольфраматов висмута различными металлами может привести к улучшению их стабильности, а также к повышению значений общей электропроводности.

Целью данной работы является синтез и изучение структуры, морфологии и физико-химических свойств вольфраматов висмута с общей формулой $\text{Bi}_{22}\text{W}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{48-\delta}$ (где $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$; $x=0-0.2$, $\Delta x=0.05$).

Образцы синтезированы твердофазным методом в интервале 600-1000°C с закалкой после последней стадии отжига. Аттестацию синтезированных соединений проводили методом рентгенофазового анализа. По результатам РФА (дифрактометр ДРОН-3, $\text{CuK}\alpha$ -излучение) установлено, что образцы обладают кубической структурой (пр. гр. *Fm-3m*). Морфология образца $\text{Bi}_{22}\text{W}_{4.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{48-\delta}$ была изучена методом электронной микроскопии на сканирующем микроскопе EVO LS 10 (Carl Zeiss NTS, Германия). По микроизображениям скола брикета (см. рисунок) видно, что формируется достаточно плотная керамика с однородным составом.



Микроизображения скола брикета состава $\text{Bi}_{22}\text{W}_{4.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{48-\delta}$ при разных увеличениях: слева – в 500 раз; справа – в 2500 раз

Электропроводность образцов определяли методом импедансной спектроскопии (импедансметр Elns Z-3000X) с использованием двухконтактной ячейки в интервале температур 850–200 °С в режиме охлаждения. По полученным данным рассчитаны значения электропроводностей и энергий активации. Наибольшими значениями электропроводности обладают соединения $\text{Bi}_{22}\text{W}_{4.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{48-\delta}$ ($\sigma_{850}=0.079 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) и $\text{Bi}_{22}\text{W}_{4.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{48-\delta}$ ($\sigma_{850}=0.077 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (задание АААА-А20-120061990010-7).

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
И СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКИСДОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ
«Gd – Sr – Co – Fe – O» ПРИ 1373 К НА ВОЗДУХЕ**

Мысик Д.К., Аксенова Т.В.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Настоящая работа посвящена изучению фазовых равновесий, кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и термических свойств сложных оксидов, образующихся в системе Gd-Sr-Co-Fe-O при 1373 К на воздухе.

Образцы для исследования общего состава $Gd_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ были получены по глицерин-нитратной технологии. По результатам РФА установлено, что структура полученных оксидов существенно зависит от концентрации введенного стронция (x) и железа (y). Дифрактограммы однофазных $Gd_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ с $x=0.1$ и $0.4 \leq y \leq 0.9$ и $x=0.2$ и $y=0.9$, подобно незамещенному $GdFeO_{3-\delta}$, были проиндексированы в рамках орторомбически искаженной перовскитоподобной ячейки (пр. гр. $Pbnm$), тогда как стронций обогатненные составы с $0.6 \leq x \leq 0.8$ и $0.1 \leq y \leq 0.5$ кристаллизовались в тетрагональной $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$ ячейке (пр. гр. $I4/mmm$), а с $0.6 \leq x \leq 0.8$ и $0.6 \leq y \leq 0.9$ и $x=0.9$ и $0.1 \leq y \leq 0.9$ в идеальной кубической структуре (пр. гр. $Pm-3m$). Для всех однофазных оксидов $Gd_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ методом полнопрофильного анализа Ритвелда определены параметры элементарных ячеек. Установлено, что введение стронция и железа приводит к практически линейному увеличению параметров a , b , c и объема элементарных ячеек, что связано размерным эффектом.

На рентгенограммах образцов $Gd_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ с $0.2 \leq x \leq 0.5$ и $0.1 \leq y \leq 0.8$ зафиксированы рефлексы, относящиеся к двум типам твердых растворов: с орторомбической (пр. гр. $Pbnm$) и тетрагональной (пр. гр. $I4/mmm$) структурами. Основываясь на результатах РФА всех исследованных образцов, построен изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния квазичетверной системы Gd-Sr-Co-Fe-O при 1373 К на воздухе.

Методом ТГА для оксидов $Gd_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ с $0.6 \leq x \leq 0.9$ и $y=0.7$ и с $x=0.8$ и $0.1 \leq y \leq 0.9$, получены зависимости кислородной нестехиометрии от температуры в интервале 298–1373 К на воздухе. Показано, что величина кислородной нестехиометрии (δ) возрастает с увеличением температуры и содержанием стронция и кобальта в образцах.

Измерения относительного увеличения размера оксида $Gd_{0.2}Sr_{0.8}Co_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-\delta}$ с ростом температуры проведены на воздухе в температурном интервале 298–1373 К со скоростью нагрева и охлаждения 3 К/мин. Значение коэффициента термического расширения (ЛКТР) в температурном интервале 298–623 К составило $16.32 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а в интервале 623–1373 К – $26.05 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение №075-15-2019-1924).

**ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{3-\delta}$,
ГДЕ Ln – РЗЭ ИЛИ Y***Новиков А.Ю., Мальшкин Д.А., Цветков Д.С.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В связи с проблемой истощения природных ресурсов, издавна служивших источником энергии, большое внимание стало уделяться альтернативной энергетике, в том числе энергетике, основанной на использовании твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Рабочая температура таких топливных элементов высока (850 – 1100 °С), поэтому в настоящее время решается задача коммерциализации ТОТЭ путем поиска новых соединений и исследования их свойств с целью снижения рабочей температуры и повышения КПД. Одним из перспективных путей является разработка ТОТЭ на основе протонпроводящего электролита, обладающих сравнительно низкими температурами эксплуатации (600 – 800 °С) и высоким КПД. Однако, несмотря на очевидные преимущества таких устройств, огромную проблему для разработки ТОТЭ с протонпроводящим электролитом представляет поиск подходящих электродных материалов, особенно для катода. Для преодоления указанной проблемы необходима разработка принципиально новых оксидных материалов с тройной смешанной проводимостью – протонной, кислородной и электронной.

Целью данной работы является синтез соединений $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{3-\delta}$ (где Ln – РЗЭ или Y), изучение структуры, границ устойчивости сложных оксидов и их кислородной нестехиометрии в зависимости от допанта и его количества.

Синтез образцов $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{3-\delta}$ проводили по глицерин-нитратной технологии с последующей ступенчатой термообработкой в интервале температур 1000 – 1100 °С на воздухе. По данным РФА было установлено, что образцы $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{3-\delta}$ при $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Y}$ и $x = 0.15$ и при $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}, \text{Lu}$ и $x = 0.2$ являются однофазными и описываются в рамках кубической симметрии (пр. гр. $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$). Для дополнительной аттестации образцов проводили энергодисперсионную спектроскопию на предварительно отполированной и очищенной керамике. Также для сложных оксидов состава $\text{BaCo}_{0.85}\text{Yb}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaCo}_{0.85}\text{Dy}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ был проведен высокотемпературный рентгеновский анализ в области высоких температур.

Исследование устойчивости сложных оксидов проводили при температурах 25 – 1100 °С в атмосфере воздуха. Образцы выдерживали около 250 часов в заданных условиях (температура, $\lg(p\text{H}_2\text{O})$), затем анализировали методом РФА.

Исследование кислородной нестехиометрии проводили при 950 – 1100 °С на воздухе с последующим восстановлением в водороде.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации № 075-15-2020-521.

СИНТЕЗ И ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ «LaVO₄ – SrMoO₄»

Одинаева А.А., Левина А.А., Буянова Е.С.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Сложные оксиды обладают уникальным набором физико-химических свойств. Они могут проявлять ионную или смешанную ионно-электронную проводимость, являясь за счет этого перспективными материалами для использования в качестве электролитов мембран электрохимических сенсоров, газоразрядных мембран и конверторов, компонентов топливных элементов, каталитических материалов и т. д.

Интересным объектом исследования являются соединения, отвечающие общей формуле LnMO_{4±δ}, где Ln = редкоземельный элемент (РЗЭ), М = пятивалентный металл (V). Замещение катионов в сложных оксидах типа LnMO_{4±δ} осуществляется с целью модифицирования проводящих свойств и может быть реализовано по двум механизмам: замещение в подрешетку А (редкоземельного элемента); замещение в подрешетку В (пятивалентного катиона).

Целью данной работы является получение твердых растворов на основе LaVO₄, обладающих высокими электропроводными свойствами, номинального состава La_{1-x}Sr_xV_{1-x}Mo_xO_{4-δ} (x=0–0.2, 0.8–1.0, Δx=0.1).

Твердые растворы синтезированы по стандартной керамической технологии в несколько стадий с использованием стехиометрических количеств SrCO₃, La₂O₃, MoO₃, V₂O₅. Образцы в виде брикетов подвергали отжигу при температурах 700–1000 °С. Контроль фазового состава осуществлен методом РФА.

Результаты РФА демонстрируют, что в ходе синтеза образуются сложные оксиды на основе LaVO₄ и SrMoO₄. Кроме того, было обнаружено небольшое количество фаз на основе исходных и промежуточных оксидов, содержание которых снижается при повышении температуры синтеза до 1000 °С. По мере увеличения температуры синтеза из исходных веществ образуются основные фазы: LaVO₄ (пр. гр. P2₁/n (14), моноклинная сингония) и SrMoO₄ (пр. гр. I41/a (88), тетрагональная сингония).

Рассчитаны параметры элементарной ячейки твердых растворов La_{1-x}Sr_xV_{1-x}Mo_xO_{4-δ}. Определен характер зависимости от состава растворов. Оценен размер частиц полученных порошков и КТР спеченных материалов. Электропроводность образцов как функция температуры исследована в диапазоне температур 850–300 °С в режиме охлаждения методом импедансной спектроскопии. По данным импедансной спектроскопии построены температурные и концентрационные зависимости общей проводимости образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 20-73-10048.

**ИССЛЕДОВАНИЕ $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$
МЕТОДОМ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
В СИММЕТРИЧНОЙ ЯЧЕЙКЕ НА ОСНОВЕ $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$**

Ожиганов М.Э., Гилев А.Р., Киселев Е.А., Черепанов В.А.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Сложный оксид $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ (LNO) может рассматриваться как катодный материал для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов. Процессы, которые обуславливают его поляризационное сопротивление, до сих пор не были изучены. Целью данной работы было провести исследование методом импедансной спектроскопии симметричной ячейки с LNO на основе электролита $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC). Для более точной расшифровки импеданса был использован метод распределения времен релаксации (DRT).

Синтез LNO и SDC был осуществлен цитрат-нитратным способом. После пиролиза LNO отжигали при 900 °С в виде порошка, затем в прессованных таблетках три раза по 9 ч при 1050 °С с промежуточными перетирами в этиловом спирте. SDC отжигали при 950 °С, затем прессовали в таблетки и спекали в течение 20 часов при 1500 °С. Далее на каждую из сторон таблетки наносили спиртовые суспензии образца площадью 0.08 см² и припекали при 1100 °С в течение 1 ч. После этого на поверхность электродов наносили суспензию платины и припекали при 950 °С в течение 1 ч. Измерение импеданса симметричной ячейки проводили при 600, 700 и 800 °С в интервале парциальных давлений кислорода $-0.67 \leq \log P_{\text{O}_2} \leq -3$. Для получения функций DRT использовали метод регуляризации Тихонова с параметром регуляризации равным 0.01.

Из анализа функций DRT при различных P_{O_2} было установлено, что поляризационное сопротивление состоит из пяти вкладов. Обработка спектров импеданса была выполнена с помощью эквивалентной схемы, состоящей из последовательно соединенных сопротивления электролита (R_1) и пяти R-CPE элементов. Для соотнесения вкладов с электрохимическими процессами необходимо рассчитать емкости (C) и тангенсы углов наклона (m) соответствующих зависимостей сопротивлений от P_{O_2} . Рассчитанные значения емкостей и m указывают на то, что наблюдаемые вклады можно отнести к следующим процессам: перенос заряда через границу электрод/электролит (R_2 , $C=10^{-6}$ Ф/см², $m \approx 0$), перенос заряда через границу электрод-коллектор тока (R_3 , $C=10^{-5}$ Ф/см², $m \approx 0$), перенос заряда – кислородно-ионная диффузия в электроде (R_4 , $C=10^{-4}$ Ф/см², $m = -0.27 \pm 0.04$ и R_5 , $C=10^{-3}$ Ф/см², $m = -0.13 \pm 0.03$, соответственно), диссоциация кислорода на поверхности электрода (R_6 , $C=10^{-1}$ Ф/см², $m = -0.5 \pm 0.07$). Общее поляризационное сопротивление LNO составило 1.5 Ω см² при 800 °С на воздухе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2019-1924).

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА И ПРОЦЕССОВ УСКОРЕННОГО СТАРЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ДОПИРОВАННЫХ МАНГАНИТОВ ЛАНТАНА

Пермякова А.Е., Русских О.В., Остроушко А.А.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Манганиты лантана, допированные ионами щелочных металлов, благодаря высокой каталитической активности в реакциях окисления углеродсодержащих веществ, представляют интерес для использования в качестве компонентов термокatalитических устройств для защиты атмосферы от выбросов токсичных веществ. Использование данных материалов позволяет значительно уменьшить содержание металлов платиновой группы в реальном устройстве, снижая его стоимость. Условия синтеза сложных оксидов (СО) важны для обеспечения требуемых характеристик материалов, таких как каталитическая активность, стабильность в рабочих средах, устойчивость к процессам старения.

Сложные оксиды со структурой перовскита $La_{0,9}M_{0,1}MnO_{3-y}$ ($M=Li, Na, K, Rb, Cs$) были синтезированы методом пиролиза полимерно-солевых композиций (вариант метода Solution Combustion Synthesis). В качестве исходных реагентов использовали нитраты соответствующих металлов и поливиниловый спирт или поливинилпирролидон. Стехиометрическое соотношение было рассчитано по реакции горения с образованием азота, воды и углекислого газа как газообразных продуктов реакции. Кроме того, СО получены в нанесенном виде. В качестве субстрата использовался пеноникель (диаметр пор 2–3 мм).

Было изучено влияние состава ПСК на характеристики процессов горения (максимальную температуру, интенсивность образования термохимического заряда, повышающего удельную поверхность, состав пиролитических газов), структуру, каталитические свойства и устойчивость к старению получаемых СО.

Фазовый состав полученных образцов определен методом рентгеновской порошковой дифракции (Bruker D8 ADVANCE, CuK α), рассчитаны параметры элементарной ячейки и ее объем (пр.гр. R-3c). Морфологию СО изучали с использованием электронного микроскопа AURIGA CrossBeam (Carl Zeiss NTS), удельную поверхность – анализатора TRISTAR 3020 (Micromeritics).

Исследована каталитическая активность образцов в реакции окисления сажи из турбодвигателей кислородом воздуха (гравиметрический метод) в диапазоне 200–450 °С с шагом 50 °С. Активность СО связана с электроотрицательностью допантов М. В ряду М наблюдается зависимость с экстремумом от кристаллографического радиуса для величины γ , эффективного заряда ионов марганца, интенсивности генерирования зарядов. Проведено ускоренное старение катализаторов (отжиг при 1150 °С или 900 °С во влажной атмосфере), моделирующее длительную эксплуатацию. Изучено влияние процессов старения на структуру и каталитические свойства СО.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ – грант № 22-23-00718.

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК PbS СУЛЬФИДИЗАТОРАМИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

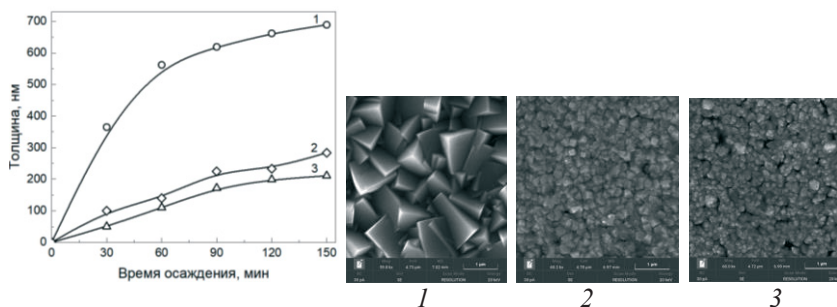
Пимина А.В.⁽¹⁾, Поздин А.В.⁽¹⁾, Маскаева Л.Н.^(1,2)

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Уральский институт Государственной противопожарной службы МЧС России
620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 22

К настоящему времени исследователями накоплен обширный экспериментальный материал, посвященный простому в приборном оформлении, низкотемпературному методу, не требующему агрессивных сред, химическому осаждению тонкопленочных сульфидов металлов. Классическая реакционная смесь содержит соль металла, лиганд, щелочной агент сульфидизатор. Наиболее часто в качестве поставщика ионов серы S^{2-} используют тиомочевину CH_4N_2S , тиаоацетамид CH_3CSNH_2 и аллиптиомочевину $C_4H_8N_2S$. Каждому сульфидизатору характерны определенные условия и скорость формирования тонкопленочного слоя, морфология и элементный состав. Рассмотрим влияние упомянутых поставщиков S^{2-} на кинетику роста, морфологию и элементный состав пленок PbS.

Химическим осаждением получены пленки PbS с хорошей адгезией к подложке из стекла, толщина которых составила ~700 (1), 280 (2) и 200 (3) нм (см. рисунок). Растровой электронной микроскопией установлено, что пленка PbS сформирована из кристаллитов размером 0.6-1.0 мкм (N_2H_4CS), 0.1-0.2 мкм (CH_3CSNH_2), 0.05-0.1 мкм CH_3CSNH_2 . EDX-анализ показал, что в тонкопленочных слоях, осажденных в присутствии обсуждаемых сульфидизаторов, содержится 50.54-52.47 ат.% свинца и 47.09-49.46 ат.% серы, т.е. существует незначительный избыток металла, наиболее ярко выраженный для тиаоацетамида.



Изменение толщины от продолжительности химического осаждения на стеклянные подложки в присутствии тиомочевины (1), аллиптиомочевины (2) и тиаоацетамида (3)

Таким образом, полученные результаты подтверждают влияние природы халькогенизатора на скорость роста, морфологию и состав пленок PbS.

ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА ПОДЛОЖКИ НА МОРФОЛОГИЮ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СЛОЕВ CdPbS

Поздин А.В.⁽¹⁾, Маскаева Л.Н.^(1,2), Марков В.Ф.^(1,2)

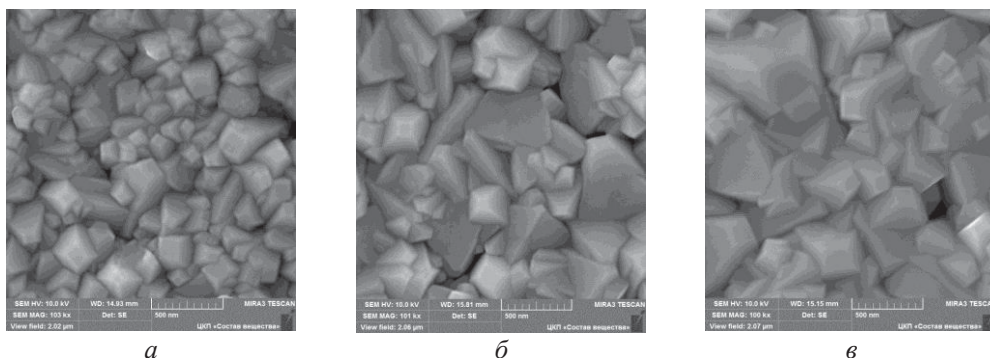
⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Уральский институт Государственной противопожарной службы МЧС России
620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 22

Длительное время не ослабевает интерес к трехкомпонентным пленкам на основе полупроводниковых соединений $A^{II}-B^{VI}$ и $A^{IV}-B^{VI}$. Судя по литературным данным, наиболее востребованным тонкопленочным соединением с переменной шириной запрещенной зоны от 0.4 до 2.42 эВ является CdPbS. Микроструктура, полупроводниковые и фотоэлектрические свойства обсуждаемых пленок зависят от природы подложки, ее химического состава, текстуры, степени шероховатости, поскольку именно эти характеристики подложки определяют число центров кристаллизации, размер и форму кристаллитов образующейся фазы.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния природы подложки на микроструктуру химически осажденных из цитратно-аммиачной реакционной смеси пленок CdPbS.

Объектом исследования являлись пленки тройных соединений CdPbS толщиной ~190 нм с хорошей адгезией к подложкам. На рисунке приведены электронно-микроскопические изображения пленок CdPbS, осажденных на подложки из ситалла (а), кремния (б) и предметного стекла (в).



а б в
Электронно-микроскопические изображения пленок CdPbS

Анализ электронно-микроскопических изображений пленок показывает, что природа подложки влияет на архитектуру и размеры кристаллитов, из которых сформирована пленка CdPbS. Можно высказать предположение, что выявленные особенности микроструктуры пленок CdPbS окажут непосредственное влияние их на электрофизические и функциональные свойства.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
СУСПЕНЗИИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ
ПРИ МОДИФИКАЦИИ ОКСИДОМ КОБАЛЬТА**

Русакова Д.С.⁽¹⁾, Павлова И.А.⁽¹⁾, Пикалова Е.Ю.^(1,2), Калинина Е.Г.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Институт электрофизики УрО РАН

620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 106

⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Материалы на основе допированного самарием диоксида церия $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9-6}$ (SDC) являются смешанными кислород-ионными и электронными проводниками и перспективны в качестве твердых электролитов при создании среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Исследование суспензий SDC с добавкой оксида кобальта (CoO) представляет интерес ввиду улучшения последующего спекания электролитных материалов. Электрофоретическое осаждение (ЭФО) из суспензий позволяет формировать тонкие слои электролита SDC. В связи с этим, целью настоящей работы являлось исследование электрокинетических свойств суспензий SDC при внесении добавки оксида кобальта к исходному порошку, а также изучение влияния способов приготовления суспензий на их параметры и на морфологию полученных ЭФО покрытий. Порошок SDC_микро с удельной поверхностью $12 \text{ м}^2/\text{г}$ (метод БЭТ, СОРБИ N 4.1, Мета, Россия) получен глицин-нитратным методом. По данным РФА (дифрактометр D/MAX-2200VL/PC, Rigaku, Япония), образец порошка SDC_микро был однофазным и характеризовался кубической структурой (Fm-3m (225)) с параметром решетки $a = 5.4305(1) \text{ \AA}$. Порошок SDC_нано ($83 \text{ м}^2/\text{г}$) получен методом лазерного испарения с последующей конденсацией. Согласно РФА нанопорошок был однофазным, имел кубическую структуру (Fm-3m (225)) с параметром решетки $a = 5.429(3) \text{ \AA}$. Введение 2 мол.% CoO осуществляли путем гомогенизации порошка SDC_микро в растворе нитрата кобальта с последующим отжигом (400°C). Суспензии SDC_микро-CoO с концентрацией 10 г/л готовили в смешанной среде изопропанол/ацетилацетон (70/30 об.%) и проводили ультразвуковую обработку (УЗО) в течение 5–125 мин (УЗВ-13/150-ТН, Рэлтек, Россия) с измерениями ζ -потенциала и pH (анализатор DT-300, Dispersion Technology, США). Суспензия SDC_микро-CoO характеризовалась низким значением ζ -потенциала +3 мВ при pH=3.4, из данной суспензии процесс ЭФО не происходил. Установлено, что добавка SDC_нано (10 вес.%) к суспензии SDC_микро-CoO позволила увеличить ζ -потенциал до значения +18 мВ (УЗО 125 мин) и получить покрытия методом ЭФО. Проведены исследования влияния режимов ЭФО на морфологию покрытий SDC-CoO (модельный электрод Ni-фольга) при напряжении 10–100 В (1 мин.). Установлено, что при напряжении 10–30 В образуются сплошные однородные пленки без трещин.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00066, <https://rscf.ru/project/22-23-00066/>.

ВЛИЯНИЕ ОСВЕЩЕНИЯ НА ТОКОВОЮ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ТОНКИХ ПЛЕНОК CdPbS

Селянина А.Д.⁽¹⁾, Маскаева Л.Н.^(1,2), Селянин И.О.⁽¹⁾, Марков В.Ф.^(1,2)

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

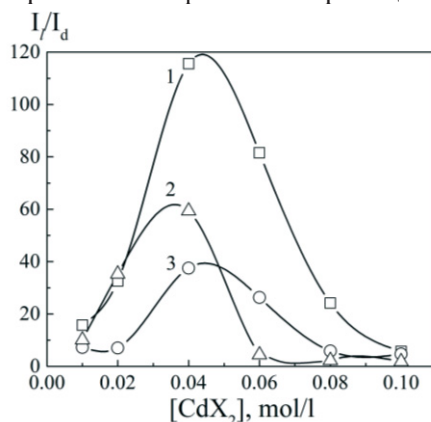
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Уральский институт Государственной противопожарной службы МЧС России

620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 22

Несмотря на большой прогресс в изучении тонких пленок $Cd_xPb_{1-x}S$, классического материала оптоэлектроники видимого и ближнего инфракрасного спектрального диапазона (0.4 – 3 мкм), до сих пор отсутствует полное понимание особенностей взаимосвязи фотоэлектрических свойств получаемых слоев с морфологией и составом. Ценную информацию об особенностях генерации, рекомбинации и переноса носителей заряда в полупроводниковых структурах можно получить, исследуя их вольтамперные характеристики (ВАХ).

Полученные ВАХ пленок CdPbS, синтезированных с использованием в качестве источников ионов Cd^{2+} галогенидов ($CdCl_2$, $CdBr_2$ и CdI_2), подчиняются закону Ома на всем диапазоне прикладываемых напряжений от -10 до 10 В как при освещении пучком света 100 мВт/см^2 , так и без. При этом величина фототока I_l/I_d по сравнению с темновым током синтезированных слоев увеличивается немонотонно с ростом концентрации соли кадмия в реакционной ванне: на всех зависимостях (см. рисунок) максимальное значение величины I_l/I_d соответствует концентрации $[CdX_2] = 0.04$ моль/л. Увеличение силы тока после освещения поверхности слоев CdPbS обусловлено генерацией дополнительных носителей заряда, возбуждаемых падающим светом, а вводимые добавки способствуют пространственному разделению заряда за счет потенциальных барьеров, создаваемых примесными фазами на границах кристаллитов.



Зависимость отношения светового и темнового токов I_l/I_d пленок CdPbS от концентрации соли кадмия CdX_2 (X -галлоген) в реакционной ванне: $CdBr_2$ (1), CdI_2 (2) и $CdCd_2$ (3)

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$

Соломахина Е.Е., Шадрина М.А., Брюзгина А.В., Черепанов В.А.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Целью настоящей работы является получение, исследование кристаллической структуры и физико-химических свойств твердого раствора $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$.

Оксиды $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.8$, $\Delta x = 0.1$) были синтезированы по глицерин-нитратной технологии. Заключительный отжиг проводили при 1373 К на воздухе в течение 120 часов с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта и с последующей закалкой на массивной металлической пластине со скоростью 500 °/мин.

Все синтезированные образцы были проанализированы методом рентгеновской порошковой дифракции, с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000 в $\text{Cu K}\alpha$ -излучении ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Уточнение параметров кристаллической решетки полученных образцов проводилось методом Ритвельда в программном пакете «FullProf».

По результатам РФА установлено, что однофазные сложные оксиды с общей формулой $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ образуются в интервале составов $0 \leq x \leq 0.5$. В ходе уточнения кристаллической структуры определено, что полученные однофазные образцы $0 \leq x \leq 0.1$ описываются орторомбической ячейкой (пр. гр. *Fmmm*), а с $0.2 \leq x \leq 0.3$ и $0.4 \leq x \leq 0.5$ – с тетрагональной (пр. гр. *I4/mmm*) и орторомбической (пр. гр. *Bmab*) структурой, соответственно (см. таблицу).

Параметры элементарной ячейки сложных оксидов $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$

x	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$	$R_p, \%$	$R_{wp}, \%$	$R_{exp}, \%$
0.0	5.398(1)	5.453(1)	12.440(1)	366.12(1)	23.8	18.2	14.45
0.1	5.378(1)	5.420(1)	12.399 (2)	361.36(1)	29.3	22.4	11.1
0.2	3.811(1)	-	12.404(1)	180.15(1)	20.6	17.4	7.49
0.3	3.795(1)	-	12.358(2)	177.95(1)	21.8	17.8	9.32
0.4	5.376(1)	5.352(1)	12.365(1)	355.76(1)	23.3	18.5	14.66
0.5	5.349(1)	5.339(1)	12.388(1)	353.75(1)	22.4	17.3	8.44

Абсолютное значение индекса кислородной нестехиометрии определяли с помощью метода йодометрического титрования и полного восстановления образцов в потоке H_2 в ТГ-установке. Для изучения зависимости содержания кислорода от температуры использовали метод термогравиметрического анализа.

Температурная зависимость относительного линейного расширения измерена на dilatометре Netzsch DIL 402C в интервале температур 298 – 1373 К на воздухе.

**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ШЕЕЛИТОПОДОБНЫХ
СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $\text{Ca}_{(1-3x)}\text{La}_{2x}\text{MoO}_4$ И $\text{Sr}_{(1-3x)}\text{La}_{2x}\text{MoO}_4$** *Судакова А.Ю.⁽¹⁾, Михайловская З.А.^(1,2), Панкрушина Е.А.⁽²⁾*⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт геологии и геохимии УрО РАН

620016, г. Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, д. 15

Получение сложных оксидов со структурой шеелита представляет большой интерес, благодаря тому, такие соединения показывают разнообразные функциональные характеристики. Например, они могут использоваться в качестве фотокатализаторов, СВЧ-диэлектриков, люминофоров, лазерных материалов, ионных проводников и т.д. Шеелитоподобные соединения описываются общей формулой ABO_4 и отличаются разнообразием химического состава, что обеспечивает такое разнообразие их свойств.

Работа посвящена изучению процессов синтеза, определению областей гомогенности и исследованию свойств твердых растворов на основе SrMoO_4 и CaMoO_4 при замещении позиции *A* атомами лантана. Замещение было реализовано по механизму катионных вакансий, с образованием серий сложных оксидов $\text{Ca}_{(1-3x)}\text{La}_{2x}\text{MoO}_4$ и $\text{Sr}_{(1-3x)}\text{La}_{2x}\text{MoO}_4$.

Образцы были синтезированы по керамической технологии в несколько стадий, со ступенчатым повышением температуры в диапазоне 650–925 °С. В качестве исходных реагентов использовали CaCO_3 , SrCO_3 , MoO_3 , La_2O_3 , предварительно прокаленные для удаления адсорбированной влаги и газов.

Для определения фазового состава синтезированных соединений использовали метод рентгенофазового анализа. Выявлено, что образование твердых растворов на основе CaMoO_4 и SrMoO_4 , кристаллизующихся в тетрагональной сингонии (пр. гр. I_4/a) возможно при $x \leq 0.175$ и $x \leq 0.15$ соответственно. Рассчитанные параметры элементарной ячейки соответствуют замещению большим и меньшим (по сравнению с кальцием или стронцием) ионом. С помощью рамановской спектроскопии зафиксировано искажение MoO_4 полиэдров в следствии допирваония. Методом импедансной спектроскопии аттестованы электропроводящие свойства полученных сложных оксидов. Изучены оптические свойства твердых растворов. Выявлено снижение ширины запрещенной зоны с увеличением концентрации лантана.

Показано, что электропроводящие характеристики $(\text{Ca/Sr})_{1-3x}\text{La}_{2x}\text{MoO}_4$ снижаются вследствие уменьшения подвижности ионов кислорода из-за внедрения в структуру ионов лантана.

Работа выполнена в рамках госзадания ИГГ УрО РАН АААА-А19-1190710900011-6. Рамановские спектры были получены в ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН, модернизация и развитие которого осуществляется при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, соглашение 075-15-2021-680.

СИНТЕЗ, ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y=0.2, 0.3, 0.4$)*Суханов К.С., Гилев А.Р., Киселев Е.А., Черепанов В.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Твердые растворы на основе никелата лантана $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ со структурой типа K_2NiF_4 рассматриваются как перспективные катодные материалы для твердооксидных топливных элементов. Целью данной работы являлось получение сложных оксидов $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ (LCNF) ($y=0.2, 0.3, 0.4$), исследование их кристаллической структуры, электропроводности и электрохимических свойств.

Сложные оксиды были синтезированы по цитратно-нитратной технологии. Фазовый состав и кристаллическая структура были исследованы методом рентгенофазового анализа (РФА). Общую электропроводность измеряли четырехконтактным методом на постоянном токе в диапазоне 25-1000 °С на воздухе. Для изготовления симметричных ячеек порошки LCNF наносили с обеих сторон электролита $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC) с последующим припеканием при 1000-1100 °С в течение 1-4 ч на воздухе. Спектры импеданса для симметричных ячеек LCNF/SDC были получены двух-контактным методом в интервале частот от 300 кГц до 1 мГц с амплитудой сигнала 20 мВ в интервале температур 600-800 °С на воздухе. Полученные годографы импеданса исследованных симметричных ячеек были использованы для расчета функций распределения времен релаксации (DRT).

Результаты РФА показали, что исследуемые сложные оксиды были получены однофазными и имели тетрагональную структуру типа K_2NiF_4 . Температурные зависимости общей электропроводности свидетельствуют о полупроводниковом типе проводимости в исследуемых образцах. Электропроводность образцов уменьшается при увеличении содержания железа с 60 См/см ($y=0.2$) до 30 См/см ($y=0.4$) при 800 °С. Анализ спектров импеданса симметричных ячеек методом DRT, указывает на присутствие 4 вкладов. Анализ значений емкостей и энергий активаций, полученных в результате обработки спектров, свидетельствует о том, что наблюдаемые вклады могут быть отнесены к следующим процессам: перенос заряда через межфазные границы электрод/электролит (R_2) и электрод/коллектор тока (R_3); перенос заряда – ионная диффузия в электродном материале (R_4); поверхностный кислородный обмен на границе электрод/газовая фаза (R_5). Основной вклад в поляризационное сопротивление при $T < 700$ °С вносят средне- и низкочастотные процессы (R_4 и R_5), тогда как при более высоких температурах возрастает роль R_2 и R_3 , то есть переноса заряда через межфазные границы. Поляризационное сопротивление LCNF слабо зависит от содержания железа и составляет 1.6 $\Omega \text{ см}^2$ при 800 °С для $y=0.4$.

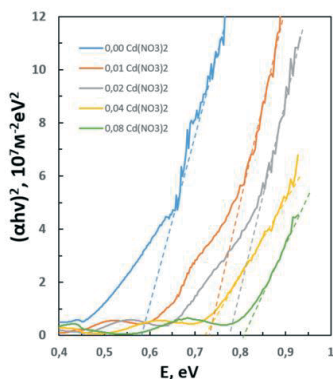
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение №075-15-2019-1924).

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НИТРАТА КАДМИЯ НА ШИРИНУ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПЛЕНОК CdPbS*Толстых А.А., Rogozin В.И., Марков В.Ф.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Приборы сенсорики, лазерных и оптических технологий, а также солнечной энергетики требуют разработки специфических материалов. Твердые растворы замещения (ТРЗ) $Cd_xPb_{1-x}S$ представляют потенциальный интерес за счет возможности варьирования их полупроводниковых свойств при изменении состава от узкозонного сульфида свинца до широкозонного сульфида кадмия.

Ширина запрещенной зоны, является одним из параметров определяющих выбор материала для конструирования фотопреобразователей. Из литературных данных известно, что содержание кадмия в структуре ТРЗ $Cd_xPb_{1-x}S$ влияет на этот параметр. Однако в литературе недостаточно исследований, касающихся влияния анионных компонентов прекурсоров на характер изменения ширины запрещенной в описываемых материалах. Таким образом часть работы и приведенные здесь данные описывают влияние концентрации нитрата кадмия $Cd(NO_3)_2$ в реакционной смеси на величину энергетического барьера пленок $Cd_xPb_{1-x}S$, предназначенных для дальнейшей разработки фотопреобразователей.

Тонкие пленки получали методом гидрохимического осаждения. Образцы получали на стекле из реакционной смеси, содержащей фиксированные концентрации $Pb(CH_3COO)_2$, $Na_3C_6H_5O_7$, NH_4OH и N_2H_4CS , выступающей в роли халькогенизатора (поставщика ионов серы). Синтез пленок осуществляли на обезжиренные подложки в жидкостном термостате в течение 90 мин. при $80\text{ }^\circ\text{C}$. Для определения оптической ширины запрещенной зоны E_g были получены спектры поглощения образцов в ИК-диапазоне (см. рисунок). E_g составило 0.59, 0.75, 0.79, 0.74, 0,81 эВ для образцов с содержанием 0.00М, 0.01М, 0.02М, 0.04М, 0.08М $Cd(NO_3)_2$ в реакционной смеси соответственно.



Спектры поглощения в координатах $\langle(\alpha E)^2 - E\rangle$ для пленок $Cd_xPb_{1-x}S$, полученных гидрохимическим методом с концентрацией $Cd(NO_3)_2$ 0.00–0.08М

**ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ ОБЩЕГО СОСТАВА***Трушников А.А., Головачев И.Б., Волкова Н.Е.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Исследование перовскитоподобных фаз состава $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_{3-\delta}$ (где А – лантаноид, частично замещенный щелочноземельным металлом А', а В и В' – атомы 3d-металла) является одной из наиболее перспективных задач современной химии. Данные сложные оксиды могут использоваться в качестве кислородных мембран, электродов топливных элементов и т.д. Поэтому, целью данной работы является исследование кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и электротранспортных свойств перовскитоподобных оксидов общего состава $\text{Sm}_{0,1}\text{Ba}_{0,9}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1-0.9$ при $\Delta x=0.2$) в зависимости от температуры на воздухе.

Образцы общего состава $\text{Sm}_{0,1}\text{Ba}_{0,9}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1-0.9$) были синтезированы по глицерин-нитратной технологии. Отжиг образцов проводился при температуре 1100 °С на воздухе в течение 120 час. с промежуточными перетираниями в присутствии этилового спирта с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что кобальт замещенные твердые растворы являются однофазными в интервале $x=0.1-0.5$. Кристаллическая структура всех однофазных оксидов была описана в рамках кубической элементарной ячейки (пр. гр. $Pm\bar{3}m$).

Значение абсолютной кислородной нестехиометрии в оксидах $\text{Sm}_{0,1}\text{Ba}_{0,9}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0-0.5$) определяли термогравиметрически. Показано, что обмен кислородом с газовой фазой начинается при температуре 300–350 °С. Увеличение содержания кобальта приводит уменьшению содержания кислорода.

Для образца $\text{Sm}_{0,1}\text{Ba}_{0,9}\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ была получена зависимость относительного линейного расширения от температуры, рассчитан коэффициент термического расширения.

Зависимости общей электропроводности от температуры и парциального давления кислорода были получены 4-контактным методом для $\text{Sm}_{0,1}\text{Ba}_{0,9}\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$. Температурная зависимость проводимости, полученная на воздухе, имеет экстремальный характер, с максимумом при температуре 400 °С. Уменьшение парциального давления кислорода при фиксированной температуре приводит к снижению электропроводности, вследствие увеличения концентрации вакансий кислорода, что, в свою очередь, приводит к уменьшению концентрации основных носителей заряда – электронных дырок, локализованных на атоме 3d-металла.

СИНТЕЗ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ МАГНИЯ И АЛЮМИНИЯ

Фадеев В.В., Тронов А.П., Толчев А.В.

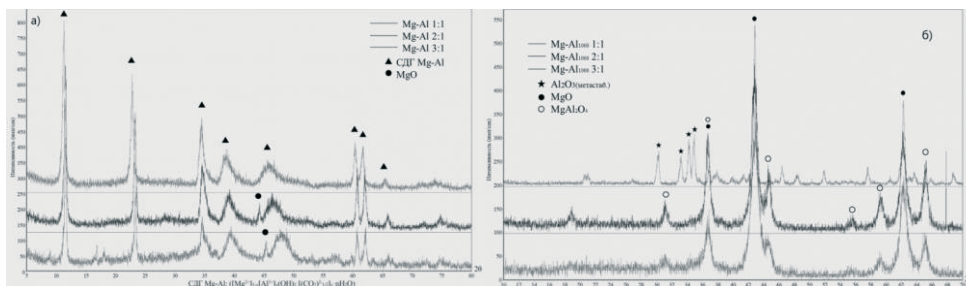
Челябинский государственный университет
454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129

Смешанные оксидные системы на основе магния и алюминия обладают большой площадью поверхности, слоистой структурой, возможностью к регенерации и легкой очистки после эксплуатации. Совокупность этих свойств позволяет максимально эффективно использовать их в катализе.

Целью работы являлось отработка синтеза смешанных оксидов магния и алюминия из прекурсоров СДГ Mg-Al, полученных осаждением при разных мольных соотношениях растворов их солей.

Синтез осуществляли осаждением раствора карбоната натрия (1,5M) водным раствором нитратов магния и алюминия при мольных соотношениях солей $Mg^{2+}/Al^{3+}=1:1, 2:1, 3:1$ при постоянном pH 10 и 70 °C в течение 4 часов. Полученные суспензии отфильтровывали и промывали дистиллированной водой до нейтральной среды фильтрата. Сушку проводили в среде воздуха при комнатной температуре в течение двух суток. Высушенные образцы СДГ затем подвергали прокаливанию при 500 и 1000 °C. Полученные соединения и их прекурсоры были изучены методами рентгенографии, ИК-спектроскопии, электронно-растровой микроскопии.

На фрагментах рентгенограмм образцов, полученных осаждением из солей с мольным соотношением $Mg^{2+}/Al^{3+} 1:1, 2:1, 3:1$ (рисунок, а) наблюдаются наборы дифракционных максимумов, которые соответствуют фазам СДГ Mg-Al и MgO. После прокаливании этих образцов при 1000 °C наблюдались максимумы, соответствующие фазам оксидов магния и алюминия, а также шпинели типа $MgAl_2O_4$ (рисунок, б).



Фрагменты рентгенограмм (а) образцов, полученных осаждением из солей с мольным соотношением Mg-Al 1:1, 2:1, 3:1; (б) образцов, полученных осаждением из солей с мольным соотношением Mg-Al 1:1, 2:1, 3:1, прокаленных при 1000 °C

**ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ОКСИДА ВИСМУТА,
ЗАМЕЩЕННОГО РЗЭ***Федорова В.П., Каймиева О.С.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Благодаря полиморфизму оксид висмута обладает большим потенциалом для применения в различных областях от мембран электрохимических устройств (твердоокисные топливные элементы, датчики давления кислорода, газовые сенсоры) до фотокатализа. Стабилизировать ту или иную структуру оксида висмута (α , β , γ , δ) можно путем допирования различными подходящими элементами.

Поэтому целью настоящей работы является получение, определение структуры и физико-химических свойств оксида висмута, замещенного РЗЭ.

Для твердофазного синтеза $\text{Bi}_{1.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{La}$, Er , Eu) использованы следующие исходные соединения: Bi_2O_3 (ос.ч.), La_2O_3 (ос.ч.), Er_2O_3 (ос.ч.), Eu_2O_3 (ос.ч.). Данные оксиды, взятые в стехиометрических количествах, перетирали в агатовой ступке с добавлением этилового спирта в качестве гомогенизатора. Отжиг образцов проводили в интервале температур 873–1073 К с шагом 100 К и промежуточными перетираниями после каждой стадии синтеза. С помощью метода порошкового рентгенофазового анализа (дифрактометр DRON-3, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, монохроматор из пирографита на отраженном пучке) установили, что все полученные образцы являются двухфазными (см. таблицу).

Фазовый состав $\text{Bi}_{1.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{La}$, Er , Eu)

Номинальный состав образца	Фазовый состав
$\text{Bi}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_3$	Bi_2O_3 (моноклин., тетрагон.)
$\text{Bi}_{1.8}\text{Er}_{0.2}\text{O}_3$	Bi_2O_3 (кубич., тетрагон.)
$\text{Bi}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{O}_3$	Bi_2O_3 (кубич., кубич.)

Для определения электропроводности образцов порошки сложных оксидов прессовали в форме таблеток диаметром 10 мм и толщиной 2–3 мм с последующим спеканием при 1073 К. Для лучшего контакта с электродами торцевые поверхности брикетов покрывали слоем мелкодисперсной платины. Измерения сопротивления образцов проводили с помощью импедансной спектроскопии (импедансметр Z-3000, Elins) в двухконтактной ячейке с платиновыми электродами в режиме охлаждения с 1048 до 473 К. По результатам обработки полученных годографов импеданса строили температурные зависимости электропроводности в координатах Аррениуса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (задание АААА-А20-120061990010-7).

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ «Ho – Fe – Co – O» И «Ho – Sr – Fe – O»

Чекушина Я.В., Колесникова С.А., Захаров М.Д., Волкова Н.Е.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

На сегодняшний день исследование сложнооксидных материалов, обладающих перовскитоподобной структурой, является одной из перспективных задач современной науки, поскольку они обладают высокой электропроводностью и устойчивостью в окислительных средах при повышенных температурах. Приведенные выше свойства особенно важны для электродов ТОТЭ, где и находят свое применение ферриты и кобальтиты, относящиеся к системам «Ho – Fe – Co – O» и «Ho – Sr – Fe – O». В указанных системах могут быть получены соединения с разными свойствами за счет частичного замещения металлов в А и В подрешетках оксидов, что вызывает еще больший интерес к их изучению.

Целью данной работы является определение областей гомогенности, кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и свойств сложных оксидов, образующихся в системах «Ho – Fe – Co – O» и «Ho – Sr – Fe – O».

Синтез образцов проводили по глицерин-нитратной технологии при 1100 °С на воздухе с последующей закалкой или медленным охлаждением на комнатную температуру. Фазовый состав полученных оксидов определяли рентгенографически. Из данных РФА установлено, что в системе «Ho – Sr – Fe – O» образуется единственный ряд твердых растворов $Sr_{1-x}Ho_xFeO_{3-\delta}$ в интервале составов $0.1 \leq x \leq 0.2$. Кристаллическая структура однофазных образцов была описана в рамках кубической ячейки.

Кислородную нестехиометрию образца $Sr_{0.9}Ho_{0.1}FeO_{3-\delta}$ определяли методами йодометрического титрования и высокотемпературной термогравиметрии. Установлено, что содержание кислорода ($3-\delta$) в образце при комнатной температуре составляет 2.70. Индекс кислородного дефицита увеличивается с ростом температуры, обмен кислородом между образцом и газовой фазой начинается вблизи 400 °С. Электротранспортные свойства оксида изучали с помощью 4-х контактного метода в широком интервале температур на воздухе, максимальное значение общей электропроводности для образца достигается при температуре около 400 °С. Коэффициент термо-ЭДС положителен во всем исследуемом интервале температур, что свидетельствует о преимущественном дырочном типе проводимости.

По результатам РФА всех образцов диаграмма состояния системы Ho-Sr-Fe-O была разбита на 12 фазовых полей.

Для изучения фазовых равновесий в системе «Ho – Fe – Co – O» было синтезировано 23 образца с различным содержанием металлических компонентов. Было установлено, что область гомогенности твердых растворов $HoFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ существенно зависит от температуры синтеза.

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ДИОКСИДА ТИТАНА, ДОПИРОВАННОГО АТОМАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ – ЦЕРИЕМ, ЕВРОПИЕМ, САМАРИЕМ, ПРАЗЕОДИМОМ*Чувило Ю.Д., Федорова А.В.*Санкт-Петербургский государственный университет
199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9

В настоящее время диоксид титана привлекает большое внимание исследователей благодаря устойчивости, высокой каталитической способности и низкой стоимости. Диоксид титана способен образовывать три основные полиморфные модификации: анатаз, рутил и брукит, из которых наиболее хорошо изученной и интересной с практической точки зрения является модификация анатаза. Известно, что анатаз – метастабильная модификация, которая необратимо переходит в рутил при температуре от 400 °С до 1000 °С, что зачастую определяется методикой его получения.

В работе исследуется диоксида титана $Ti_{0,9}R_{0,1}O_2$, допированный атомами редкоземельных элементов ($R = Ce, Pr, Eu, Sm$) в концентрации 10 мол. %.

Синтез $Ti_{0,9}R_{0,1}O_2$ осуществлялся золь-гель методом. В изопропиловый спирт при постоянном перемешивании добавляли тетрахлорид титана. После нейтрализации образующейся соляной кислоты раствором аммиака, вводили необходимые количества соединений редкоземельных элементов (оксидов или хлоридов). Стакан с полученным веществом оставляли кристаллизоваться при температуре 50–60 °С в течение нескольких дней. Полученный мелкодисперсный осадок отделяли декантацией, промывали 3–4 раза водой и прокаливали в муфельной печи.

Установлено, что при термической обработке свежесозданного допированного диоксида титана образуется смесь кристаллических фаз – анатаза и рутила. Модификация анатаза получается в результате медленной кристаллизации TiO_2 из раствора и при прокаливании при температуре 300 °С в течение 6 часов. В этих условиях были получен чистый TiO_2 и $Ti_{0,9}R_{0,1}O_2$.

Исследования фазового состава показали, что введение различных атомов редкоземельных элементов влияет на фазовый состав и параметры элементарной ячейки. При допировании диоксида титана европием и празеодимом установлено образование структуры анатаза, тогда как введение атомов церия приводит к стабилизации структуры рутила. При допировании TiO_2 самарием наблюдается фазовое расслоение. Для однофазных образцов с помощью метода полнопрофильного анализа Ритвельда рассчитаны параметры элементарных ячеек.

На изображениях поверхности исследуемых образцов, полученных методом сканирующей электронной микроскопии, наблюдаются наноразмерные частицы разной формы.

Идентификация и исследование полученных образцов осуществлялись в научном парке Санкт-Петербургского государственного университета.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНОГО ПЕРЕХОДА В СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТАХ $\text{LnBaMn}_2\text{O}_{6-\delta} \leftrightarrow \text{Ln}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$)*Шаламова А.М.^(1,2), Самигуллина Р.Ф.⁽²⁾, Чукин А.В.⁽¹⁾, Сунцов А.Ю.^(1,2)*⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт химии твердого тела УрО РАН

620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

Нестехиометрические манганиты состава $\text{LnBaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$ (Ln = редкоземельный элемент) в последние десятилетия активно изучаются в качестве переносчиков и аккумуляторов кислорода, катализаторов окислительно-восстановительных реакций, электродов твердооксидных топливных элементов и т.д. Отличительной особенностью данных оксидов является наличие упорядоченной слоистой структуры, которая обеспечивает устойчивую анизотропию электротранспортных и магнитных свойств. Известно, что такое строение зависит от условий синтеза оксидов и является крайне чувствительным к вариации температуры и состава газовой фазы. Поскольку степень упорядочения в перовскитах напрямую влияет на количественные характеристики многих физико-химических свойств, в данной работе было проведено изучение особенностей структурного перехода порядок \leftrightarrow беспорядок.

Синтез манганитов был проведен в три стадии глицин-нитратным методом. Условия и механизм структурного перехода изучали сочетанием методов термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (STA 449 F3 Jupiter, Netzsch), с контролем структурных характеристик материалов с помощью порошковой рентгеновской дифракции (XRD-7000, Shimadzu), в том числе *in situ* (Anton Paar НТК 1200 N, PANalytical XPert Pro) при повышенных температурах. Полнопрофильный анализ кристаллической структуры проводили методом Ритвельда с использованием программного пакета FullProf Suite.

Установлено, что катионное упорядочение в А-подрешетке в манганитах происходит только при высоких температурах в восстановительной среде. Восстановление манганитов, т.е. потеря массы в результате деинтеркаляции кислорода происходит ступенчато и сопровождается появлением условного плато, на политермических зависимостях, которое соответствует содержанию кислорода 2.6 – 2.7. Постепенное упорядочение А-подрешетки начинается при более глубоком восстановлении и уменьшении содержания кислорода ниже вышеуказанных значений. Тетрагональная фаза остается стабильной при отжиге до 800 °С на воздухе, однако, дальнейший нагрев до 1300 °С провоцирует активное разупорядочение манганитов с кристаллизацией кубической фазы. Кроме того, температуры всех описанных структурных преобразований зависят от редкоземельного элемента в А-подрешетке.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда в рамках проекта №19-79-10147.

**ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ НА ОСНОВЕ LaNbO_4
С ДВОЙНЫМ ЗАМЕЩЕНИЕМ**

Шархиева Л.Р.⁽¹⁾, Левина А.А.⁽¹⁾, Петрова С.А.⁽²⁾, Буянова Е.С.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт металлургии УрО РАН
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101

Твердофазные сложные оксиды обладают уникальным набором физико-химических свойств. Например, проявляя высокую ионную или смешанную ионно-электронную проводимость, они могут быть классифицированы за счет этого как перспективные материалы для использования в качестве электролитов мембран электрохимических сенсоров, газоразрядных мембран и конверторов, компонентов топливных элементов, каталитических материалов и т.д. Любопытными объектами исследования являются соединения, отвечающие общей формуле $\text{LnMO}_{4\pm\delta}$, где Ln = редкоземельный элемент (РЗЭ), М = металл (V, Nb, Ta). Замещение катионов в сложных оксидах типа $\text{LnMO}_{4\pm\delta}$ осуществляется с целью модифицирования проводящих свойств и может быть реализовано путем замещения элементов Ln и М. Целью данной работы является получение твердых растворов на основе LaNbO_4 обладающих высокими электропроводящими свойствами, а именно, замещенных ниобатов лантана состава $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Nb}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-\delta}$ ($x=0-0.05$, $\Delta x=0.025$; $y=0-0.3$, $\Delta y=0.1$) и $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{4-\delta}$ ($x=0.1-0.2$, $0.8-0.9$).

Образцы были синтезированы по стандартной керамической технологии в несколько стадий с использованием стехиометрических количеств CaCO_3 , La_2O_3 , Nb_2O_5 , V_2O_5 и MoO_3 . Образцы в виде брикетов подвергали отжигу при температурах 650–1000 °С. Фазовый состав контролировали методом РФА.

Во всей исследованной области концентраций образуются твердые растворы на основе ниобата лантана LaNbO_4 , кристаллизующиеся в моноклинной модификации (пр. гр. $I2/a$), либо тетрагональной модификации (пр. гр. $I41/a$). В области замещения ванадием $x=0-0.05$, $y=0.2-0.3$ образуется моноклинная фаза LaVO_4 (пр. гр. $P21/n$). Для образцов с замещением молибдена $x=0.1-0.2$, $0.8-0.9$ наблюдается образование тетрагональной структуры La_2MoO_6 (пр. гр. $I41/acd$), а также $\text{Ca}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{Nb}_{1.99}\text{O}_6$ (пр. гр. $Pcan$) орторомбической модификации.

Рассчитаны параметры элементарной ячейки всех соединений серии $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Nb}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-\delta}$ и $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{4-\delta}$. Наблюдается линейный характер зависимости от состава. Оценен размер частиц полученных порошков и КТР полученных спеченных материалов. Общая электропроводность сложных оксидов на основе ниобата лантана исследована методом импедансной спектроскопии в интервале температур 673–1373 К в режиме охлаждения. По данным импедансной спектроскопии построены температурные и концентрационные зависимости общей проводимости образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 20-73-10048.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ В СИСТЕМЕ « $Gd_2O_3 - BaO - Fe_2O_3$ »

Шулаева Е.В., Волкова Н.Е., Гаврилова Л.Я.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Сложные оксиды со структурами перовскита и его производных, образующиеся в системах « $1/2Ln_2O_3 - BaO - 1/2Fe_2O_3$ », вызывают интерес благодаря высоким значениям смешанной электронной и кислород-ионной проводимости, умеренным значениям коэффициента теплового расширения и стабильности в окислительной атмосфере. Такой набор свойств позволяет использовать эти материалы в качестве катодов высокотемпературных твердооксидных топливных элементов, кислородопроницаемых мембран, химических сенсоров и катализаторов и др. Многие важнейшие физико-химические свойства оксидов зависят не только от природы и соотношения катионов, образующих данный оксид, но и от содержания кислорода, которое может существенно изменяться при варьировании температуры и давления кислорода. Настоящая работа посвящена изучению кристаллической структуры и кислородной нестехиометрии твердых растворов, образующихся в квазитройной системе « $Gd - Ba - Fe - O$ ».

Для определения областей гомогенности и структуры твердых растворов, образующихся в системе « $1/2Gd_2O_3 - BaO - 1/2Fe_2O_3$ », были синтезированы образцы общего состава $Gd_xBa_{1-x}FeO_{3-\delta}$ и $Gd_yBaFe_{1-y}O_{3-\delta}$ по глицерин-нитратному методу. В качестве исходных компонентов для синтеза использовали Gd_2O_3 , $BaCO_3$, $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$. Полученный порошок, отжигали при 1100 °С с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта; общее время синтеза составило 120 часов. Фазовый состав синтезированных образцов контролировали методом рентгенофазового анализа с помощью дифрактометра Equinox-3000.

Согласно данным рентгенофазового анализа установлено, что в указанной системе образуется 4 однофазных образца: при $x = 0.1$ и 0.365 ; $y = 0.15$ и 0.333 . Кристаллическая структура образцов с $x = 0.1$, 0.375 и $y = 0.15$ была описана в рамках кубической элементарной ячейки (пр. гр. $Pm\bar{3}m$), а образца $y = 0.333$ – в рамках моноклинной ячейки (пр. гр. $P2_1/c$).

Кислородная нестехиометрия всех однофазных образцов была изучена методами высокотемпературной термогравиметрии и йодометрического титрования. Показано, что образцы с $x = 0.1$ и $y = 0.15$ начинают обмениваться кислородом с атмосферой при температуре выше 350 °С. Степень обмена кислородом образца $Gd_{0,365}Ba_{0,635}FeO_{3-\delta}$ с газовой фазой, существенно ниже, чем для образцов с $x = 0.1$ и $y = 0.15$.

Термическое расширение, общая электропроводность и коэффициент термо-ЭДС всех образцов были изучены на воздухе в зависимости от температуры.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
НЕВОДНОЙ СУСПЕНЗИИ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ***Русакова Д.С., Калинина Е.Г.*

Институт электрофизики УрО РАН

620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 106

Керамические покрытия на основе оксида алюминия обладают высокой прочностью и химической стойкостью, что обуславливает их применение в различных отраслях промышленности. Актуально применение оксида алюминия в качестве добавки при создании композитных ион-проводящих твердых электролитов на основе допированного диоксида церия. В настоящей работе проведено исследование электрокинетических свойств индивидуальных суспензий оксида алюминия для последующего перехода к изучению композитных суспензий. Цель работы состояла в определении зависимости дзета-потенциала неводных суспензий нанопорошка Al_2O_3 от их концентрации, а также в выявлении морфологических особенностей электрофоретически осажденных (ЭФО) покрытий.

Нанопорошок на основе Al_2O_3 ($S_{БЭТ} = 40 \text{ м}^2/\text{г}$, TriStar 3000, Micromeritics, США) был получен методом электрического взрыва проволоки (ЭВП), изготовленной из сплава Al с 1.3 вес.% Mg. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии (JEM 2100, JEOL, Япония) наночастицы имели сферическую форму со средним диаметром 22 нм. По данным РФА (D8 DISCOVER, Bruker AXS, Германия) порошок содержал 4 кристаллические фазы: 31 вес. % $\gamma-Al_2O_3$, 69 вес. % $\delta-Al_2O_3$, 0.4 вес. % $\alpha-Al_2O_3$ и 0.3 вес. % Al. Суспензии с концентрацией 25–250 г/л готовили в среде изопропилового спирта с ультразвуковой обработкой (УЗО) в течение 5–125 мин (УЗВ-13/150-ТН, Рэлтек, Россия). Измерение ζ -потенциала в суспензиях Al_2O_3 проводили электроакустическим методом (анализатор DT-300, Dispersion Technology, США). Показано уменьшение ζ -потенциала с увеличением концентрации наночастиц Al_2O_3 . Суспензии с концентрацией 25–150 г/л характеризовались высокими значениями ζ -потенциала (+44...+30 мВ), что благоприятно для проведения ЭФО. Определено влияние времени УЗО на значение ζ -потенциала в суспензии (100 г/л): при увеличении времени УЗО с 5 до 25 мин ζ -потенциал увеличивался с +32 до +42 мВ, дальнейшее увеличение времени УЗО до 125 мин не приводило к изменению ζ -потенциала. При проведении ЭФО обнаружено возникновение пузырьков в покрытии Al_2O_3 . Установлено, что центрифугирование и уменьшение концентрации суспензии приводит к снижению количества пузырьков в покрытии. Показано, что образование пузырьков в ЭФО покрытиях из неводной суспензии может быть связано с электрохимическими реакциями на электродах и наличием металлического Al (0.3 вес.%) в составе ЭВП нанопорошка, который может реагировать со следовым количеством воды в составе дисперсионной среды суспензии.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00066, <https://rscf.ru/project/22-23-00066>.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ХИМИЧЕСКОЙ ДИФФУЗИИ
И КОНСТАНТЫ ПОВЕРХНОСТНОГО ОБМЕНА КИСЛОРОДА****В $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0; 0.2$) МЕТОДОМ ESR***Закирьянов П.О., Иванов И.Л., Серeda В.В.,**Малышкин Д.А., Цветков Д.С., Зувев А.Ю.*

Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Смешанные ионно-электронные оксидные проводники со структурой двойного перовскита являются перспективными материалами для широкого спектра высокотемпературных задач. Важной характеристикой таких материалов является коэффициент химической диффузии и константа поверхностного обмена.

Данная работа посвящена определению коэффициента химической диффузии и константы поверхностного обмена кислорода для сложного оксида $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0; 0.2$) методом релаксации общей электропроводности.

Соединения заданного состава были получены методом пиролиза полимерно-солевых композиций. Брусочки для измерения общей электропроводности изготовили спеканием спрессованных поликристаллических образцов. Измерения общей электропроводности проводили четырехконтактным методом на постоянном токе в ячейке с контролируемым составом атмосферы. Общее управление ячейкой осуществлялось с помощью контроллера Zirconia-318. Смену парциального давления кислорода обеспечивали с помощью 4-х канального смесителя газов на основе регулятора расхода газа РРГ-12 (Элтотприбор, РФ), компрессора сухого воздуха КСВ-6/500 и генератора чистого азота ГЧА-21Д. Измерения проводили в температурном интервале от 600 до 1000 °С и парциальном давлении кислорода ($\lg(p\text{O}_2, \text{атм.})$) от -0.66 до -3.5 .

Коэффициент химической диффузии и константы поверхностного обмена кислорода определяли фитингом экспериментальных данных по общей электропроводности с использованием модельных представлений о диффузии кислорода в двумерном образце.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, соглашение № 075-03-2021-051/5.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ
И КИСЛОРОДНОЙ НЕСТЕХИОМЕТРИИ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ
ОКСИДОВ ОБЩЕГО СОСТАВА $\text{Sm}_{0.5-x}\text{Ba}_{0.5+x}\text{Fe}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$**

Килина А.А., Головачев И.Б., Волкова Н.Е.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Исследование перовскитоподобных фаз состава $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_{3-\delta}$ (где А – лантаноид, частично замещенный щелочноземельным металлом А', а В и В' – атомы 3d-металла) является одной из наиболее перспективных задач современной химии. Данные сложные оксиды могут быть использованы в качестве кислородных мембран, электродов топливных элементов и т.д. Поэтому, целью данной работы является исследование кристаллической структуры и кислородной нестехиометрии перовскитоподобных оксидов общего состава $\text{Sm}_{0.5-x}\text{Ba}_{0.5+x}\text{Fe}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.17, 0.2, 0.3, 0.4$; $y = 0.1, 0.5, 0.9, 1$) в зависимости от температуры на воздухе.

Образцы $\text{Sm}_{0.5-x}\text{Ba}_{0.5+x}\text{Fe}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$ были синтезированы по глицерин-нитратной технологии. Отжиг проводился при температуре 900–1100 °С на воздухе в течение 120 часов с промежуточными перетирами и с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что образцы, отвечающие составам $\text{Sm}_{0.5-x}\text{Ba}_{0.5+x}\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1, 0.9, 1$; $y=0, 0.1$) являются однофазными, при этом, для твердых растворов $\text{Sm}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{Fe}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Sm}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CuO}_{3-\delta}$ дифрактограммы были проиндексированы в рамках тетрагональной сингонии (пр.гр. P4/mmm), в то время как образец $\text{Sm}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{Fe}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ был описан в рамках кубической элементарной ячейки (пр.гр. Pm-3m). Для $\text{Sm}_{0.5-x}\text{Ba}_{0.5+x}\text{CuO}_{3-\delta}$ ($x=0.1, 0.17, 0.2, 0.3, 0.4$) в качестве основной примесной фазы присутствовал оксид самария Sm_2O_3 .

Содержание кислорода в однофазных образцах определяли методом йодометрического титрования. Относительная кислородная нестехиометрия была определена методом высокотемпературной термогравиметрии. Показано, что содержание кислорода в указанных оксидах слабо зависит от температуры.

**СЕКЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

ПРОТОННЫЙ ТРАНСПОРТ В ИТТРИЙ-ДОПИРОВАННЫХ БЛОЧНО-СЛОЕВЫХ СЛОЖНЫХ ОКСИДАХ НА ОСНОВЕ $BaLaInO_4$ *Абакумова Е.В.⁽¹⁾, Галишева А.О.^(1,2), Тарасова Н.А.^(1,2), Анимца И.Е.^(1,2)*⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

На сегодняшний день остается актуальной концепция экологически чистой водородной энергетики в связи с глобальным потеплением, а также загрязнением воздуха в мире. Во главе этой концепции лежит идея по созданию и введению в эксплуатацию твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ).

Использование протонных электролитов с более низкой рабочей температурой порядка 400 – 700 °С по сравнению с кислородно-ионными электролитами и низкой энергией активации протонного переноса (~0.5 эВ) может быть экономически выгодно, так как снижается себестоимость производства ТОТЭ. С точки зрения ионного транспорта из известных структур наиболее подробно описаны сложные оксиды, обладающие структурой перовскита ABO_3 или перовскитоподобной структурой. Одной из таких производных структур является блочно-слоевая структура или структура Раддлсдена-Поппера с общей формулой $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, где n число слоев октаэдров. Так, ранее в соединениях с блочно-слоевой структурой на основе $BaNdInO_4$ была обнаружена возможность кислородно-ионного переноса. Позднее была показана возможность протонного переноса на примере донорно- и акцепторно-допированных соединений на основе $BaLaInO_4$.

В настоящей работе получены составы сложных оксидов $BaLaIn_{1-x}Y_xO_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) путем изовалентного допирования, исследована их структура, их проводящие характеристики по ионам кислорода O^{2-} и протонам H^+ . Установлено, что замещение индия на иттрий в In-подрешетке для соединения $BaLaInO_4$ увеличивает кислородно-ионную и протонную проводимости. В условиях влажного воздуха при температурах ниже 400 °С как недопированный, так и допированные образцы являются протонными проводниками с долей протонного переноса ~90 – 95 %.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА ПЛАТИНЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Амшеев Д.Ю., Распутина Е.В., Куклина П.О., Кашиевский А.В., Сафронов А.Ю.

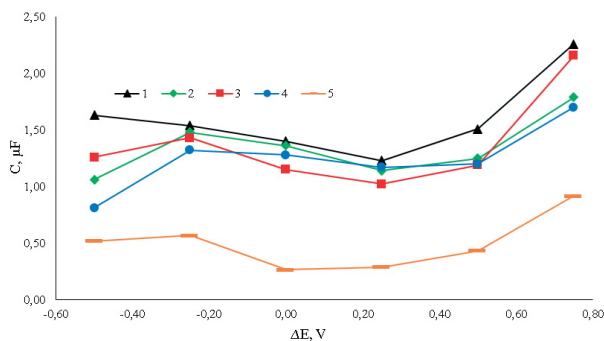
Иркутский государственный университет
664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, д. 1

На данный момент платина широко применяется в различных областях медицины благодаря ее биосовместимости и высокой устойчивости. Однако одним из самых значительных мешающих факторов при использовании платиновых имплантатов *in vivo* является адсорбция и последующее электроокисление различных химических веществ, в частности, аминокислот.

Методами исследования являлись циклическая вольтамперометрия и спектроскопия электрохимического импеданса. В качестве рабочего электрода использовался платиновый электрод, электродом сравнения являлся хлорсеребряный Ag/AgCl/NaCl (3М), а вспомогательным – платиновая проволочная сетка.

Результаты циклической вольтамперометрии показали, что исследуемые дикарбоновые кислоты адсорбируются на поверхности платинового электрода, достигая максимальных значений степени заполнения поверхности Θ равных 0,5–0,6 от монослойного покрытия и без каких-либо заметных корреляций.

Перед проведением импедансных исследований поверхность платинового электрода поляризовалась в диапазоне от -0,5 до 0,75 В. Полученные данные позволили создать эквивалентную схему, моделирующую двойной электрический слой (ДЭС) (см. рисунок).



Диаграммы зависимости емкости двойного электрического слоя C (μF) от потенциала поляризации ΔE (V) платинового электрода в электроде в 100 мМ фосфатно-щелочном буферном растворе с $\text{pH} = 7,4$ (1); 100 мМ фосфатно-щелочном буферном растворе с добавлением 1 мМ глутаминовой кислоты (2); 1 мМ аспарагиновой кислоты (3); 1 мМ этилмалоновой кислоты (4); 1 мМ гидрохлорида цистеина (5)

Исследование выполнено в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности Минобрнауки России (FZZE-2020-0022).

**ЛИТИЙ- И МАГНИЙ-ДОПИРОВАННЫЙ ПИРОХЛОР $Gd_2Zr_2O_7$:
СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, ХИМИЧЕСКАЯ
УСТОЙЧИВОСТЬ В РАСПЛАВЕ $LiCl-Li_2O$**

*Анохина И.А.^(1,2), Анимица И.Е.^(1,2), Фролова В.Н.⁽²⁾, Бузина А.Ф.⁽²⁾,
Павленко О.Б.^(1,2), Карфидов Э.А.^(1,2), Никитина Е.В.^(1,2)*

⁽¹⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620990 г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Для ряда технологических операции, протекающих в расплаве $LiCl-Li_2O$, требуется поддержание определенной концентрации O^{2-} в рабочем расплаве. Подобный контроль можно осуществлять с помощью твердоэлектролитного сенсора с высокой чувствительностью к ионам кислорода и обладающего химической устойчивостью к оксидно-хлоридной среде Li -содержащего расплава.

Таким материалом может быть Li - и Mg -допированный $Gd_2Zr_2O_7$ со структурой пироксидов. Исследования показали, что $Gd_2Zr_2O_7$ подвержен химическому взаимодействию с компонентами расплава $LiCl-Li_2O$. Однако, наличие в структуре допантов Li^+ или Mg^{2+} может препятствовать деградации чувствительных элементов из $Gd_2Zr_2O_7$, путем повышения инертности материала по отношению к рабочему расплаву и снижения пористости керамики.

Твердые растворы $Gd_{2-x}Me_xZr_2O_{7-d}$ ($Me=Li^+, Mg^{2+}$) были получены твердофазным синтезом и модифицированным методом Печини по глицерин-нитратной технологии. Для каждого твердого раствора были подобраны оптимальные температуры синтеза и спекания керамики. Методом ядерных реакций и атомно-эмиссионной спектроскопии контролировался катионный состав твердых растворов. Методами рентгеноструктурного анализа и импедансной спектроскопии была изучена структура и изучены электрические свойства материалов, соответственно.

Все изученные образцы имеют структуру пироксидов с разной степенью порядка катионной подрешетки. Параметр решетки монотонно изменяется в системе $Gd_{2-x}Li_xZr_2O_{7-d}$ и немонотонно - в $Gd_{2-x}Mg_xZr_2O_{7-d}$. Установлена область гомогенности для всех твердых растворов.

Изучалась химическая устойчивость керамики по отношению к расплаву $LiCl-Li_2O$ с разной концентрацией оксида лития от 0.2 до 4 мас. % при температуре 650 °С в течении 52 часов. Показано, что при содержании оксида лития в расплаве до 2.5 мас. % твердые растворы сохраняют высокую химическую устойчивость.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-43-660033 p_a.

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИКЕЛИТОВ ПРАЗЕОДИМА,
СО-ДОПИРОВАННЫХ КОБАЛЬТОМ И ЛАНТАНОМ***Баратов С.А.⁽¹⁾, Гарутин А.П.^(1,2), Медведев Д.А.^(1,2)*⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Твердооксидные топливные элементы на основе протонпроводящих электролитов (ТОТЭ-Н⁺) являются перспективными электрохимическими устройствами для водородной энергетики благодаря относительно низким рабочим температурам (500–700 °С). Это позволяет повысить срок службы конструкционных материалов и замедлить деградацию электрохимических ячеек. Однако при пониженных рабочих температурах кинетика окислительно-восстановительных реакций электродов на основе Pr₂NiO_{4+δ} замедлена. Допирование кобальтом позволяет улучшить электрохимическую активность электродов, однако это приводит к увеличению термических коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) материалов. Частичное замещение празеодима лантаном может компенсировать увеличение ТКЛР без негативных эффектов на остальные функциональные свойства. Целью данной работы является оптимизация свойств La-допированных электродных материалов на основе никелита празеодима.

Однофазные образцы состава Pr_{2-x}La_xNi_{0.9}Co_{0.1}O_{4+δ} (где $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$) получены путем плавления расчетного количества кристаллогидратов Pr(NO₃)₃, La(NO₃)₃, Ni(NO₃)₂, Co(NO₃)₃ при температуре 80 °С и последующим двухстадийным отжигом при температуре 1150 °С. Для полученных материалов изучены их кристаллическая структура (РФА), проводимость (четырёхзондовый метод измерения проводимости), кислородная сверхстехиометрия (термогравиметрия), термическое расширение (дилатометрия) и электрохимические свойства (ЭИС на симметричных ячейках).

Все полученные материалы однофазны и обладают орторомбической структурой с пространственной группой *Fmmm*. По мере замещения празеодима лантаном наблюдается улучшение проводимости материалов, которая достигает ~62 См см⁻¹ для образца $x = 0.25$ при температуре 620 °С. Обнаружена тенденция уменьшения абсолютного содержания кислорода, а также снижения ТКЛР с увеличением концентрации допанта. При этом наблюдается увеличение поляризационного сопротивления сформированных электродов. Так, для образца $x = 0$ поляризационное сопротивление при 650 °С составляет 0.4 Ом·см², а для образца $x = 0.5$ в аналогичных условиях – 1.3 Ом·см². Таким образом, оптимальным соотношением между термомеханическими свойствами и поляризационным сопротивлением обладают материалы с промежуточной концентрацией лантана, $x = 0.25-0.5$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 21-73-10004).

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ДИФФУЗИОННЫХ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ В НЕЙТРАЛЬНЫХ ХЛОРИДСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ*Батманова Т.В., Бирюков А.И.*Челябинский государственный университет
454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129

Цинкование является одним из самых распространенных способов защиты металлов от коррозии, поскольку данные покрытия обладают высокими физико-химическими характеристиками.

В данной работе исследовали коррозионную стойкость диффузионных цинковых покрытий, нанесенных на подложки из железа Армко. Перед началом испытаний поверхность покрытий шлифовали, промывали дистиллированной водой и обезжиривали изопропиловым спиртом. Коррозионной средой являлся водный раствор NaCl концентрацией 3 масс. %. Коррозионно-электрохимическое поведение покрытий характеризовалось потенциодинамическими поляризационными кривыми, стационарными потенциалами и спектрами импеданса, которые периодически снимали при выдержке образцов в коррозионной среде (1, 3, 7, 14, 28 суток) в прижимной ячейке для плоских электродов. Измерения проводили относительно хлоридсеребряного электрода сравнения и пересчитывали на стандартный водородный электрод. В качестве вспомогательного электрода служил графитовый. По окончании выдержки в коррозионной среде (28 дней) образец вынимали из ячейки, промывали большим количеством дистиллированной воды, счищали продукты коррозии, которые далее анализировали методами рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии.

Стационарный потенциал железоцинкового покрытия облагораживается с течением времени, что связано с селективным растворением цинка из фазы покрытия и образованием слоя продуктов коррозии. Плотность тока коррозии покрытий увеличивается в течение нескольких дней, после чего идет на спад. Данный вид зависимости может быть связан с тем, что изначально происходит активное растворение поверхности и образование тонкой рыхлой пленки продуктов коррозии. Через несколько дней погружения формируется более плотная пленка продуктов, которая препятствует дальнейшему разрушению покрытия, вследствие чего происходит дальнейшее снижение плотности тока коррозии.

Вид спектров импеданса и анализ эквивалентных схем позволяет предположить, что в течение выдержки в коррозионной среде происходит смена режима протекания реакции (с кинетического на смешанный). Результаты расчетов также подтверждают рост пленки продуктов коррозии, которая обладает плохой электрической проводимостью, что приводит к замедлению коррозионного процесса.

Согласно результатам ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа, основными продуктами коррозии диффузионных цинковых покрытий являются симонколлит $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ и гидроцинкит $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА НА ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Хименко Л.Л.⁽¹⁾, Исаев О.Ю.⁽²⁾, Бердников Р.А.⁽¹⁾, Минченко Л.А.⁽¹⁾, Ильин А.Н.⁽²⁾

⁽¹⁾ Пермский национальный исследовательский политехнический университет

614990, г. Пермь, Комсомольский пр., д. 29

⁽²⁾ ООО «СИЛУР»

614014, г. Пермь, ул. 1905 года, д. 35, к. 24

Поиск дешевых и эффективных, экологически чистых сорбентов для сбора нефтепродуктов с поверхности воды по-прежнему остается актуальной задачей. На сегодняшний день предложены сорбенты на основе лигнина, древесной коры, гречневой и рисовой шелухи, наполненных смол, алюмосиликатов, торфов и т.д. Терморасширенный графит (ТРГ) - экологичный материал с высокой нефтеемкостью, его характеристики могут быть улучшены варьированием способов получения.

Образцы ТРГ получали, воздействуя на интеркалированный графит тепловым ударом, создаваемым нагревательной смесью. Проведены исследования влияния состава нагревательных смесей на основе металла и фторопласта и способа их упаковки на некоторые физико-химические свойства полученных образцов. Также ряд образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что образцы, полученные при насыпной упаковке композиции на основе смеси «магний-фторопласт», имеют аморфную волокнистую структуру (рис. 1), насыпную плотность $5,7 \text{ г/см}^3$ и нефтеемкость 40–42 г/г; на основе смеси «алюминий-фторопласт» - «позвоночнообразную» структуру (рис. 2), насыпную плотность $4,7 \text{ г/см}^3$ и нефтеемкость 42–45 г/г. При этом, в случае упаковки композиции способом «трубка в трубке» значения нефтеемкости сравнительно выше. Добавка 5–16% фторида магния заметно снижает нефтеемкость образцов (на 15–50% в зависимости от образца), в структуре ТРГ присутствуют включения непрореагировавшего фторопласта, при этом волокнистая структура, характерная для образцов на основе магния, сохраняется (рис. 3). Ввод карбоната кальция (4–14%) незначительно снижает нефтеемкость образцов (9–16%). Таким образом, исследована структура образцов ТРГ, полученных разными нагревательными смесями, различной упаковкой и их нефтеемкость.

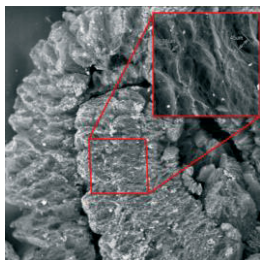


Рис. 1

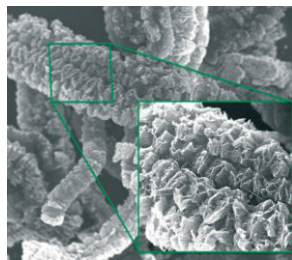


Рис. 2

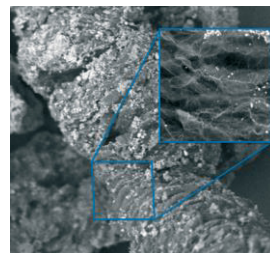


Рис. 3

**ВЛИЯНИЕ КЕРАМИЧЕСКОГО НАПОЛНИТЕЛЯ
НА СВОЙСТВА СТЕКЛОГЕРМЕТИКОВ
ДЛЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Вепрева А.И., Дубовцев Д.Ю., Крайнова Д.А., Саева Н.С., Кузьмин А.В.

Вятский государственный университет
610000, г. Киров, ул. Московская, д. 36

Надежная коммутация при соединении единичных элементов в батарее – одна из основных проблем, требующих решения при создании энергоустановок на основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). К герметикам для ТОТЭ предъявляется ряд требований, таких как стойкость в окислительной и восстановительной атмосферах, способность выдерживать высокие рабочие температуры (800–1000 °С), термическая и химическая совместимость с материалами ТОТЭ. Данным требованиям соответствуют высокотемпературные стекла и стеклокерамики, которые представлены на международном рынке, но не имеют коммерческих отечественных аналогов. Однако, стекла обладают невысокой механической прочностью, а стеклокерамики склонны к растрескиванию из-за изменения термических свойств в процессе эксплуатации.

Ранее нам удалось получить мало подверженное кристаллизации стекло $59.6\text{SiO}_2-11.0\text{Al}_2\text{O}_3-6.6\text{ZrO}_2-3.4\text{CaO}-15.4\text{Na}_2\text{O}-4\text{Y}_2\text{O}_3$ (мас. %) [1,2], которое при температуре 850°C остается преимущественно аморфным и размягчается. Это может привести к смещению конструктивных элементов блока ТОТЭ и нарушению герметичности соединения. Одним из путей решения этой проблемы является введение керамических наполнителей в стеклянную матрицу, что повышает вязкость композита при высоких температурах.

В данной работе в качестве наполнителей использовались порошки MgO , Al_2O_3 и MgAl_2O_4 . Были получены композиты с добавкой наполнителя 10 и 20 мас. %, которые исследовались методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и дилатометрии. Установлено, что введение выбранных наполнителей незначительно влияет на величину ТКЛР композитов относительно исходного стекла ($9,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$): например, для композита стекло + 20 мас. % MgAl_2O_4 величина ТКЛР составляет $9,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Также введение керамического наполнителя позволило увеличить вязкость герметика при температуре эксплуатации. Полученные композиты могут быть рекомендованы в качестве герметика для ТОТЭ.

1. *Krainova D.A. et al. Non-crystallising glass sealants for SOFC: Effect of Y_2O_3 addition // Ceram. Int. 2020. Vol. 46, Nr 4. P. 5193–5200.*

2. *Krainova D.A. et al. Long-term stability of SOFC glass sealant under oxidising and reducing atmospheres // Ceram. Int. 2021. Vol. 47, Nr 7. P. 8973–8979.*

СИНТЕЗ ГЕТЕРОСТРУКТУР g-C₃N₄/TiO₂ ПРИ РАЗЛИЧНОМ СООТНОШЕНИИ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ

Дорошева И.Б.^(1,2), Ремпель А.А.^(1,2)

⁽¹⁾ Институт металлургии УрО РАН

620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Одним из эффективных методов модификации диоксида титана (TiO₂) для повышения его фотокаталитических и фотосорбционных свойств является создание гетероструктуры g-C₃N₄/TiO₂. Известно, что параметры, используемые при синтезе, оказывают существенное влияние на конечные свойства продукта. В связи с этим, целью данной работы являлось исследование гетероструктуры g-C₃N₄/TiO₂, полученной при различном соотношении исходных компонентов.

Золь-гель методом получены наночастицы TiO₂ с использованием Ti(C₄H₉O)₄ (ОСЧ 7-5) в качестве прекурсора, C₂H₅OH (95%) и H₂O_{дист} в объемной пропорции 1:1:4. Путем полимеризации C₃H₆N₆ (Aldrich, 99%) выполнен синтез g-C₃N₄ на воздухе при 550 °С в течение 5 часов. Гетероструктура g-C₃N₄/TiO₂ синтезирована путем смешивания C₃H₆N₆, TiO₂ и H₂O_{дист} в пропорции 6:1:40, 8:1:40 и 10:1:40 по массе в стакане при воздействии ультразвуком с последующей полимеризацией по вышеуказанной технологии.

Морфология и химический состав наноструктур определены на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) при использовании энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭРС). Удельная площадь поверхности определена методом БЭТ с предварительной дегазацией при 150 °С. Ширина запрещенной зоны (E_g) рассчитывалась с использованием функции Кубелки – Мунка по спектрам диффузного отражения. Исследование морфологии и химического состава ЭРС на СЭМ показало образование наночастиц TiO₂ со средним размером 150 нм, агломератов g-C₃N₄ размером около 1 мкм и агломератов g-C₃N₄/TiO₂ состоящих из частиц размером 20-30 нм. Измерения удельной площади поверхности образцов демонстрируют следующие значения: $S_{\text{TiO}_2} = 300$, $S_{\text{g-C}_3\text{N}_4} = 10$, $S_{\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2=6/1} = 60$, $S_{\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2=8/1} = 45$ и $S_{\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2=10/1} = 40$ м²/г. Ширина запрещенной зоны $E_{g(\text{TiO}_2)} = 3.32$, $E_{g(\text{g-C}_3\text{N}_4)} = 2.65$, $E_{g(\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2=6/1)} = 2.3 \div 3.1$, $E_{g(\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2=8/1)} = 2.47$ и $E_{g(\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2=10/1)} = 2.55$ эВ.

Таким образом, оптимальным соотношением исходных компонентов для синтеза гетероструктуры g-C₃N₄/TiO₂ является 6:1, поскольку позволяет получить материал с наиболее высокой удельной площадью поверхности и поглощением света видимого диапазона от коротковолновой границы до 540 нм, что является важными параметрами для создания эффективных фотосорбента и фотокатализатора.

Авторы выражают благодарность Мартемьянову Н.А. (НОЦ НАНОТЕХ УрФУ) за помощь в исследовании наноструктур на СЭМ.

**ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ Al_2O_3/Y_2O_3
НА СВОЙСТВА СТЕКЛОГЕРМЕТИКОВ
ДЛЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ**

*Дубовцев Д.Ю.⁽¹⁾, Вепрева А.И.⁽¹⁾, Саева Н.С.^(1,2),
Крайнова Д.А.^(1,2), Кузьмин А.В.^(1,2)*

⁽¹⁾ Вятский государственный университет
610000, г. Киров, ул. Московская, д. 36

⁽²⁾ Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) представляют собой высокоэффективные устройства для преобразования химической энергии топлива в электрическую. Одной из проблем при разработке ТОТЭ является создание герметиков, которые предотвращают смешивание газов и топлива в процессе работы ТОТЭ. Стекло и стеклокерамика являются перспективными герметизирующими материалами, благодаря возможности разработать состав с подходящими свойствами (термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР), химическая устойчивость в различных атмосферах). Одним из недостатков стеклогерметиков является их неконтролируемая кристаллизация в процессе работы и протекание химических реакций на границе с соединяемыми материалами.

Стекло состава $59,6SiO_2-11,0Al_2O_3-6,6ZrO_2-3,4CaO-15,4Na_2O$ (мас. %) является перспективным герметиком для коммутации единичных элементов ТОТЭ [1]. Однако в процессе его работы наблюдается незначительная объемная кристаллизация, которая может привести к изменению ТКЛР и нарушению герметичности ячейки. Известно, что добавка Y_2O_3 способна подавить кристаллизацию и стабилизировать значение ТКЛР без значительного влияния на другие свойства стекла. Поэтому в данной работе исследовано влияние соотношения Al_2O_3/Y_2O_3 на кристаллизацию и химическую устойчивость стекла с материалами ТОТЭ.

В ходе работы были получены стеклогерметики с различным соотношением Al_2O_3/Y_2O_3 . Процессы кристаллизации в стеклах изучены методом рентгенофазового анализа. После выдержки при температуре $850\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 250 ч стеклогерметик, содержащий 2 мас. % Y_2O_3 , оставался преимущественно аморфным.

Химическая устойчивость стекол в контакте с NiO-YSZ и LSCFM в окислительной и восстановительной атмосферах была изучена после выдержки при $850\text{ }^\circ\text{C}$ и времени 250 ч. Согласно данным растровой электронной микроскопии, химического взаимодействия на границах стекло|NiO-YSZ и стекло|LSCFM не наблюдалось.

1. *Krainova D.A. et al. Non-crystallising glass sealants for SOFC: Effect of Y_2O_3 addition // Ceram. Int. 2020. Vol. 46, Nr 4. P. 5193–5200.*

Работа выполнена в рамках проекта Российского научного фонда 21-79-30051.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОДНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{SSZ}$ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ТОТЭ

*Иванов А.В.^(1,2), Безкревная О.С.⁽¹⁾, Строева А.Ю.^(1,2), Бервицкая О.С.⁽¹⁾,
Бобро М.С.⁽¹⁾, Воротников В.А.^(1,2), Кузьмин А.В.^(1,2)*

⁽¹⁾ Вятский государственный университет

610000, г. Киров, ул. Московская, д. 36

⁽²⁾ Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18

Твердоокисдные топливные элементы (ТОТЭ) – это перспективные источники энергии, способные работать на различных видах энергоносителей. Никель-керамические композиты – самые распространенные материалы анодов ТОТЭ. Выбор в пользу данных материалов обусловлен близкими значениями ТКЛР с другими функциональными материалами и, химической совместимости и механическим свойствам, а также высокой каталитической активности по отношению к водороду и углеводородному топливу. Обратной стороной высокой активности никеля, при использовании углеводородного топлива, является протекание реакций Будуара и разложения топлива с образованием сажи в порах электрода, что провоцирует ухудшение мощностных характеристик ТОТЭ и в крайнем случае приводит к разрушению анода. Одним из перспективных способов ослабления протекающих побочных реакций является частичная замена никеля на другие металлы в составе кермета, при этом внося ограниченные изменения в термические и механические характеристики анода. С этой целью рассмотрено применение никель-кобальтового металлического компонента композитов, что может способствовать минимизации образования углерода и обеспечить высокие удельные характеристики ТОТЭ.

В данной работе выполнен синтез и исследованы физико-химические свойства композитов $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{SSZ}$, где SSZ – оксид циркония, стабилизированный оксидом скандия), при $x = 0.01; 0.05; 0.1; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8$. Синтез порошков $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ проведен цитрат-нитратным методом. Плотные композитные образцы $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}/\text{SSZ}$ (50:50) получены твердофазным смешением электролитной фазы SSZ и составов $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ и спеканием при температуре 1500 °С. Отработана методика восстановления керметов, обеспечивающая переход $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ в $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$. Полученные индивидуальные и композитные материалы исследованы методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, дилатометрии, изучена электропроводность композитов. Удельные характеристики анодов в зависимости от температуры определены методом импеданс-спектроскопии на симметричных ячейках $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{-SSZ}/\text{SSZ}/\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{SSZ}$.

Работа выполнена в рамках проекта Российского научного фонда 21-79-30051.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Sc}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$
И КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ***Ичетовкин З.Н., Плеханов М.С., Строева А.Ю., Кузьмин А.В.*

Вятский государственный университет

610000, г. Киров, ул. Московская, д. 36

Проблемы электрохимической энергетики и исследования в области топливных элементов являются приоритетным направлением науки и техники. В области твердооксидных топливных элементов существует тенденция на снижение рабочей температуры, что позволит упростить конструкцию и увеличить срок службы функциональных материалов вследствие снижения деградационных процессов. При разработке высокопроводящих электролитов для пониженных температур неоспоримыми преимуществами обладают протонные твердые электролиты, т.к. процесс транспорта протона имеет существенно меньшие энергии активации, чем кислорода, обеспечивая существенно более высокие проводимости при пониженных температурах.

Физико-химические свойства керамических материалов на основе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_3$ позволяют рассматривать их как перспективные протон-проводящие электролитные материалы, для эффективной работы которых необходимы и электроды, обеспечивающие быстрое протекание электрохимических реакций, механическую и химическую совместимость с материалом электролита. Ранее нами было показано, что допирование электролита на основе скандата лантана ионами кобальта с получением составов $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Sc}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ позволяет существенно улучшить электрохимические характеристики электродов. Тем не менее уровень электронной проводимости данных материалов является недостаточным, в связи с чем необходим определение возможных путей ее увеличения в электродном материале. Одним из подходов, позволяющих добиться увеличения электронной проводимости является создание композитных материалов, включающих высоко проводящий компонент.

В данной работе показана возможность создания композитных материалов на основе модифицированного кобальтом $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_{3-\delta}$, позволяющего создать широкую электрохимически активную зону реакции и $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CoO}_{3-\delta}$, обеспечивающего высокую электронную проводимость. Нами были исследованы структурные особенности композитов, их фазовый состав и транспортные свойства. Порошки смешивали в различных массовых соотношениях для определения уровня перколяции. Отдельные фазы компонентов получали путем механического смешения однофазных порошков протон-проводящего и электрон-проводящего материала с последующим прессованием и спеканием.

Проведенные в данной работе исследования демонстрируют перспективность применения исследуемых композитных материалов в качестве электродов топливных элементов, а также позволяют определить направление дальнейших исследований, связанных с электрохимическими характеристиками электродов.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ГЕКСАВОЛЬФРАМАТА (VI) ТЕТРАБУТИЛАММОНИЯ
МЕТОДОМ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ***Львова Е.В., Пономаренко И.А., Амшеев Д.Ю., Кашевский А.В.*

Иркутский государственный университет

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

Объектом данного исследования является один из представителей полиоксометаллатов – гексавольфрамат(VI) тетрабутиламмония (ТВАНW(VI)), который синтезировали по известной методике [1] и идентифицировали с помощью ИК-спектроскопии, основываясь на литературных данных; его электрохимические характеристики были исследованы методом циклической вольтамперометрии в различных средах со специально подобранными условиями на стеклоуглеродном (СУ) электроде.

В водной среде измерения проводились в фосфатном буферном растворе (рН 7,4) на СУ электроде, модифицированном нафионовой ионообменной мембраной, импрегнированной ТВАНW(VI).

При измерениях варьировали концентрацию кислорода в растворе, что обеспечивалось барботированием аргоном (0 % O₂), воздухом (21 % O₂), либо чистым кислородом (100 % O₂).

В анаэробных условиях, на вольтамперограммах наблюдаются интенсивные волны восстановления исследуемого полиоксометаллата, сопровождаемые обратимыми редокс процессами при E = -0,95 В (vs. Ag|AgCl|3 М NaCl). Данные, полученные в присутствии растворенного кислорода, позволяют предположить, что ТВАНW(VI) взаимодействует с продуктами восстановления кислорода.

На вольтамперограммах, измеренных в (ТВАНW(VI))-содержащем ацетонитрильном растворе, присутствуют две пары обратимых пиков при потенциалах -1,1 В и -2,1 В (vs. Ag|Ag⁺). Следует отметить, что потенциал первого из упомянутых пиков совпадает с потенциалом восстановления кислорода в исследованных условиях. Вероятно, в неводных средах ТВАНW(VI) способен стабилизировать продукт одноэлектронного восстановления кислорода (супероксид анион). В этой связи, представляется перспективным исследование вольтамперных характеристик ТВАНW(VI) в кислородсодержащих ацетонитрильных растворах и дальнейшее сопоставление этих данных с результатами, полученными на модифицированном ТВАНW(VI) СУ электроде в водной среде.

1. *Hur N.H., Klemperer W.G., Wang R.-C., Ginsberg A.P. // Inorganic Syntheses. 1990. Vol. 27. P. 80–81.*

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА
В РАСТВОРЕ КАТОЛИТА
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРУБЧАТЫХ ГРАФИТОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ**

Магомедова А.Г.

Дагестанский государственный университет
367001, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, д. 43 а

Обеззараживание воды за счет электрохимического процесса происходит за счет образования различных дезинфицирующих соединений, в частности, гипохлорита натрия, озона и пероксида водорода [1]. Электрохимическая обработка воды для дезинфекции по сравнению с существующими технологиями обладает рядом преимуществ. Например, безопасность для практического применения при дезинфекции питьевой воды, воды в бассейнах и промышленных вод [2].

Для получения католита, используемого в дальнейшем в качестве электролита, применяли двухкамерный электролизер с катионообменной мембраной. Электрохимический синтез пероксида водорода осуществляли в безмембранной ячейке без разделения анодного и катодного пространств. В качестве анода использовали графит и ОРГА, а в качестве катода использовали трубчатый графитовый электрод с внутренней полостью для подачи кислорода через него. Герметичный полый графитовый катод соединяли с трубкой для подачи воздуха. Воздух подавали с помощью компрессора. Концентрацию пероксида водорода определяли с использованием йодометрического метода.

Были подобраны оптимальные параметры получения католита из водопроводной воды с использованием мембранного электролизера, а также осуществлена оптимизация процесса электрохимического восстановления кислорода до пероксида водорода в растворе католита. Для осуществления процесса электрохимического синтеза пероксида водорода разработан электролизер с использованием полых графитовых катодов и исследовано влияние различных параметров на оптимальные параметры электрохимического синтеза пероксида водорода в сконструированном электролизере.

Полученный нами раствор пероксида водорода был использован для обеззараживания питьевой воды из канала им. Октябрьской революции (КОР), поступающей на водоснабжение городов Махачкала, Каспийск и Избербаш, а также близлежащих населенных пунктов. Среднее количество пероксида водорода необходимого для обеззараживания воды составляет 7,9 мг на 100 мл.

1. *Bergmann M.E.H., Koparal A.S. // J. Appl. Electrochem. 2005. Vol. 35, Nr 12. P. 1321.*

2. *Palmas S., Polcaro A.M., Vacca A., Mascia M., Ferrara F. // J. Appl. Electrochem. 2007. Vol. 37, Nr 11. P. 1357.*

Работа выполнена в рамках выполнения гранта Фонда содействия инновациям по программе УМНИК (договор 15220ГУ/2020 от 07.06.2020).

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАБОЧЕГО ТЕМПЕРАТУРНОГО ДИАПАЗОНА
ПИРОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ
БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОТХОДОВ ОЯТ**

Осипенко А.А.

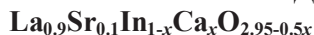
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Одна из главных проблем ядерной энергетики связана с большим количеством радиоактивных отходов. Существуют две стратегии обращения с ними – остекловывание и фракционирование. Стратегия фракционирования имеет важное преимущество – она позволяет выделить и использовать не только делящиеся продукты, но и целую гамму стабильных продуктов деления. Особую ценность представляют платиновые металлы. После длительного хранения ОЯТ большая часть благородных металлов (Ru, Rh, Ag) становится нерадиоактивной, небольшая часть малоактивна (Pd) [1]. Наиболее безопасный и эффективный метод получения благородных металлов из ОЯТ – электрохимический. Расплавы на основе хлоридов щелочных металлов являются рабочими средами в пироэлектрохимических технологиях переработки отработавшего ядерного топлива. Наиболее перспективной является тройная эвтектика LiCl-KCl-CsCl, ее использование позволяет расширить рабочий температурный диапазон благодаря низкой температуре плавления (263 °C), а верхний предел определяется температурой разложения соединений рутения и технеция, который неизвестен для данной эвтектики. Поэтому целью настоящего исследования являлось определение температурного диапазона, в котором существует стабильный трихлорид рутения в эвтектическом расплаве LiCl-KCl-CsCl. В качестве метода исследования была выбрана высокотемпературная спектроскопия поглощения, так как данный метод контролирует протекание процесса по изменению концентрации компонентов солевого электролита.

Ранее [2] нами были получены спектры поглощения ионов Ru (III) в расплаве на основе эвтектической смеси LiCl-KCl-CsCl в температурном диапазоне 280–750 °C, и при температуре примерно свыше 550 °C наблюдалось разложение RuCl₃ и выпадение осадка. Для установления более точной рабочей температуры было проведено спектроскопическое исследование поведения ионов рутения (III) в предполагаемом диапазоне разложения трихлорида 450 – 650 °C с более узким шагом в 10 °C и более долгим временем выдержки.

1. *Alyapyshev M.Yu., Babain V.A., Ustynyuk Yu.A.* // *Uspekhi Khimii*. 2016. Vol. 85. P. 943–961.

2. *Osipenko A.A., Volkovich V.A.* // *AIP Conference Proceedings*. 2019. Vol. 2174. P. 020045.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Пачина С.П.⁽¹⁾, Белова К.Г.^(1,2), Егорова А.В.^(1,2), Анимца И.Е.^(1,2)

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

На сегодняшний день перспективной матрицей для синтеза новых электролитов с высокой кислород-ионной или протонной проводимостью является перовскит LaInO_3 . Данный сложный оксид толерантен к различного рода добавкам, но обладает недостаточной проводимостью. Твердые растворы, в которых часть позиций лантана замещена на стронций, обладают достаточно высокими значениями проводимости, дальнейшее модифицирование методом содопирования может положительно повлиять на электрические свойства. Таким образом представленное исследование посвящено изучению возможности синтеза составов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2.95-0.5x}$, где $x = 0.0 - 0.3$ и аттестации электропроводности полученных твердых растворов.

Твердофазный синтез образцов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2.95-0.5x}$ был проведен из предварительно прокаленных оксидов соответствующих металлов. Синтез проводили на воздухе при ступенчатом повышении температуры в температурном интервале 700 – 1400 °С. После каждого шага синтеза образцы тщательно перетирали в среде этилового спирта в агатовой ступке.

Установлено, что твердые растворы образуются в интервале $x = 0.0 - 0.1$. Кристаллическая решетка перовскитов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2.95-0.5x}$ описывается ромбической симметрией с *np.gp. Pnma*.

Методом электрохимического импеданса получены температурные зависимости общей электропроводности твердых растворов в интервале температур 300 – 1000 °С в сухой ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.5 \cdot 10^{-5}$ атм) и влажной ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$ атм) атмосферах. Полученные данные для твердых растворов носят схожий характер, типичный для полупроводников. Наибольшей электропроводностью обладает состав $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_{2.925}$. Все образцы реагируют на смену влажности увеличением общей проводимости.

Для дифференциации проводимости были сняты изотермы проводимости в условиях варьирования парциального давления кислорода ($p_{\text{O}_2} = 0.21 - 10^{-18}$ атм). Установлено, что в сухой атмосфере твердые растворы $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2.95-0.5x}$ являются смешанными проводниками с кислород-ионным и дырочным вкладом. Однако во влажной атмосфере за счет появления дополнительного – протонного – вклада в проводимость они становятся преимущественно ионными проводниками с ионной долей вклада до 100 %.

**ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ
СО-СОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ АМОРФНОГО SiO₂***Светлакова К.И.⁽¹⁾, Медянкина И.С.⁽²⁾, Пасечник Л.А.⁽²⁾*⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт химии твердого тела УрО РАН

620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

Силикат кобальта применяется в качестве синего пигмента в керамической промышленности, для создания анодных слоев литий-ионных аккумуляторов, в материалах конденсаторов. Установлены высокие фотокаталитические свойства CoSiO_x при разложении растворенных в воде органических веществ [1]. Распространенным методом синтеза силикатов является высокотемпературное спекание благодаря достижению их высокой устойчивости и инертности. При этом зачастую сырьем являются кремний-органические соединения.

Целью нашей работы является поиск наиболее фотоактивного композиционного материала на основе аморфного SiO₂ путем варьирования соотношения Si:Co от 1:1 до 1:100 и метода его получения – механохимический или гидротермальный. Аморфный SiO₂ был предварительно получен гидролизом раствора (NH₄)₂SiF₆, который является промежуточным продуктом извлечения кремния из кремнийсодержащего сырья. Для механохимического синтеза смешивали смоченные этанолом сухие SiO₂ и Co₃O₄, полученный термолизом формиата кобальта. При гидротермальном процессе золь из диспергированного SiO₂ в растворе Co(COOH)₂ выдерживали при 100°C в автоклаве в течение 12 ч. Полученные материалы были изучены методами РФА, ИК-спектроскопии, СЭМ и БЭТ.

В ИК-спектрах образцов с SiO₂ присутствует характерный набор полос колебаний тетраэдра [SiO₄]²⁻: 1000-1200 см⁻¹ (валентные), ~800 см⁻¹ (мостиковые), ~470 см⁻¹ (деформационные). Для конденсированных силикатов с [Si₂O₅]²⁻ в области 800-600 см⁻¹ появляется колебание Si–O–Si, а полоса средней интенсивности 960 см⁻¹ отвечает за связь Si–OH. За связи Co–O (металл-кислород) отвечают полосы 560 и 660 см⁻¹. Для воды характерны широкая 3600-3000 см⁻¹ и средняя 1640 см⁻¹ полосы. В образцах гидротермального синтеза снижение интенсивности и уширение полос Co–O также свидетельствуют об образовании гидроксо-силиката состава Co₃(Si₂O₅)₂(OH)₂. Полученные данные подтверждены РФА.

Продукты гидротермального синтеза обладают развитой удельной поверхностью и высокой каталитической активностью, что показывает возможность их применения для разрушения органических загрязнителей в сточных водах, как за счет сорбции, так и фотокаталитического окисления.

1. Hao S-M., Yu M-Y., Zhang Y-J. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2019. Vol. 545. P. 128–137.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТ УрО РАН, тема № АААА-А19-119031890028-0.

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЕРОВСКИТОВ НА ОСНОВЕ CeMO_3 ($M\text{-Al}^{3+}$, Ga^{3+})*Смелов А.О., Корона Д.В., Нохрин С.С., Анимица И.Е.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Для современной энергетики важно найти альтернативы ископаемым видам топлива, и водородная энергетика хорошо подходит на эту роль. Для ее развития необходима разработка твердооксидных топливных элементов – ТОТЭ, и важной частью ТОТЭ являются электроды. В настоящей работе проведена разработка методов синтеза и исследованы устойчивость, проводимость, структура материалов на основе алюмината церия, допированного ионами кальция, и галлата церия.

Было проведено два вида синтеза: твердофазный и растворный. В качестве исходных веществ для твердофазного синтеза CeAlO_3 и $\text{Ce}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{AlO}_{2,95}$ были взяты $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, Al_2O_3 и CaCO_3 , для CeGaO_3 были взяты $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ и Ga_2O_3 . Исходные вещества перетирались в ступке, в среде гексана с клеем на основе натурального каучука, затем формировались в таблетки. Ступенчатый отжиг проходил в диапазоне температур 900–1400 °С в атмосфере азота. На каждой стадии отжига проводился рентгенофазный анализ. Для растворного синтеза в качестве исходных веществ для CeGaO_3 брались $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Ga_2O_3 , глицин, карбамид. Оксид галлия растворяли в концентрированной соляной кислоте при нагревании и переводили в нитрат добавлением концентрированной азотной кислоты. Остальные компоненты растворяли в воде, затем все компоненты смешивали и ставили выпариваться на водяную баню до сухого остатка. Сухой остаток нагревали до сгорания, получившийся порошок прокаливали на 500 °С в атмосфере азота, затем синтез вели аналогично твердофазному. Для растворного синтеза CeAlO_3 были взяты $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, глицин, карбамид. Для алюмината церия методика синтеза аналогична методике для галлата.

Для CeAlO_3 , синтезированного твердофазным методом, были проведены термogravиметрические исследования. Фаза устойчива до 800 °С в атмосфере аргона и до 600 °С на воздухе. Электропроводность таблетированных CeAlO_3 и $\text{Ce}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{AlO}_{2,95}$ измеряли методом электрохимического импеданса в зависимости от температуры при охлаждении от 600 °С до комнатной температуры в атмосфере азота, и на воздухе при охлаждении от 500 °С до комнатной температуры. Также для этих образцов была измерена зависимость проводимости от $p\text{O}_2$ при температурах 350 °С, 450 °С, 550 °С в сухой и во влажных атмосферах, проводимость слабо зависит от влажности атмосферы. Для CeAlO_3 и $\text{Ce}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{AlO}_{2,95}$ были измерены ионные числа переноса методом ЭДС в диапазоне температур от 350 °С до 600 °С.

**ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ КАЛЬЦИЕМ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ,
МИКРОСТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$** *Воротников В.А., Софронов Р.Г., Строева А.Ю., Кузьмин А.В.*

Вятский государственный университет

610000, г. Киров, ул. Московская, д. 36

Пирохлороподобные соединения на основе цирконата самария $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ имеют потенциально широкое применение в электрохимических устройствах и в качестве термозащитных покрытий за счет термической и химической стабильностей, а также радиационной стойкости. Упорядоченные цирконаты самария характеризуются наличием антиструктурных дефектов в катионной подрешетке и кислородных вакансий в анионной подрешетке, что обуславливает существование собственной кислород-ионной проводимости. Разупорядочение пирохлоров $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ путем акцепторного допирования приводит к росту протонного переноса, а кислород-ионная проводимость может, как увеличиваться, так и уменьшаться в зависимости от степени собственного разупорядочения.

С использованием цитрат-нитратного метода был получен ряд твердых растворов $\text{Sm}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($x=0,05; 0,075; 0,1; 0,125; 0,15$). Спекание керамических образцов осуществлялось при $1650\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 часов на воздухе. Фазовый состав и микроструктура керамики изучены с помощью методов рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии, соответственно. Удельная электропроводность измерена четырехзондовым методом на постоянном токе в диапазоне температур $400\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ при различной влажности.

Установлено, что полученные материалы вплоть до $x=0,1$ однофазны и имеют структуру пирохлора с пространственной группой $Fd\bar{3}m$. Параметр кристаллической решетки линейно увеличивается в однофазной области. Результаты энергодисперсионного анализа подтверждают равномерное распределение элементов в объеме керамики. С ростом концентрации кальция увеличивается средний размер зерна с $\sim 2,4$ мкм до $\sim 5,1$ мкм. Диапазон изменения пористости составляет от 6,5 % до 12,5 %. Общая проводимость с ростом концентрации допанта нелинейно уменьшается. Этот эффект можно объяснить достаточным уровнем собственного разупорядочения цирконата самария. Влияние влажности проявляется только в низкотемпературной области, где доминирует протонная проводимость. В высокотемпературном диапазоне допирование кальцием не приводит к существенному изменению уровня кислород-ионной проводимости. Для оптимизации транспортных свойств, в частности, протонного переноса, требуются дальнейшие исследования, направленные на выявление закономерностей влияния микроструктуры материалов на дефектообразование и проводимость.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 22-23-01121.

**ТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ТВЕРДОКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ
НА ОСНОВЕ Y-ДОПИРОВАННОГО СТАННАТА БАРИЯ**

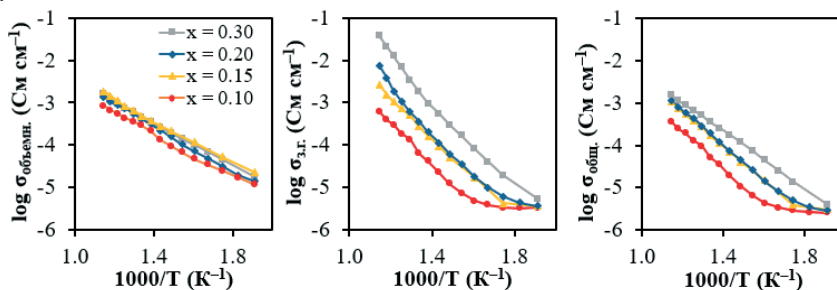
Старостин Г.Н.⁽¹⁾, Звонарева И.А.^(1,2), Акоюн М.Т.⁽²⁾, Медведев Д.А.^(1,2)

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Применение протонпроводящих материалов в качестве электролитов для твердооксидных электрохимических устройств делает возможным их функционирование при более низких температурах по сравнению с аналогами на основе кислородионных электролитов. Пониженные рабочие температуры (ниже 600 °С) способствуют улучшению термической совместимости материалов, снижению затрат на изготовление и уменьшению мощностных потерь.

В рамках настоящей работы были получены относительно новые плотные сложные оксидные материалы на основе $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.10 \leq x \leq 0.30$) с применением твердофазного метода синтеза, модифицированного введением спекающей добавки (0.5 масс. % CuO); температура спекания составила 1500 °С. Для полученных составов проведено комплексное изучение транспортных характеристик методом электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) (см. рисунок).



Температурные зависимости объемной, зернограничной и общей проводимостей керамических материалов состава $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$

На основе данных электронной микроскопии установлено, что увеличение концентрации иттрия в составе приводит к росту размера зерен керамики. Анализ данных ЭИС показал, что объемная проводимость материала практически не изменяется с уровнем допирования. Для объемной составляющей проводимости кажущаяся энергия активации составляет $\sim 0.5 \pm 0.1$ эВ, что характерно для протонного транспорта. Уровень зернограничной проводимости пропорционален количеству допанта, указывая на определяющее влияние микроструктурных параметров керамики на межзеренный транспорт.

Работа выполнена при поддержке госбюджетной работы, № 075-03-2021-051/5.

**ВОЗДУШНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ ТОТЭ-Н⁺ НА ОСНОВЕ
Ва-ДОПИРОВАННОГО Pr₂NiO_{4+δ}***Тарутин А.П.^(1,2), Вылков А.И.^(1,2), Медведев Д.А.^(1,2)*⁽¹⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В настоящее время фазы на основе Pr₂NiO_{4+δ} зарекомендовали себя в качестве материалов для воздушных электродов для электрохимических устройств на основе протонпроводящего электролита, таких как топливные элементы (ТОТЭ-Н⁺) и электролизеры (ТОЭ-Н⁺). Эти материалы обладают рядом привлекательных качеств, таких как низкие термические коэффициенты линейного расширения (ТКЛР), высокие значения проводимости и коэффициентов диффузии кислорода. Однако была обнаружена проблема, связанная с химическим взаимодействием Pr₂NiO_{4+δ} с оксидами на основе церато-цирконатов бария при повышенных температурах. Это явление может протекать с образованием новых фаз, препятствующим ионному и электронному переносу через интерфейс электрод-электролит. Одним из возможных методов решения этой проблемы является снижение разницы в концентрации бария между этими фазами, благодаря предварительному замещению части празеодима на барий.

Поэтому целью данной работы является улучшение функциональных свойств Ва-допированных материалов на основе Pr₂NiO_{4+δ} в качестве воздушных электродов для ТОТЭ-Н⁺. Однофазные порошки составов Pr_{2-x}Va_xNiO_{4+δ} (x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) были получены с помощью цитрат-нитратного метода синтеза. Для синтезированных материалов получены данные о таких свойствах, как кристаллическая структура (РФА и ВТ РФА) абсолютное содержание кислорода (термогравиметрия), ТКЛР (дилатометрия), общая проводимость (4-х зондовый метод), электрохимическая активность (электрохимическая импедансная спектроскопия). Также было исследовано химическое взаимодействие исследуемых материалов с сложными оксидами на основе Ва(Сe,Zr)O₃.

В ходе выполнения работы было установлено, что допирование барием имеет тенденцию к увеличению общей проводимости материалов до 125 См/см при 700 °С для x = 0.3. Помимо этого, наблюдалось небольшое снижение значений ТКЛР для образцов x = 0.1 и 0.2 (12.7 и 12.6 · 10⁻⁶ К⁻¹ соответственно), что может быть связано с проявлением структурных эффектов и изменении содержания кислорода в структуре оксида. Также было обнаружено, что допирование барием приводит к блокированию диффузии бария и отсутствию нежелательного фазообразования. Поляризационные сопротивления симметричных ячеек имеют тенденцию к снижению с увеличением содержания бария, до 0.2 Ом/см² для образцов x = 0.2 и 0.3 при 700 °С. Таким образом, материал состава Pr_{1.8}Va_{0.2}NiO_{4+δ} демонстрирует лучшие характеристики среди исследуемой системы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 21-73-10004).

**ПРОТОНПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ
НА ОСНОВЕ Fe-ДОПИРОВАННЫХ $\text{Ba}(\text{Ce,Zr})\text{O}_3$
ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДОВ ТОТЭ**

Тарутина Л.Р.^(1,2), Вдовин Г.К.⁽¹⁾, Лягаева Ю.Г.^(1,2), Медведев Д.А.^(1,2)

⁽¹⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В последнее время большое внимание уделяется проблеме разработки материалов, применимых в качестве электродов для ТОТЭ на основе протонпроводящих электролитов. Наилучшие транспортные свойства были достигнуты для электролитов на основе $\text{Ba}(\text{Ce,Zr})\text{O}_3$, что делает их наиболее привлекательными для применения в ТОТЭ. Но, несмотря на множество многообещающих результатов, некоторые серьезные недостатки, присущие устройствам на основе $\text{Ba}(\text{Ce,Zr})\text{O}_3$, препятствуют их масштабированию и долговременной эксплуатации. Часть из этих недостатков обусловлена химической или механической несовместимостью между электродами и электролитом при повышенных температурах. Перспективной стратегией для преодоления этих проблем является частичное замещение катиона В-подрешетки в $\text{Ba}(\text{Ce,Zr})\text{O}_3$ переходными элементами и формирования таким образом новых электродных материалов с высокой ионно-электронной проводимостью.

Целью данной работы является разработка электродных материалов состава $\text{BaCe}_{0.7-x}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ и применение их в качестве воздушных электродов ТОТЭ.

Сложные оксиды состава $\text{BaCe}_{0.7-x}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.5, 0.6, 0.7$) были получены методом цитрат-нитратного синтеза. Для измерения электрохимических характеристик методом совместной прокатки пленок формировали полуэлементы с конфигурацией несущий анод|электролит. На поверхность электролита методом аэрографии были нанесены слои пористых исследуемых катодов. Электроактивацию катодных слоев проводили путем их инфильтрации спиртовыми растворами нитратов кобальта или празеодима с дальнейшей прокалкой при 500 °С. Аттестацию качества инфильтрации наночастицами электрохимически активных добавок выполняли с использованием методов СЭМ и ЭРС. Исследование электрохимической активности полученных единичных ячеек проводили при помощи импедансной спектроскопии как до, так и после электроактивации воздушных электродов. Результаты, полученные в ходе выполнения работы, позволяют сделать выводы о перспективности предложенного подхода к формированию катодных материалов для ТОТЭ на основе протонпроводящих электролитов.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента России молодым ученым и аспирантам, № СП-210.2022.1.

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРИДА ЛИТИЯ В РАСПЛАВЕ $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$ НА КИНЕТИКУ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ КРЕМНИЯ

Устинова Ю.А.⁽¹⁾, Павленко О.Б.^(1,2), Суздальцев А.В.^(1,2), Зайков Ю.П.^(1,2)

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

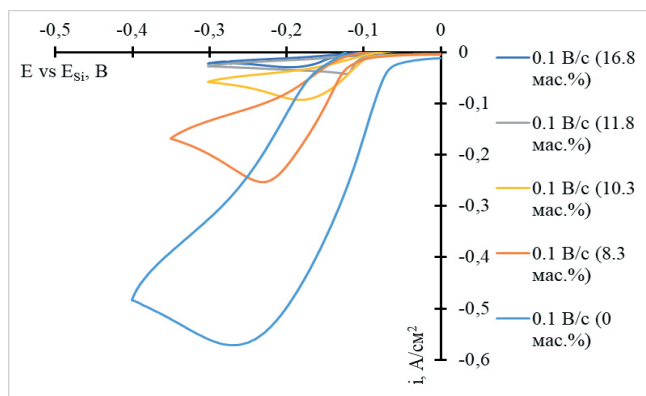
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Получение кремниевых осадков различной морфологии является актуальным направлением, так как область их применения крайне широка. Путем электролиза в расплавленных солях были получены осадки в виде пленок, волокон, дендритов. Они находят свое применение в качестве фотоэлементов, а также в роли анодного материала литий-ионного аккумулятора.

В расплаве LiCl-KCl-CsCl с кремнийсодержащей добавкой K_2SiF_6 исследовано влияние содержания хлорида лития на кинетику электрохимического процесса и катодный осадок кремния.

Для исследований были использованы составы расплавов, в которых содержание хлорида лития изменялось от 16,8 мас. % до 0 мас. %. Температура процесса была выбрана с учетом данных фазовой диаграммы для системы KCl-CsCl и составила 630 °С. Проведение экспериментов осуществлялось на стеклоглеродном катоде, а в качестве вспомогательного электрода и квазиэлектрода сравнения использовался кремний.

Было обнаружено, что уменьшение содержания LiCl в расплаве ведет к увеличению плотности тока электровосстановления ионов кремния (см. рисунок), при этом меняется морфология получаемого осадка от дендритной к волокнистой с постепенным уменьшением диаметра волокон.



Катодные области вольтамперограмм, полученных на стеклоглероде в расплавах LiCl-KCl-CsCl с разным содержанием LiCl при 630 °С

Работа выполнена в рамках соглашения № 075-03-2022-011 от 14.01.2022 (номер темы FEUZ-2020-0037).

ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ ВЫДЕРЖКИ РАСПЛАВА НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕЖДУ ШТЕЙНОМ И ШЛАКОМ*Амдур А.М.⁽¹⁾, Федоров С.А.^(1,2)*⁽¹⁾ Уральский государственный горный университет
620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, д. 30⁽²⁾ Институт металлургии УрО РАН
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101

Известно [1], что благородные металлы в шлаке при плавке сульфидных материалов находятся преимущественно в сульфидных каплях. Уменьшить их содержание можно за счет добавления в исходную шихту флюсов. Однако, содержание благородных металлов в шлаке с течением времени будет уменьшаться за счет осаждения сульфидных капель в штейн. Таким образом, перед оценкой влияния флюсов на уменьшение потерь металлов со шлаками необходимо установить время выдержки расплава, при котором все крупные сульфидные капли достигнут границы шлак-штейн. Для установления влияния этого фактора проведен ряд экспериментов на золотосодержащей карбонатно-сульфидной руде. Содержание в ней S 14.5 масс.%, Au 2.7 г/т, Ag 10 г/т, Cu 1.5 масс.%. Руда помещалась в корундовые тигли в печь сопротивления с графитовым нагревателем и плавилась при температуре 1350°C. Время выдержки расплава 5, 15 и 30 мин. После экспериментов штейн и шлак анализировались на содержание Au, Ag, Cu.

Установлено снижение доли золота, серебра и меди в шлаке с ростом времени выдержки расплава при заданной температуре (1350°C), и достигает постоянного значения при времени больше 30 мин. Содержание серы в шлаке при этом менялось от 3 масс.% до 0.7 масс.%. Наличие крупных сульфидных капель (диаметром более 0.1 мм) в шлаке при 30 мин выдержки расплава не обнаружено. В соответствии с уравнением Стокса радиус сульфидных капель, которые осаждаются до границы шлак-штейн, не менее 60 мкм при выдержке расплава 30 мин. Капли микронных размеров остаются в шлаке.

Таким образом, показано, что седиментационное равновесие в изученной системе шлак-штейн достигается за 30 мин. Это необходимо учитывать при разработке режимов продувки и модифицирования состава шлака для снижения потерь благородных металлов в пирометаллургических процессах.

1. *Amdur A.M., Fedorov S.A., Yurak V.V.* Transfer of Gold, Platinum and Non-Ferrous Metals from Matte to Slag by Flotation // *Metals*. 2021. Vol. 11, Nr 10. P. 1–14.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-29-24081\20.

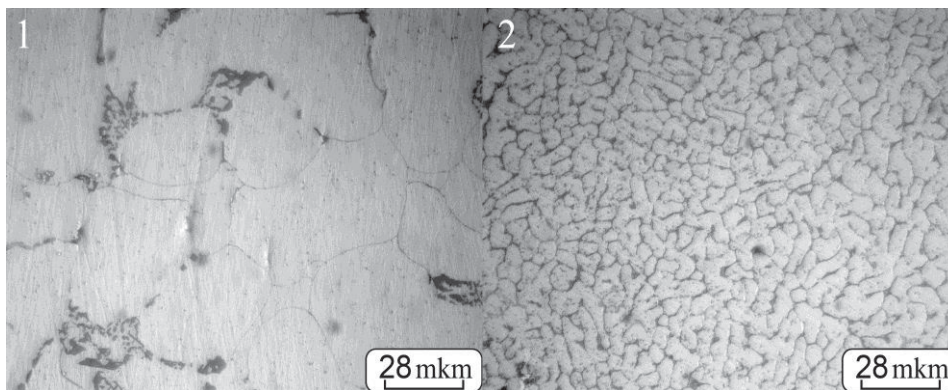
ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА СТРУКТУРУ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Филатов А.А., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В настоящее время в связи с интенсивным развитием промышленности возрастает спрос на сплавы и композиты на основе алюминия. Несмотря на простоту исполнения и контроля свойств получаемых легированием сплавов, современная промышленность требует изготовления более многофункциональных материалов и, соответственно, применения дополнительных видов обработки. В данной работе было изучено влияние скорости кристаллизации на структуру и свойства промышленного алюминиевого сплава АК6.

Ускоренное до 1000 К/с охлаждение сплава осуществляли методом центробежного литья, выливая расплавленный при 900 °С сплав в установку быстрой закалки состоящую из двух вращающихся охлажденных медных дисков диаметром 80 мм и скоростью вращения до 3000 об/мин. Микрофотографии сплава, охлажденного при обычной скорости охлаждения (1) и ускоренном до 1000 К/с (2) представлены на рисунке.



Микрофотография сплава АК6, охлажденного при обычной скорости (1) и при 1000 К/с (2)

Исходя из полученных микрофотографий и расчетов среднего размера зерна в металловедческом комплексе SiamS-700, было установлено, что ускоренное охлаждение измельчает зерно в 4–5 раз без изменения формы или структуры. Также было установлено, что ускоренное охлаждение сплава увеличивает микротвердость на 10 ед. по Бринеллю.

ПОВЫШЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ Mg-RE СПЛАВА С LPSO-ФАЗОЙ МИКРОДУГОВЫМ ОКСИДИРОВАНИЕМ

Чертаева А.О.

Тольяттинский государственный университет
445020, г. Тольятти, ул. Белорусская, д. 14

Магниевые сплавы, благодаря высокой удельной прочности и хорошим демпфирующим свойствам, считаются отличными конструкционными материалами. Значительно повысить их механические свойства удалось путем формирования упрочняющей длиннопериодной фазы (Long Period Stacking Ordered – LPSO) при легировании Mg-сплавов редкоземельными элементами (RE). По сравнению с «традиционными» Mg-сплавами с дисперсным упрочнением, LPSO-фаза значительно повышает статическую и усталостную прочность, пластичность и термостабильность, однако недостаточная коррозионная стойкость ограничивает их широкое коммерческое применение. Перспективным методом повышения коррозионной и износостойкости Mg-сплавов является технология микродугового оксидирования (МДО), формирующая на поверхности защитный керамический оксидный слой.

Цель работы – оценить влияние компонентного состава электролита и частоты формовочных импульсов при МДО на коррозионную стойкость магниевого сплава системы Mg-6.8Y-2.5Zn-0.6Zr (масс.%) с LPSO-фазой.

МДО сплава проводили в щелочно-фосфатно-фторидном электролите с добавлением алюмината натрия (Э1) или метасиликата натрия (Э2) в течение 10 минут при плотности тока $10.0 \pm 0.5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ и частотах формовочных импульсов 50 и 500 Гц. Коррозионную стойкость образцов оценивали методами потенциодинамической поляризации и импедансной спектроскопии в 3.5 масс.% NaCl.

Электрохимические показатели коррозионной стойкости

f , Гц	i_{corr} , $\mu\text{А} \cdot \text{см}^{-2}$	E_{corr} , В	P , %	R_{out} , кОм $\cdot \text{см}^2$	R_{in} , кОм $\cdot \text{см}^2$
<i>Исходный сплав (без МДО)</i>					
–	31.2 ± 1.9	-1.58 ± 0.01	–	–	0.93 ± 0.27
<i>Алюминатный электролит</i>					
50	2.75 ± 1.36	-1.54 ± 0.08	3.42	1.87 ± 0.65	6.31 ± 2.14
500	0.014 ± 0.002	-1.54 ± 0.05	0.11	2.20 ± 0.44	$(2.12 \pm 0.69) \times 10^3$
<i>Силикатный электролит</i>					
50	1.65 ± 1.09	-1.59 ± 0.06	13.9	2.72 ± 1.96	9.25 ± 4.41
500	0.023 ± 0.008	-1.61 ± 0.05	0.07	36.6 ± 22.9	$(1.54 \pm 0.24) \times 10^3$

Установлено, что МДО на $\approx 2-3$ порядка снижает плотность тока (скорость) коррозии сплава. Наилучший эффект достигается при использовании алюминатного электролита и повышенных частот формовочных импульсов (500 Гц).

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 21-19-00656.

РАЗВИТИЕ ПОВЕРХНОСТИ МЕДНО-ЦИНКОВЫХ СПЛАВОВ ПРИ СЕЛЕКТИВНОМ РАСТВОРЕНИИ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

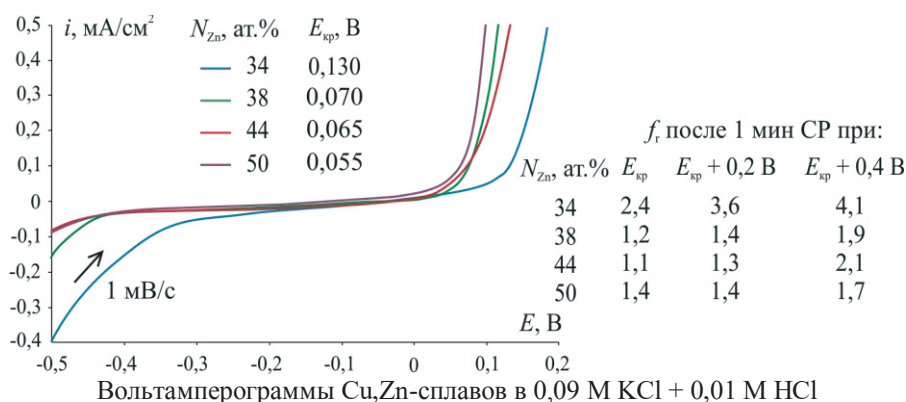
Голдобин Е.Э., Бочарникова М.Ю.

Воронежский государственный университет

394018, г. Воронеж, Университетская пл., д. 1

Для сплавов с высоким содержанием электроотрицательного компонента характерно явление селективного растворения (СР). При определенных условиях, в частности, в области потенциалов, где ток резко возрастает, на поверхности таких сплавов формируется шероховатый и пористый слой, почти полностью состоящий из благородного компонента [1]. Потенциал $E_{кр}$, при котором наблюдается резкое увеличение токов, называется критическим. Растворение сплавов при потенциалах выше критического широко используют для получения нанопористых материалов с уникальными структурными особенностями и повышенной каталитической активностью [2]. Цель данной работы – определение потенциалов селективного растворения Cu,Zn-сплавов, при которых возможно формирование высокоразвитой поверхности.

Элементный состав металлургических сплавов системы Cu-Zn подтвержден результатами энергодисперсионного микроанализа (сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM 6380LV, снабженный анализатором INCAx-sight 250, Oxford Instruments). Результаты анодной вольтамперометрии в деаэрированном 0,09 М KCl + 0,01 М HCl (pH = 2,16) показывают, что значения $E_{кр}$ снижаются с ростом атомной доли цинка в сплаве N_{Zn} (см. рисунок). Заметное развитие поверхности при потенциалах выше $E_{кр}$ подтверждается результатами импедансометрии: фактор шероховатости f_r увеличивается с ростом потенциала СР.



1. Козадеров О.А. Массоперенос и фазообразование при анодном селективном растворении гомогенных сплавов. Воронеж : Издательско-полиграфический центр "Научная книга", 2014. 288 с.

2. Vajtai R. Springer handbook of nanomaterials. New York : Springer, 2013. 1234 p.

**ПОИСК ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Li,K||F,Cl,CrO₄***Демина М.А.*Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

Изучение многокомпонентных систем, построение фазовых диаграмм и выявление характера взаимодействия между компонентами позволяет определить свойства смесей на их основе. Большой интерес представляют солевые системы на основе s¹-элементов. Исследование таких систем позволяет выявить низкоплавкие невариантные смеси, обладающие рядом ценных свойств (высокой электропроводностью, термостойкостью, низкой летучестью, малым коэффициентом объемного расширения при фазовом переходе), необходимых для получения расплавляемых электролитов для химических источников тока (ХИТ) с рабочей температурой в диапазоне 300–600 °С.

Объектом исследования является стабильный тетраэдр LiF-KF-KCl-K₂CrO₄, полученный в результате разбиения четырехкомпонентной взаимной системы Li,K||F,Cl,CrO₄ на симплексы.

Анализируя элементы ограничения стабильного тетраэдра, можно предположить образование в системе четверной эвтектики. Подтверждение варианта ликвидуса в тетраэдре LiF-KF-KCl-K₂CrO₄ проводили методом ДТА. Для экспериментального изучения выбрано сечение *mng*, расположенное в объеме кристаллизации фторида лития (60 %). Далее в сечении *mng* выбран одномерный политермический разрез QT: Q[LiF – 60 %; KCl – 24 %; LiF – 16 %] – T[LiF – 60 %; KCl – 24 %; K₂CrO₄ – 16 %]. Из разреза QT установили направление на проекцию четырехкомпонентной эвтектики \bar{E}^{\square} , соотношение концентраций хлорида и хромата лития в эвтектике.

Дальнейшим изучением разреза $m \rightarrow \bar{E}^{\square} \rightarrow \bar{E}^{\square}$ определен состав сплава, отвечающий точке \bar{E}^{\square} , что является проекцией четверной эвтектики на двумерное политермическое сечение *mng*. Точка \bar{E}^{\square} характеризуется определенным соотношением компонентов – фторида лития, фторида, хлорида и хромата калия.

Определение состава четырехкомпонентной эвтектики сводилось к постепенному уменьшению концентрации фторида лития без изменения известных соотношений других компонентов по разрезу, выходящему из вершины фторида лития и проходящему через точку \bar{E}^{\square} . Состав (экв. %) эвтектики: 44 % LiF, 5 % KCl, 2 % K₂CrO₄, 49 % KF с температурой плавления 467 °С.

Удельная энтальпия плавления эвтектического состава, определенная методом сравнения с удельной энтальпией плавления эталонного вещества хлорида свинца (плавление при 495 °С, энтальпия плавления 23.826 кДж/кг), составила 280.53 кДж/кг.

Выявленный эвтектический состав может быть рекомендован к использованию в качестве электролита ХИТ.

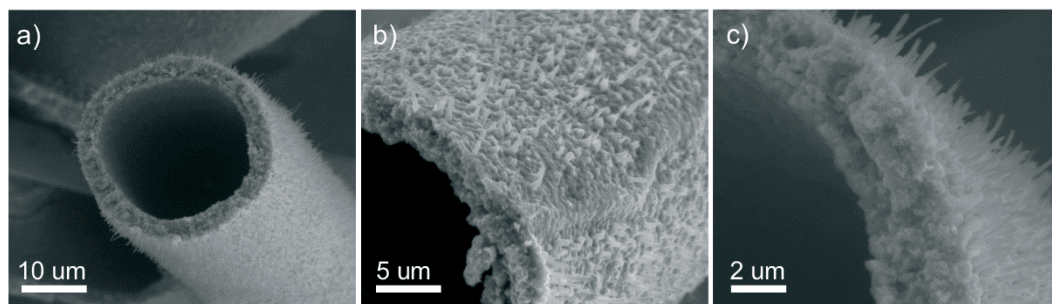
СИНТЕЗ МЕДНЫХ МИКРОТРУБОЧЕК ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ТЕМПЛАТНЫМ МЕТОДОМ

Дмитриев Д.С.

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН
194021, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 26

Синтез материалов с развитой поверхностью за счет образования 2D- и 3D-структур является важным направлением современной конструкционной и функциональной химии. Частным применением 2D- и 3D-материалов служит использование их в области электрокатализа. Изменение структуры и морфологии электродного материала позволяет снижать энергетические затраты и увеличивать эффективность таких процессов, как электрохимическое разложение воды или электрориформинг водно-спиртовых растворов.

Методом электрохимического темплатного синтеза были синтезированы медные микротрубочки. Синтез состоял из трех последовательных стадий «электроосаждение – отжиг – электровосстановление». В качестве субстрата выступал углеродный войлок (фетр). Электроосаждение проводили из виннокислого электролита меднения состава (г/л): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 35, $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 180, NaOH – 50. Рабочая плотность тока составляла 1 A/дм^2 , аноды – медные пластины. Далее полученный композит отжигали при температуре 450°C в течение 4 часов. Полученную структуру микротрубок оксида меди восстанавливали электролизом в электролите с нейтральным значением pH. Таким образом были синтезированы медные микротрубки (см. рисунок) в качестве самостоятельного электрокатализатора реакции выделения водорода, а также потенциального прекурсора для модификации его поверхности. Как можно заметить поверхность синтезированных микротрубок покрыта многочисленными дендритами и вискерами, за счет которых электрохимически активная площадь поверхности материала увеличилась в 10 раз с 0,3 до $3,5 \text{ м}^2/\text{г}$. При этом перенапряжение реакции выделения водорода уменьшилось с 420 до 280 мВ.



Микрофотографии СЭМ синтезированных медных микротрубок

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 21-73-10070.

**ГАЗОФАЗНОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПЛАТИНО-ИРИДИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ
НА МЕДИЦИНСКИЕ ЭЛЕКТРОДЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ
ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ СЕРДЕЧНО-СОСУДИСТЫХ ЗАБОЛЕВАНИЙ**

Доровских С.И.

Институт неорганической химии СО РАН
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3

Химическое осаждение из газовой фазы (МОСVD) является одним из универсальных методов синтеза материалов тугоплавких металлов на изделиях различной природы и геометрии при температурах от 280 °С. В рамках медицинского направления актуальным является развитие газофазных процессов для модификации поверхности медицинских изделий биметаллическими системами, обладающих совокупностью физических свойств каждого компонента. Разработка МОСVD процессов получения биметаллических пленок сопряжена с поиском оптимальных комбинаций прекурсоров и изучением их совместимости.

В настоящей работе исследованы процессы осаждения пленок тв.-растворов $Pt_xIr_{(1-x)}$ в интервале $x = 0.1-0.7$ в присутствии H_2 и O_2 при температурах 260–330 °С с использованием комбинаций прекурсоров $Pt(acac)_2$, $Ir(cod)(acac)$ и $Me_3Pt(acac)Py$ $Ir(CO)_2(acac)$ на $Si(100)$, Ti подложках. Применение комбинации $Me_3Pt(acac)Py$ $Ir(CO)_2(acac)$ позволяет получать пленки при температурах осаждения менее 300 °С в присутствии любого газа реагента. Пленки $Pt_xIr_{(1-x)}$, синтезированные в атмосфере водорода, обогащены Ir-компонентой, а их поверхность сформирована мелкими частицами с размерами до 10 нм. В присутствии кислорода состав пленок практически соответствует экспериментально заданному, а поверхность пленок сформирована зернами с размерами 20–45 нм. Использование $Pt(acac)_2$, $Ir(cod)(acac)$ комбинации позволяет получать пленки лишь в O_2 атмосфере в интервале температур осаждения 300–330 °С. Полученные пленки характеризуются равномерным распределением металлов по глубине, а их поверхность образована фрактальными элементами с размерами 0.5–2 мкм. Максимальными величинами емкостей (150–200 мКл/см²) характеризуются пленки, полученные из комбинаций $Pt(acac)_2$, $Ir(cod)(acac)$.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации.

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ Ni-Ag ЧАСТИЦ В ЭЛЕКТРОСИНТЕЗЕ *n*-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Мухамеджанова А.К., Висурханова Я.А., Соболева Е.А.

Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан

100008, г. Караганда, ул. Алиханова, д. 1

Целью исследования являлось получение Ni-Ag микро- и наночастиц и изучение их электрокаталитической активности в гидрировании *n*-нитробензойной кислоты (*n*-НБК) с образованием основного продукта – *n*-аминобензойной кислоты, применяемой в синтезах ряда лекарственных препаратов.

Ni-Ag микро- и наночастицы были приготовлены химическим восстановлением солей никеля и серебра гидразингидратом в водно-этанольной среде без и с добавлением поливинилпирролидона в качестве полимерного стабилизатора. Для получения Ni-Ag частиц были использованы 3 методики синтеза, которые различаются последовательностью проведения процесса восстановления: 1 – совместное восстановление катионов никеля и серебра; 2 – последовательное восстановление катионов никеля, затем в этой же водно-этанольной среде – восстановление катионов серебра; 3 – восстановление катионов серебра с последующим восстановлением катионов никеля. Для проведения экспериментов были выбраны следующие мольные соотношения реагентов: $[\text{NiCl}_2 + \text{AgNO}_3]:\text{N}_2\text{H}_4 = 0,06:1,50$; $[\text{NiCl}_2 + \text{AgNO}_3]:\text{NaOH} = 0,06:0,12$ $\text{NiCl}_2:\text{AgNO}_3 = 0,04:0,02$.

Согласно данным рентгенофазового анализа в составе Ni-Ag частиц, синтезированных по трем методикам, содержатся кристаллические фазы только металлов никеля и серебра. Микроскопические исследования показали, что методика восстановления оказывает заметное влияние на морфологию получаемых частиц. Так, частицы Ni+Ag, приготовленные по 1 методике, собраны в крупные (~1 мкм) округлые агломераты с возможной поллой серединой. Каждый агломерат состоит из более мелких зерен размерами от 60 до 200 нм. В образующихся частицах по 2 методике присутствуют кристаллиты, состоящие только из Ag или из Ni, имеющих удлиненную форму с толщиной 70–130 нм. В Ni-Ag-частицах (3 методика) присутствуют довольно крупные (~1,5–2,0 мкм) округлой формы кристаллиты с более мелкими зернами из Ag, покрытыми плотной оболочкой, состоящей из мелких частичек Ni. Такие кристаллические образования можно отнести к структурам типа «ядро в оболочке».

Согласно выполненным экспериментам по электрогидрированию *n*-НБК все синтезированные Ni-Ag частицы являются электрокаталитически активными в исследуемом процессе: скорость гидрирования варьируется в пределах 7,9–9,0 мл H₂/мин, конверсия гидрируемого вещества составляет 95–99 %. Следует отметить, что электрохимическое восстановление *n*-НБК на медном катоде (без катализатора) проходит со скоростью 3,7 мл H₂/мин и конверсией 63,9 %. Таким образом, выполненными исследованиями установлено, что Ni-Ag микро- и наночастицы являются эффективными катализаторами в электросинтезе *n*-аминобензойной кислоты.

СИНТЕЗ КРИСТАЛЛОВ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ МОНОХАЛЬКОГЕНИДОВ ЖЕЛЕЗА

Пузанова И.Г.⁽¹⁾, Чареев Д.А.^(2,3)

- ⁽¹⁾ Российский химико-технологический университет
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9
- ⁽²⁾ Институт геологии рудных месторождений, петрографии,
минералогии и геохимии РАН,
119017, г. Москва, Старомонетный пер., д. 35
- ⁽³⁾ Институт экспериментальной минералогии РАН
142432, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 4

Сегодня сверхпроводимость – это одна из наиболее исследуемых областей физики, явление, открывающее многочисленные перспективы. Моноселениды железа, включая легированные серой и теллуром относятся к широкому классу железосодержащих сверхпроводников, представляют огромный интерес для фундаментальной физики ввиду простоты их кристаллической структуры и элементного состава. Кроме того, к их достоинствам можно отнести относительную стабильность при хранении на воздухе, отсутствие токсичных элементов в составе и большие критические магнитные поля.

Целью данной работы стала разработка методов синтеза высококачественных образцов монокристаллов железа, легированных теллуром и серой и их первичная характеристика.

Синтез кристаллов проходил в солевых расплавах, при помощи метода газового транспорта и методом испарения растворителя. Синтез проводился в замкнутых цилиндрических реакционных сосудах из кварцевого стекла в горизонтальном температурном градиенте. В качестве транспортного реагента в методе газового транспорта и методе солевых расплавов применялся безводный хлорид алюминия с добавками хлоридов и бромидов щелочных металлов. В методе испарения растворителя использовался расплав теллура.

При использовании метода солевых расплавов были получены достаточно крупные монокристаллы $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ для исследования свойств соединений с использованием различных физических методов. Состав кристаллов был определен при помощи рентгеноспектрального микроанализа.

Наиболее интересным полученным образцом был FeSe , содержащий 40% Te ($\text{FeSe}_{0.6}\text{Te}_{0.4}$). Было исследовано эластосопротивление двух соединений – $\text{FeSe}_{0.6}\text{Te}_{0.4}$ и синтезированного ранее $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, имеющих близкий химический состав, но существенно различаются по электронным свойствам.

ВЛИЯНИЕ МАЛЕАТ-ИОНА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИНК-НИКЕЛЕВОГО ПОКРЫТИЯ

Романюк Е.В., Марыгина Ю.В., Протасова И.В.

Воронежский государственный университет

394018, г. Воронеж, Университетская пл., д. 1

Цинк-никелевые покрытия используют как противокоррозионные покрытия, а также в качестве промежуточного продукта при получении никелевого катализатора для гидрирования органических соединений. В составе данных покрытий имеются интерметаллидные фазы, которые могут оказывать влияние на электрохимические свойства конечного продукта.

В данной работе проводилась оценка влияния малеат-иона на закономерности процессов, протекающих на электролитическом и обесцинкованном в 2 М NaOH Zn-Ni покрытия толщиной $1,2 \pm 0,05$ мкм, осажденном в потенциостатическом режиме при -1150 мВ. Исследования проводились в растворах с постоянным pH $10,7 \pm 0,1$ при добавлении малеат-иона в растворах 0,1 М NaOH + X М $C_4H_2O_4^{2-}$ (X = 0,01; 0,02; 0,05 М).

На основании анализа циклических вольтамперограмм, полученных в режиме многократного повторения катодно-анодной поляризации в 0,1 М NaOH, в диапазоне потенциалов от -1000 мВ до 400 мВ установлено, что в процессе осаждения и обесцинкования цинк-никелевого покрытия происходит его наводороживание. Это приводит к увеличению скорости катодного восстановления водорода (в 5 раз) и скорости окисления накопленного в объеме водорода (в 2÷3 раза) на свежеприготовленных электродах по сравнению с повторно поляризуемыми.

В растворах, содержащих малеат-ион, различие между свежеприготовленными и повторно поляризуемыми электродами сохраняется. В тоже время, как на осажденном, так и на обесцинкованном покрытии снижается скорость катодного процесса при добавлении в раствор малеат-иона. Эта закономерность сохраняется на всех циклах поляризации. Для осажденного покрытия в пределах изученных концентраций малеат-иона не было выявлено четкой зависимости скорости катодного восстановления водорода от его концентрации. Это может быть обусловлено параллельно протекающим окислением цинка из осажденного покрытия. В случае обесцинкованного покрытия снижение скорости катодного процесса от концентрации малеат-иона зависит от потенциала катодной поляризации и меняется в пределах: $\partial \lg(i_k) / \partial \lg(C_{ми}) = -0,06 \div -0,24$.

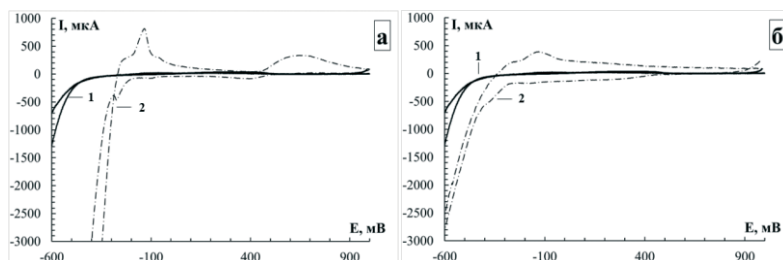
Для всех типов покрытий количество растворенного в электроде водорода и скорость его окисления, отражающаяся на циклических вольтамперограммах в виде максимумов тока при -600 мВ, уменьшаются в растворах с малеат-ионом по сравнению с фоновым раствором щелочи. В случае осажденного покрытия, после значительного уменьшения скорости окисления водорода, обусловленного добавлением малеат-иона в концентрации 0,01 М, наблюдается дальнейшее ее снижение $\partial \lg(i_{II}) / \partial \lg(C_{ми}) = -0,12$. Для обесцинкованного покрытия эта зависимость проявляется сильнее $\partial \lg(i_{II}) / \partial \lg(C_{ми}) = -0,25$.

ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ

Тарасова Д.А., Кропачева Т.Н.

Удмуртский государственный университет
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д. 1

Получение «зеленого водорода» путем электролиза с использованием в качестве сырья воды является экологически чистым процессом, который может стать альтернативой производству водорода из углеводородного сырья. Стоимость электрохимического производства водорода определяется в числе прочих факторов и перенапряжением выделения водорода на катоде, которое можно варьировать путем химического модифицирования поверхности электрода. В настоящей работе исследована возможность использования палладия как электрокатализатора выделения водорода в растворе H_2SO_4 с использованием в качестве катода: (1) стеклоуглеродного электрода (СУ); (2) СУ электрода, модифицированного полимерной пленкой хитозана (СУ/хитозан); (3) СУ/хитозан электрода с включенным в пленку металлическим палладием (СУ/хитозан/Pd). Ожидалось, что пленка полисахарида хитозона, содержащего большое количество NH_2 -групп, будет способствовать более прочному закреплению ионов $Pd(II)$ на электроде, что приведет к повышению каталитической активности палладия. Было установлено, что в случае не модифицированного СУ электрода добавление в раствор соли $Pd(II)$ приводит к снижению потенциала электровосстановления ионов водорода ($2H^+ + 2e \rightarrow H_2$) и значительному росту катодного тока вследствие осаждения на поверхности электрода мелкодисперсных частиц палладия ($Pd^{2+} + 2e \rightarrow Pd$) (рисунок, а). Электрокаталитическое действие добавок $Pd(II)$ в раствор в случае СУ/хитозан электрода оказалось значительно ниже.



Циклические вольтамперограммы: (а) СУ электрода (1) СУ электрода при добавлении в раствор $0,8 \text{ ммоль/дм}^3 Pd(II)$ (2); (б) СУ/хитозан электрода (1), СУ/хитозан/Pd электрода (2). Среда H_2SO_4 ($0,1 \text{ моль/дм}^3$)

Композитный СУ/хитозан/Pd электрод также проявляет каталитическую активность в реакции выделения водорода (рисунок, б). Однако эффективность включенного в пленку металлического палладия ниже, чем ионной формы палладия в растворе. Необходим дальнейший поиск способов включения палладия в полимерные пленки на поверхности твердых электродов.

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА
НА МЕТАЛЛОПОДОБНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ,
СИНТЕЗИРОВАННОМ МЕТОДОМ СВС**

Третьякова В.В., Симонов Г.А., Пантелеева В.В., Шейн А.Б.

Пермский государственный национальный исследовательский университет
614068, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15

Водород на сегодняшний день является самым экологичным источником энергии. Одним из методов получения водорода служит электролиз. Основными затратами в этом методе являются большие расходы на электроэнергию. Их можно заметно снизить за счет подбора эффективных и недорогих материалов с относительно невысоким перенапряжением выделения водорода. Материалы для электродов должны обладать высокой электрокаталитической активностью, износостойкостью и коррозионной стойкостью. В ряде работ была обнаружена подобная активность среди металлоподобных соединений, в частности, силицидов переходных металлов. Однако одни и те же электроды могут иметь разные показатели в зависимости от состава электролита. В данной работе изучены кинетика и механизм реакции выделения водорода (р.в.в.) на дисилициде молибдена (MoSi_2), полученном методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, в кислом и щелочном электролитах; исследована электрохимическая активность MoSi_2 в р.в.в. На катодных поляризационных кривых MoSi_2 -электрода в растворах 0,5 М H_2SO_4 и 1,0 М NaOH наблюдается наличие тафелевских участков с наклонами 0,070 и 0,068 В, соответственно. Перенапряжение выделения водорода при $i = 1 \text{ A/cm}^2$ для MoSi_2 в 0,5 М H_2SO_4 составило 0,54 В, а в 1,0 М NaOH – 0,47 В. Таким образом, можно заключить, что MoSi_2 в исследованных электролитах относится к материалам с невысоким перенапряжением выделения водорода; при этом в растворе щелочи перенапряжение меньше, чем в растворе кислоты. Спектры импеданса MoSi_2 -электрода при потенциалах тафелевской области в 0,5 М H_2SO_4 представляют собой емкостные полуокружности, в 1,0 М NaOH состоят из емкостной полуокружности при высоких частотах и индуктивной дуги при низких частотах. Для моделирования р.в.в. на силициде использована эквивалентная электрическая схема, фарадеевский импеданс которой состоит из последовательно соединенных сопротивления R_1 и параллельной R_2C_2 -цепочки (при $R_2 > 0$, $C_2 > 0$ в кислой среде; при $R_2 < 0$, $C_2 < 0$ в щелочной среде), отвечающей адсорбции атомарного водорода на поверхности электрода; импеданс двойнослойной емкости моделируется элементом постоянной фазы CPE_1 . На основе постоянно- и переменноточковых диагностических критериев механизмов р.в.в. установлено, что кинетические параметры катодного процесса на MoSi_2 в кислом и щелочном электролитах близки к теоретическим для замедленной стадии переноса заряда в маршруте разряд – электрохимическая десорбция. Обнаружено, что дисилицид молибдена в исследованных электролитах представляет перспективный электродный материал, проявляющий активность в реакции электрохимического выделения водорода.

ВЛИЯНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ОСАЖДЕНИЯ НА СОСТАВ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ЦИНК-НИКЕЛЕВОГО ПОКРЫТИЯ

Филимонова И.Г., Бурмицкий А.А., Протасова И.В.

Воронежский государственный университет

394018, г. Воронеж, Университетская пл., д. 1

Цинк-никелевое покрытие имеет отличные механические и антикоррозионные свойства. Существует много работ, в которых рассматривается его получение, но до сих пор нет четкого представления о самом механизме электроосаждения. Это приводит к затруднению при выборе режима получения покрытий с определенными свойствами.

Целью исследования было найти взаимосвязь между потенциалом осаждения Zn–Ni покрытия и его фазовым составом на основе результатов вольтамперометрических измерений. В данной работе проводили анализ зависимостей на предмет идентификации фазового состава Zn–Ni покрытия, осажденного на никелевую подложку в потенциостатическом режиме при потенциалах: -900 , -950 , -1000 , -1040 , -1050 , -1070 , -1100 мВ 600 с из раствора состава: 0.2 М $ZnSO_4$; 0.2 М $NiSO_4$; 0.5 М NH_4Cl ; 2 М NH_3 . Вольтамперометрические зависимости получали в 2 М $NaOH$ в потенциодинамическом режиме (5 мВ/с). Оценку фазового состава хронопотенциометрическим методом осуществляли в 2 М $NaOH$ при плотности тока 0.025 мА/см².

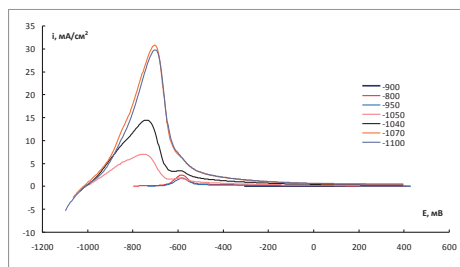


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые в 2М NaOH

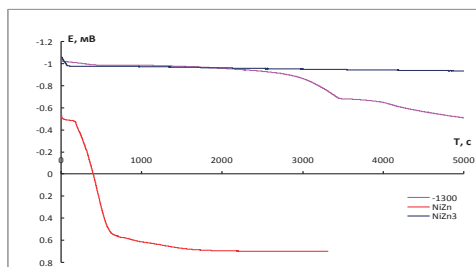


Рис. 2. Хронопотенциограмма на покрытии в растворе 2М NaOH

Полученные вольтамперометрические зависимости позволили выделить области потенциалов окисления цинка из чистой фазы Zn и из γ -NiZn₃ (анодный максимум тока при $-1100 \div -650$ мВ) и из β -NiZn фазы ($-650 \div -500$ мВ) (рис. 1). Наличие образующихся при осаждении фаз и их состав подтвердилось хронопотенциометрическими измерениями (рис. 2). Регистрируемые потенциалы растворения фаз отвечают потенциалам окисления интерметаллических фаз NiZn₃ (γ -фаза) и NiZn (β -фаза) (рис. 2). Кулонометрический анализ полученных зависимостей показал, что с увеличением катодного потенциала стабилизируется количество β -фазы, а заряд расходуется на накопление γ -фазы и Zn.

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
РАСТВОРОВ ПЕРХЛОРАТА ЩЕЛОЧНЫХ
И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В СУЛЬФОЛАНЕ**

Юсупова А.Р., Кузьмина Е.В., Колосницын В.С.

Уфимский институт химии УФИЦ РАН

450054, г. Уфа, пр. Октября, д. 71

Методом молекулярной динамики с использованием неполяризуемого силового поля OPLSaa проведено моделирование растворов солей хлорной кислоты щелочных (Li, Na, K) и щелочноземельных (Mg, Ca) металлов в сульфолане (SL) в мольном соотношении 1:20 (~0.5 М). Оценены физико-химические характеристики растворов электролитов и исследовано строение сольватных комплексов катионов металлов.

Рассчитанные величины плотности растворов LiClO_4 и NaClO_4 в SL отличаются от экспериментально измеренных менее чем на 0.6 %. Можно предположить, что расчетные величины плотностей растворов KClO_4 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ и $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ в сульфолане также близки к измеренным величинам. Плотность растворов солей хлорной кислоты щелочноземельных металлов выше плотности растворов солей щелочных металлов и увеличивается в ряду $\text{LiClO}_4 > \text{NaClO}_4 > \text{KClO}_4 > \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 > \text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$.

Коэффициенты самодиффузии компонентов растворов электролитов на основе щелочных металлов (Me^{n+} , CO_4^- , SL) находятся в диапазоне $(0.27 \div 0.85) \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, что на порядок выше по сравнению с растворами щелочноземельных металлов $((0.020 \div 0.096) \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с})$. Более низкие коэффициенты самодиффузии компонентов растворов щелочноземельных металлов объяснены большим размером сольватных комплексов катионов Mg^{2+} и Ca^{2+} .

Расчетные величины удельной электропроводности (σ) растворов перхлоратов щелочных металлов в сульфолане уменьшаются в ряду $\text{Li}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ и находятся в диапазоне $(2.5 \div 5.4) \text{ мСм см}^{-1}$. В случае щелочноземельных металлов величина σ на порядок ниже, чем для щелочноземельных $(0.37 \div 0.48) \text{ мСм см}^{-1}$ и уменьшается в ряду $\text{Mg} > \text{Ca}$.

Расчетные числа переноса катионов щелочных металлов в растворах MeClO_4 в сульфолане составляют порядка 0.4, а щелочноземельных металлов – 0.2.

Построены и проанализированы функции радиального распределения (ФРР) сульфолана и перхлоратного аниона вокруг катионов. Рассчитаны координационные числа (КЧ) интегрированием ФРР. КЧ для катионов по сульфолану составляет $\text{Li}^+ = 4.46$, $\text{Na}^+ = 5.38$, $\text{K}^+ = 5.60$, $\text{Mg}^{2+} = 5.90$, $\text{Ca}^{2+} = 7.45$; по перхлорат-аниону - $\text{Li}^+ = 0.02$, $\text{Na}^+ = 0.10$, $\text{K}^+ = 0.14$, $\text{Mg}^{2+} = 0.10$, $\text{Ca}^{2+} = 0.80$.

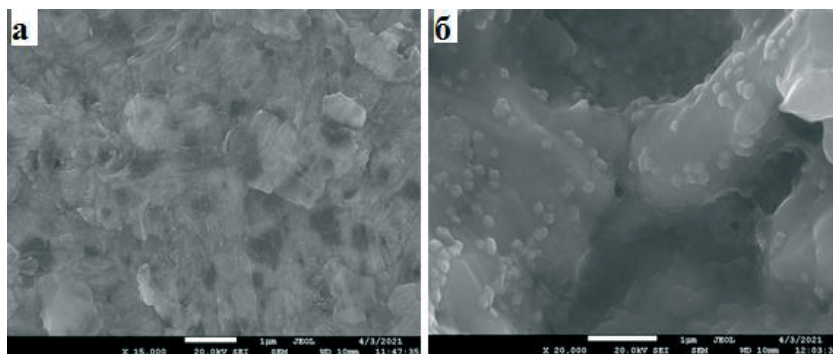
Работа выполнения в рамках государственного задания: тема № 121111900148-3.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ГАЛЬВАНОТЕРМИЧЕСКИХ CuZn ПОКРЫТИЙ*Амелина Н.С., Бирюков А.И.*Челябинский государственный университет
454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129

В результате преимущественного растворения цинка из сплавов CuZn возможно получение меди с высокоразвитой пористой поверхностью. Материалы на основе пористой меди находят широкое применение в водородной и углеводородной энергетике, катализе, в биотехнологии, в литий-ионных батареях, в производстве высокочувствительных датчиков топливных элементов.

В данной работе исследовали растворение исходного сплава CuZn в 1М растворе соляной кислоты. Сплав-прекурсор изготавливали методом гальванотермического цинкования меди. Цинковое покрытие наносили на предварительно подготовленные (отполированные и обезжиренные) образцы меди. Цинк осаждали из цинкатного электролита при плотности тока $0,03 \text{ А/м}^2$ в течение 5 минут. Полученное покрытие имело толщину $16 \pm 2 \text{ мкм}$. Далее образцы промывались дистиллированной водой, высушивались и подвергались отжигу при 300°C в атмосфере азота в течение 5 мин. На поверхности меди, вследствие диффузии цинка в медь, образовывались пленки светло-желтого цвета.

Селективное растворение цинка из сплава CuZn проводили в 1 М растворе HCl в течение 72 ч. По истечении времени выдержки полученные пленки исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (см. рисунок). Результатом преимущественного растворения цинка с поверхности медно-цинкового покрытия являются поры на поверхности образцов размером до 100 нм. Углубления на поверхности образцов свидетельствуют о том, что коррозия имеет локальный характер. Помимо всего прочего, на поверхности образцов образовалось большое количество кристаллов CuCl кубической формы размерами около 100-200 нм. Химический состав данных кристаллов определяли при помощи микрорентгеноспектрального химического анализа.



Электронно-микроскопические изображения гальванотермического покрытия: *a* – до выдержки в 1 М HCl; *б* – после выдержки в 1 М HCl

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА
ЧИСТОГО И In-ЗАМЕЩЕННОГО
ГЕКСАГОНАЛЬНОГО СЛОЖНОГО ОКСИДА $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$**

Андреев Р.Д., Анимица И.Е.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Водородная энергетика в настоящее время является объектом повышенного интереса как одна из перспективных отраслей альтернативной энергетики. В том числе приоритетными являются работы, направленные на создание топливных элементов с твердооксидной мембраной. Важной составляющей данных работ является поиск материалов, обладающих высокими значениями протонной проводимости. Возможность проявления оксидными материалами протонной проводимости связана с процессом диссоциативного поглощения молекул воды из газовой фазы, что в свою очередь обуславливается наличием вакантных позиций в кислородной подрешетке данных материалов. Особый интерес вызывают соединения со структурным разупорядочением кислородной подрешетки – в них дефицит обусловлен отсутствием части атомов кислорода в кристаллической решетке. На данный момент наибольшее число исследований по поиску высокопроводящих протонных проводников посвящено исследованию кубических и искаженных перовскитов, гексагональные же фазы ранее практически не исследовались. Однако недавние исследования показывают, что гексагональные сложные оксиды способны демонстрировать крайне высокие значения протонной проводимости за счет присутствия в их структуре кислородно-дефицитных слоев. Таким образом, гексагональные перовскитоподобные сложные оксиды представляют интерес как перспективные протон-проводящие материалы.

В данной работе было произведено исследование структуры, процессов гидратации и транспортных свойств соединений состава $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$ и $Ba_5In_{2,1}Al_2Zr_{0,9}O_{12,95}$. Полученные высокие значения протонной проводимости позволяют рассматривать данные соединения в качестве перспективных материалов для протонообменных мембран в водородных топливных элементах.

Образцы были получены классическим твердофазным методом. Методом рентгенофазового анализа была произведена рентгенофазовая аттестация осушенных и гидратированных образцов; методом Ритвельда был произведен полнопрофильный анализ. С помощью термогравиметрического анализа впервые были исследованы процессы гидратации образцов. Впервые были исследованы транспортные свойства данных соединений. Методом импедансной спектроскопии было произведено исследование электропроводности в широком интервале температур в атмосферах с различными парциальными давлениями паров воды. Также были произведены измерения электропроводности в широком интервале парциальных давлений кислорода. Был произведен расчет парциальных проводимостей образцов в атмосферах с различным содержанием паров воды.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-23-20003.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И МОРФОЛОГИИ КЕРАМИКИ $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Ti}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{O}_4$ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Бажал В.В.⁽¹⁾, Деева Ю.А.^(1,2), Мирзорахимов А.А.⁽¹⁾, Упорова А.М.^(1,2),
Кадырова Н.И.⁽²⁾, Чупахина Т.И.^(2,3)

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт химии твердого тела УрО РАН

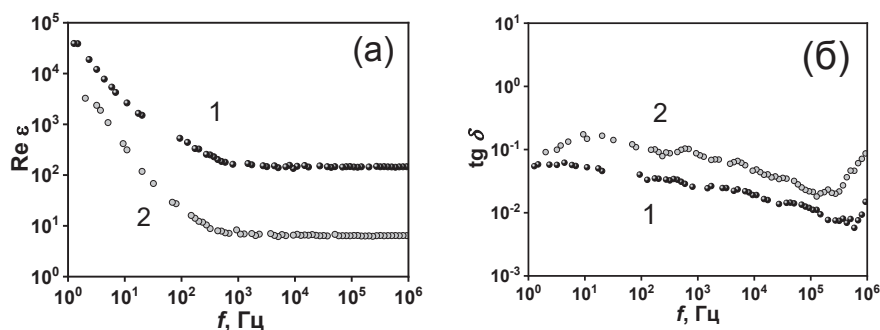
620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

⁽³⁾ Уральский государственный горный университет
620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, д. 30

Диэлектрическая проницаемость является одним из основных параметров вещества, используемого при разработке емкостных устройств, в связи с чем применение материалов с высокой диэлектрической проницаемостью позволяет существенно снизить их физические размеры.

Получение твердого раствора состава $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Ti}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{O}_4$ осуществляли по прекурсорной методике, так, в начале был оттитрован тетраизопропилат титана, оксиды и нитраты растворяли в азотной кислоте и дистиллированной воде соответственно. Полученную смесь с избытком аммония лимоннокислого выпаривали до получения геля и воспламенения реакционной смеси. Термическую обработку проводили 8 ч при 950°C , затем прессовали в таблетки и спекали при температуре 1200°C . Термобарическую обработку (ТБО) проводили при давлении 25 кБар и $t = 1000^\circ\text{C}$.

Исследована зависимость диэлектрической проницаемости керамики состава $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Ti}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{O}_4$ (см. рисунок) от частоты в интервале от 1 Гц до 1 МГц. Была исследована зависимость тангенса диэлектрических потерь от частоты.



Зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса диэлектрических потерь (б) от частоты при комнатной температуре для образцов до (1) и после (2) ТБО

Установлено, что термобарическая обработка приводит к увеличению диэлектрической проницаемости и снижению тангенса диэлектрических потерь.

ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ Nb-ЗАМЕЩЕННЫХ ФОРМ ПОЛИСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ

Беляева Е.А., Коваленко Л.Ю., Бурмистров В.А.

Челябинский государственный университет
454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129

Одним из наиболее актуальных и действенных способов повышения протонной проводимости твердых электролитов является катионное или анионное допирование кристаллической решетки. Вместе с тем в исследованиях меньше внимание уделяется изовалентному замещению, рассмотрению влияния электронной конфигурации центральных атомов на величину проводимости. В связи с этим целью работы было исследование свойств Nb-замещенных форм полисурьмяной кислоты (ПСК).

В качестве объекта исследования выбран известный низкотемпературный протонный проводник ПСК состава $\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $1 < n < 4$, кристаллизующаяся в структурном типе пирохлора (пр.гр.симв. Fd3m), в качестве допанта – ионы Nb^{+5} . Ионы сурьмы и ниобия имеют близкие радиусы: $r(\text{Nb}^{+5}) = 0,69$ нм; $r(\text{Sb}^{+5}) = 0,74$ нм, но разную электронную конфигурацию.

Синтез образцов проводили методом соосаждения растворов, содержащих ионы Sb^{+5} и Nb^{+5} , с последующим гидролизом в избытке дистиллированной воды. Согласно данным РФА, полученные образцы кристаллизуются в структурном типе пирохлора.

Протонпроводящие свойства ПСК, допированной ионами ниобия (соотношение Nb/Sb составляло 1/20), исследовали методом импедансной спектроскопии с помощью Elinx-Z1000J в диапазоне частот 1 Гц–2 МГц. Ячейку с образцом держивали в колбах с определенной влажностью, которую задавали над зеркалом насыщенных растворов солей.

На годографах импеданса можно выделить полуокружности в высокочастотной области, свидетельствующие о транспорте протонов внутри частиц, и прямые линии в низкочастотной области, характеризующие процессы на электродах. С увеличением влажности полукруг сдвигается в высокочастотную область.

По высокочастотной отсечке на ось активных сопротивлений определили величину активного сопротивления и с учетом геометрии ячейки нашли удельную проводимость (см. таблицу).

**Значения удельной проводимости Nb-замещенных форм ПСК
при различных относительных влажностях**

RH, %	10	32	58	95
σ, См/м	$7,6 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$

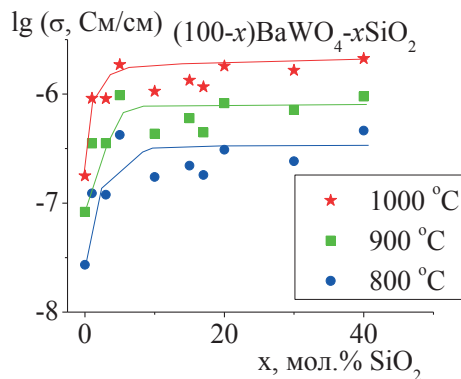
Наблюдается экспоненциальная зависимость протонной проводимости от относительной влажности (см. таблицу). В докладе будут рассмотрены механизмы транспорта ионов по каналам структуры в зависимости от количества допанта.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОМПОЗИТОВ $\text{BaWO}_4\text{-SiO}_2$ *Белятова В.А., Гусева А.Ф., Пестерева Н.Н.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В работе твердофазным методом получены композиты $(1-x)\text{BaWO}_4\text{-}x\text{SiO}_2$. Фазовый состав композитов и их термодинамическая стабильность подтвержден соответственно методами РФА. Обнаружен композитный эффект гетерогенного допирования вольфраматов бария: добавление 1-5 мольных процентов нано – SiO_2 к BaWO_4 приводит к росту проводимости более чем на порядок.

В работе были получены политермы проводимости композитов $(1-x)\text{BaWO}_4\text{-}x\text{SiO}_2$. Для подтверждения ионного характера проводимости исследуемых композитов исследована зависимость электропроводности композитов с разным содержанием дисперсной добавки от парциального давления кислорода в газовой фазе. Было показано, что проводимость композитов $(1-x)\text{BaWO}_4\text{-}x\text{SiO}_2$ с разным содержанием SiO_2 не зависит от давления кислорода, что указывает на ее ионный характер.

Зависимость проводимости композитов $(100-x)\text{BaWO}_4\text{-}x\text{SiO}_2$ от мольного содержания дисперсной добавки SiO_2 представлена на рисунке.



Концентрационная зависимость электропроводности композитов $(100-x)\text{BaWO}_4\text{-}x\text{SiO}_2$

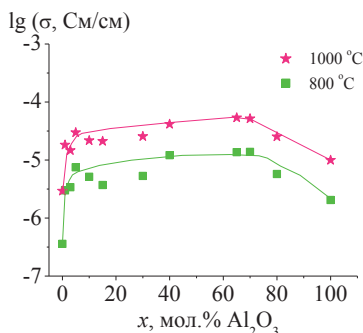
При последовательном добавлении SiO_2 до 5 мольных % электропроводность резко возрастает, а затем перестает изменяться (кривая выходит на плато). Рост проводимости композита при введении дисперсной добавки обсуждается в рамках модели пространственного заряда.

Результаты исследований получены в рамках выполнения государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ, регистрационный номер проекта АААА-А20-120061990010-7.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОМПОЗИТОВ $\text{CaWO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ *Бояршинова А.А., Гусева А.Ф., Пестерева Н.Н.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В работе твердофазным методом получены композиты $(100-x)\text{CaWO}_4\text{-}x\text{Al}_2\text{O}_3$. Фазовый состав композитов и их термодинамическая стабильность подтвержден соответственно методами РФА и ТГ-ДСК. Методом СЭМ-ЭДА исследована морфология композитов. Обнаружен композитный эффект гетерогенного допирования вольфрамов кальция: добавление 1-5 мольных процентов нано - Al_2O_3 к CaWO_4 приводит к росту проводимости в 12 раз.

В работе были получены политермы проводимости композитов $(100-x)\text{CaWO}_4 - x\text{Al}_2\text{O}_3$, исследованы зависимости электропроводности композитов с разным содержанием дисперсной добавки от парциального давления кислорода в газовой фазе. Было показано, что проводимость композитов $(100-x)\text{CaWO}_4 - x\text{Al}_2\text{O}_3$ с разным содержанием Al_2O_3 не зависит от давления кислорода, что указывает на ее ионный характер. Так же ионный характер проводимости композитов был подтвержден измерениями чисел переноса ионов кислорода методом ЭДС. Зависимость проводимости композитов $(100-x)\text{CaWO}_4 - x\text{Al}_2\text{O}_3$ от мольного содержания дисперсной добавки Al_2O_3 представлена на рисунке.



Концентрационная зависимость электропроводности композитов $(100-x)\text{CaWO}_4 - x\text{Al}_2\text{O}_3$

При добавлении 1 мольного % Al_2O_3 электропроводность резко возрастает. При больших концентрациях оксида алюминия проводимость композита плавно возрастает, а затем уменьшается, достигая значения проводимости Al_2O_3 . Такой вид концентрационной зависимости (кривая с максимумом) характерен для систем ионный проводник-диэлектрик.

Результаты исследований получены в рамках выполнения государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ, регистрационный номер проекта АААА-А20-120061990010-7.

СИНТЕЗ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ**BaLa_{2-x}Gd_xIn₂O₇ И BaLa₂In_{2-x}Y_xO₇***Веринкина Е.М., Анимитца И.Е., Корона Д.В.*

Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Важной задачей современной химии твердого тела является поиск соединений с высокими значениями протонной проводимости. В связи с этим большое внимание заслуживают слоистые перовскиты со структурой Раддлседена – Поппера, общая формула которых $A_{(n-1)}A'_2B_nX_{(3n+1)}$. Эти соединения представляют широкий спектр высокотемпературных протонных проводников, которые сильно различаются по величине проводимости. Основным способом получения материалов с улучшенными транспортными свойствами обычно служит метод *гетеро*-валентного допирования по разным катионным подрешеткам исходной кристаллической матрицы. Однако, для слоистых перовскитов было показано [1], что изменение радиуса допанта (то есть, геометрического фактора) оказывает более значительное влияние на подвижность ионных носителей (в том числе, протонов), и, следовательно, на ионную проводимость, нежели тип разупорядочения (концентрация и вид дефектов). Как результат, метод *изовалентного* допирования, когда радиусы допанта и иона-хозяина отличаются, может приводить к значимому повышению ионной проводимости материалов.

В данной работе изучены твердые растворы BaLa_{2-x}Gd_xIn₂O₇ и BaLa₂In_{2-x}Y_xO₇ ($x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$). В качестве изовалентных допантов нами были выбраны Gd³⁺ ($r=1.107 \text{ \AA}$) для La³⁺-подрешетки ($r=1.216 \text{ \AA}$) и Y³⁺ ($r=0.90 \text{ \AA}$) для In³⁺-подрешетки ($r=0.80 \text{ \AA}$). Твердофазный синтез образцов был проведен из предварительно прокаленных оксидов и карбонатов соответствующих металлов. Синтез проводился на воздухе при ступенчатом повышении температуры в интервале 800 – 1200°C с промежуточными перетираниями в агатовой ступке в среде гексана.

Цель данной работы заключается в установлении областей гомогенности твердых растворов и зависимости изменения электропроводности от содержания допантов в исходной фазе BaLa₂In₂O₇. Методом импедансной спектроскопии были исследованы электрические свойства фаз в широком диапазоне температур при различных значениях парциальных давлений паров воды. На основании проведенных измерений были сделаны соответствующие выводы о влиянии содержания допанта на протонную проводимость. Проведено сравнение транспортных свойств с твердыми растворами на основе BaLaInO₄.

1. *Tarasova N.A., Animitsa I.E. Materials A^{II}LnInO₄ with Ruddlesden – Popper structure for electrochemical applications: Relationship between ion (oxygen-ion, proton) conductivity, water uptake, and structural changes // Materials. 2022. Vol. 15, Nr 1. P. 114.*

ХИМИЧЕСКОЕ ГАЗОФАЗНОЕ ОСАЖДЕНИЕ Ag-СОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ: ЭФФЕКТ VUV-АКТИВАЦИИ

Викулова Е.С.⁽¹⁾, Гуляев С.А.^(1,2), Шутилов Р.А.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Институт неорганической химии СО РАН

630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3

⁽²⁾ Новосибирский государственный университет

630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2

Серебросодержащие материалы традиционно используют в качестве антибактериального агента в различных медицинских изделиях, в том числе для покрытия медицинских имплантатов. Комбинация Ag с другими благородными металлами, например Au, Pt, Ir, обеспечивает анодное растворение серебра, что существенно усиливает биологическое действие. Такие улучшенные материалы востребованы для иммунодепрессных групп больных, в частности, онкологических.

Удобную платформу для получения предлагаемых гетерометаллических систем на объектах сложной формы, к которым относятся имплантаты, представляет химическое газофазное осаждение (MOCVD). Основные исследования в области MOCVD Ag-содержащих материалов направлены на разработку эффективных прекурсоров или способов vaporization. Значительно меньшее внимание уделено дополнительной стимуляции процессов осаждения. Наряду с классическим термическим MOCVD с использованием специальных газов-реагентов, превалирует плазма-активированное осаждение.

В данной работе впервые протестирован эффект активации вакуумным ультрафиолетом (VUV-MOCVD). MOCVD эксперименты проводили в следующих условиях: $T(\text{испарителя}) = 120\text{ }^\circ\text{C}$, $T(\text{осаждения}) = 200\text{--}240\text{ }^\circ\text{C}$, $\nu(\text{Ar}) = 9\text{ л/ч}$, $\nu(\text{H}_2) = 6\text{--}12\text{ л/ч}$, $p = 5\text{--}6\text{ Торр}$, используя прекурсор $[\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})]_2$ (cod = циклооктадиен-1,5, hfac = гексафторацетилацетонат-ион). Источником излучения была эксимерная Xe ($\lambda = 172\text{ нм}$) или Ar ($\lambda = 130\text{ нм}$) VUV-лампа. Образцы получены на Si(100) пластинах, в том числе покрытых Ir (~500 нм), и изучены методами сканирующей электронной микроскопии, включая *in situ* поперечный срез покрытия (FIB), рентгенофазового и энергодисперсионного анализа.

Показано, что облучение активирует процесс осаждения: например, на Si при $240\text{ }^\circ\text{C}$, $\nu(\text{Ar}) = 9\text{ л/ч}$ и $\nu(\text{H}_2) = 12\text{ л/ч}$ без VUV получены наночастицы, с VUV – сплошная пленка. На слое Ir, при более низких $\nu(\text{H}_2)$, осаждение серебра происходит только в облучаемой зоне. Это открывает новые возможности для формирования характера распределения антибактериального компонента по поверхности имплантата.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых-кандидатов наук МК-6148.2021.1.3.

**ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ
В Nd-ДОПИРОВАННОМ СЛОЖНОМ ОКСИДЕ BaLaInO₄**

Галишева А.О., Завиралова В.Д., Тарасова Н.А., Анимица И.Е.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Развитие такой актуальной и высокотехнологичной отрасли, как водородная энергетика, включает в себя, в том числе, разработку и создание различных электрохимических устройств. Среди них особое место занимают топливные элементы, для работы которых необходимо создание новых материалов, характеризующихся комплексом функциональных свойств. Сложные оксиды, обладающие высокими значениями ионной (O^{2-} , H^+) проводимости, могут быть использованы в качестве материала электролита твердооксидных топливных элементов. При этом использование протонпроводящих сложных оксидов имеет ряд преимуществ, таких как понижение рабочих температур (до 300 – 500 °С) и увеличение эффективности.

Широко известные протонпроводящие сложные оксиды характеризуются структурой перовскита или производной от нее. В качестве представителя нового класса протонных проводников недавно была описана фаза BaLaInO₄ со структурой Раддлесдена-Поппера. Было показано, что акцепторное и донорное допирование катионных подрешеток приводит к росту кислородно-ионной и протонной проводимости вплоть до ~1.5 порядка величины. Однако, эти типы допирования сопровождаются изменением как геометрических размеров элементарных ячеек, так и концентрации кислородных дефектов. Соответственно выявить эффекты влияния двух различных факторов (геометрического и концентрации дефектов) не представляется возможным. Исходя из этого, проведение изовалентного замещения катионной подрешетки BaLaInO₄ представляет научный интерес с целью более детального изучения протонного переноса в блочно-слоевых структурах.

В настоящей работе проведено изовалентное допирование La-подрешетки BaLaInO₄ ионами Nd³⁺, доказана способность образцов к обратимой гидратации, измерены температурные зависимости электропроводности. Установлено, что изовалентное замещение BaLaInO₄ приводит к росту кислородно-ионной и протонной проводимости. В атмосфере влажного воздуха при температурах ниже 500 °С как недопированный, так и допированный образцы являются протонными проводниками с долей протонного переноса ~90–95 %.

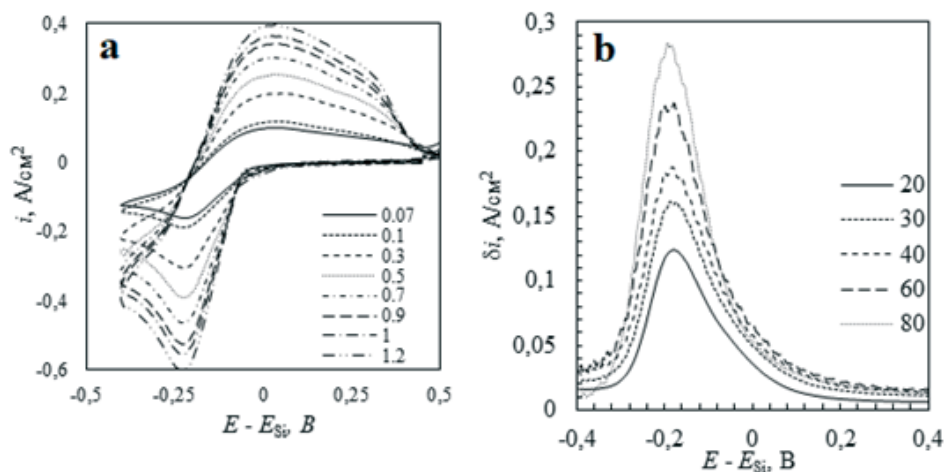
ЭЛЕКТРОСАЖДЕНИЕ КРЕМНИЯ ИЗ РАСПЛАВА $KCl-CsCl-K_2SiF_6$ *Гевел Т.А., Жук С.И., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Целью данной работы было изучение катодного процесса электровосстановления кремния на стеклоглереде в расплаве $KCl-CsCl-K_2SiF_6$ и получение кремниевых материалов электролизом расплава.

Эксперименты проводили в закрытой трехэлектродной кварцевой ячейке в атмосфере высокочистого аргона. В качестве вспомогательного электрода выступал монокристаллический кремний, электродом сравнения служил кремниевый электрод.

Для фиксации вольтамперограмм и кривых квадратной вольтамперометрии использовали потенциостат-гальваностат AUTOLAB 302N.

Были получены кривые вольтамперометрии и квадратной вольтамперометрии на стеклоглереде (см. рисунок). Путем анализа полученных кривых было установлено, что электроосаждения кремния на стеклоглереде протекает в одну 4-электронную стадию в условиях обратимой электрохимической реакции.



Кривые вольтамперометрии и квадратной вольтамперометрии на стеклоглеродном электроде

Работа выполнена в рамках соглашения № 075-03-2022-011 от 14.01.2022 (номер темы FEUZ-2020-0037).

СИНТЕЗ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ФОСФОРЗАМЕЩЕННЫХ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНАТА КАЛЬЦИЯ*Давлетбаев К.⁽¹⁾, Галишева А.О.^(1,2), Тарасова Н.А.^(1,2)*⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Из-за мировой экологической и экономической ситуации к развитию водородной энергетики приковано большое внимание, вследствие чего перед исследователями ставится задача нахождения наиболее эффективных и устойчивых материалов, которые впоследствии можно будет применять в качестве твердого электролита в твердооксидных топливных элементах. В развитии данного направления наиболее перспективными являются электролиты, представляющие собой сложные оксиды со структурой перовскита и обладающие протонной проводимостью. Как правило, для таких соединения оптимизация их свойств достигается путем различного рода замещений. Метод оксоанионного допирования ранее положительно зарекомендовал себя при модификации структуры и свойств перовскитоподобных соединений. В настоящей работе данный метод применен получения фосфорзамещенных сложных оксидов на основе цирконата кальция.

Исследуемые образцы получали с помощью твердофазного синтеза, используя в качестве исходных реагентов ZrO_2 , $CaCO_3$, $NH_4H_2PO_4$. Спекание образцов проводили в интервале температур 800 – 1300 °С с шагом 100 °С, перетирая составы в керамической ступке в среде этилового спирта перед каждым термическим воздействием. Время выдержки на каждой стадии отжига составляло 24 часа. Фазовый состав полученных образцов определял методом порошковой рентгеновской дифракции. Электрические свойства полученных образцов исследовались методом импедансной спектроскопии при варьировании температуры и влажности атмосферы.

КАРБОКСИЛАТНЫЙ СИНТЕЗ ДИМОЛИБДАТА ЛАНТАНА $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ *Дмитриенко Д.Д., Портнов И.С., Нохрин С.С.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

На сегодняшний день в качестве материала для электролитических мембран ТОТЭ наиболее широко используется оксид циркония ZrO_2 со структурой дефектного флюорита, стабилизированный 8 мол.% оксида иттрия (YSZ). Однако твердые электролиты на основе YSZ имеют высокие рабочие температуры, а также подвержены деградации свойств вследствие изменения фазового состава при эксплуатации топливного элемента. Относительно новым классом кислород-ионных проводников, описанным в литературе, является семейство фаз LAMOX с базовым соединением $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Кубическая β -модификация $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ характеризуется структурной разупорядоченностью кислородной подрешетки, что обеспечивает сопоставимый со стабилизированным ZrO_2 уровень ионной проводимости. Однако β -модификация стабильна только при температурах выше $\sim 580^\circ\text{C}$, при более низких температурах существует моноклинная α -модификация. Наличие структурного фазового перехода $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 \leftrightarrow \beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ существенно ограничивает возможности практического применения $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Метод катионного допирования традиционно широко используется в качестве способа оптимизации функциональных свойств ионных проводников.

Целью настоящей работы было получение по модифицированной карбоксилатной технологии димолибдата лантана и изучение его электрических свойств в сравнении с образцами, полученными по классической твердофазной технологии. Для синтеза использовали декагидрат оксалата лантана и гептамолибдат аммония, точное содержание в которых оксидов лантана и молибдена определили методом термогравиметрии. Синтез проводили и в классическом варианте при прокаливании смесей исходных реагентов, и с использованием растворных технологий.

**КИСЛОРОД-ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ
ПЕРОВСКИТОВ LaInO_3 И $\text{La}_2\text{InZnO}_{5.5}$:
ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ**

Егорова А.В.⁽¹⁾, Морхова Е.А.⁽²⁾, Белова К.Г.⁽¹⁾, Анимица И.Е.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Самарский национальный исследовательский университет
443086, г. Самара, ул. Московское шоссе, д. 34

Важной задачей современного неорганического материаловедения является модификация структуры известных соединений и, как следствие, оптимизация их физико-химических свойств. Традиционно, для модификации структуры используются методы катионного допирования. Однако, существует другой способ организации кислородного дефицита – это создание многоподрешеточных структур. В частности, введение в В-подрешетку соответствующих разнозарядных катионов в соотношении 1:1 может привести к ситуации, когда часть позиций кислорода остается не заполненной. Этот метод был подробно исследован для перовскитов состава $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$. Однако для перовскитов $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ в литературе такие методы модифицирования структуры не описаны. И в этой связи, имеется широкое поле для кристаллохимического дизайна новых многоподрешеточных структур на основе $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ и получения новых соединений с улучшенными свойствами.

В настоящей работе в качестве модельной системы выбран перовскитоподобный сложный оксид – LaInO_3 . Структура индата лантана состоит из наклоненных октаэдров $[\text{InO}_6]$ с ионами La^{3+} , расположенными между соседними октаэдрическими единицами. В качестве второго катиона В-подрешетки используется цинк.

В настоящей работе был получен по стандартной керамической технологии новый кислород-дефицитный ромбический перовскит состава $\text{La}_2\text{InZnO}_{5.5}$. Образец $\text{La}_2\text{InZnO}_{5.5}$ был аттестован методами РСА, СЭМ, ДРС и атомно-эмиссионной спектроскопией. Исследование электрических свойств проводилось с помощью комбинированного теоретического подхода, состоящего из геометрическо-топологического анализа, моделирования энергии валентного центра связи и расчетов теории функционала плотности (DFT). Расчеты DFT показали, что энергия миграции кислорода для цинксодержащего перовскита на 0.2 эВ ниже, чем для LaInO_3 . Электропроводность измеряли в интервале температур 400–1000 °С и при различных парциальных давлениях кислорода 10^{-18} – $2 \cdot 10^{-1}$ атм. Установлено, что $\text{La}_2\text{InZnO}_{5.5}$ является кислород-ионным проводником ($\sigma \approx 10^{-5}$ См/см) при $T < 550$ °С на воздухе с экспериментальной энергией активации ионов 0.79 эВ по сравнению с 0.97 эВ для LaInO_3 , что согласуется с теоретическим значением.

Е.А. Морхова благодарит грант РФФИ 20-33-90018 (выполнение кристаллохимических и квантово-химических расчетов).

ПОЛУЧЕНИЕ Li-In СПЛАВА МЕТОДОМ IN-SITU*Ильина Е.А.⁽¹⁾, Лялин Е.Д.^(1,2), Кузнецова Т.А.^(1,2)*⁽¹⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

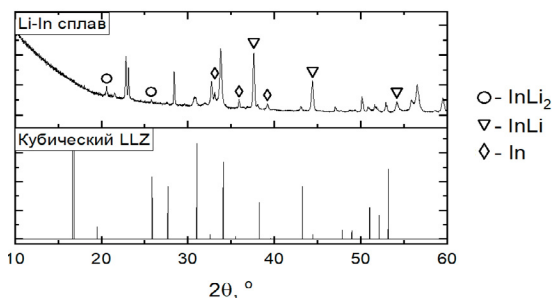
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Проблема создания полностью твердофазных литий-ионных источников тока на основе твердого электролита $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ состоит в высоком межфазном сопротивлении на границе с Li анодом. Использование металлических сплавов на основе лития в качестве анодных материалов может быть одним из решений проблем связанных с высоким сопротивлением межфазной границы, дендритообразованием лития и высокой реакционной способностью чистого лития.

При получении Li-In сплава с различным содержанием лития (40-80 ат% Li) методом in-situ твердый электролит нагревали на плитке C-MAG HP 7 (КА, Германия) при 250 °С и наносили In. Затем прокаткой наносили Li, определенной массы, в боксе с атмосферой аргона MB-Unilab (MBraun, США). В качестве твердого электролита был использован композит на основе $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ с добавкой 1 масс% $40.2\text{Li}_2\text{O} \cdot 5.7\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 54.1\text{SiO}_2$ стекла. Твердый электролит имел кубическую структуру и ионную проводимость $2.8 \cdot 10^{-4}$ См/см при 25 °С. Полученные образцы Li|In|твердый электролит|In|Li помещали в ячейку и нагревали до 200 °С в токе Ag (ос.ч.) для формирования сплава. В качестве примера на рисунке представлена дифрактограмма Li-In сплава с 70 ат% Li, наблюдается присутствие пиков In, InLi и InLi_2 , данный состав характерен для сплава, согласно фазовой диаграмме In–Li. При приготовлении сплава с небольшим содержанием лития – заметной диффузии Li по поверхности In при формировании сплава не наблюдалось, что приводило к образованию двухфазного покрытия – сплав и In, в который не продиффундировал Li. Метод in-situ оказался предпочтительнее для формирования обогащенных по литию сплавов (>40 ат% Li).



Дифрактограмма In-Li сплава (70 ат%Li) сформированного in-situ

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК-4015.2021.1.3.

**ОКСОАНИОННОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ ИНДАТА БАРИЯ:
СИНТЕЗ И ПЕРВИЧНАЯ АТТЕСТАЦИЯ СВОЙСТВ***Канакина С.А., Алябышева И.В.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

На сегодняшний день актуальной остается проблема поиска экологически чистых и возобновляемых источников энергии. Водородные источники тока часто воспринимают как идеальное решение глобальных проблем энергетики. В связи с этим многие исследователи обращают свое внимание на поиск и разработку оптимального протонного электролита с улучшенными свойствами.

Объектами данного исследования были выбраны производные от сложного оксида $Ba_2In_2O_5$, обладающего кислородно-ионной и протонной проводимостью. Известно, что для возможности практического применения необходимо стабилизировать его высокотемпературную модификацию в широком температурном интервале, что может быть достигнуто методом гомогенного допирования, например при замещении индия: $Ba_2In_{2-x} \Xi_x O_{5+\delta}$. В основном в литературе представлены исследования, где в качестве допанта используются металлические элементы. Но не менее интересным представляется гомогенное допирование неметаллическими элементами, то есть оксоанионное допирование. Исследования показали, что при минимальном количестве допанта при $x=0.1-0.2$ стабилизируется кубическая симметрия и проводимость возрастает на 3 порядка величины [1].

В настоящей работе были получены образцы на основе индата бария при замещении части полиэдров $[InO_4]$ в структуре браунмилерита на оксоанионы $[\Xi O_4]^n$, где $\Xi = Si, V$. Синтез осуществляли твердофазным методом из предварительно обработанных исходных веществ квалификации ос.ч.: $BaCO_3$, In_2O_3 , V_2O_5 и SiO_2 . Смесь подвергалась ступенчатому отжигу в течение 12 часов в температурном интервале 800-1200°C с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта. Данными рентгенофазового анализа установлен их фазовый состав: твердые растворы с бором получены однофазными, при введении бора объем элементарной ячейки уменьшается. Рентгенограммы Si-допированных твердых растворов имеют дополнительный пик, который не удалось идентифицировать.

Для проведения электрических измерений полученный порошок прессовали в таблетки диаметром 7 мм, толщиной 1–2 мм и спекали при температуре 1300 °С 24 часа. Электропроводность измеряли методом электрохимического импеданса (Z-1000P, Elins, Россия) в частотном диапазоне 100Гц–3МГц в сухой ($pH_2O=3 \cdot 10^{-5}$ атм) и влажной ($pH_2O=2 \cdot 10^{-2}$ атм) атмосферах в интервале температур 200–900 °С. Первичные данные по электрическим свойствам показали, что оксоанионное замещение приводит к небольшому улучшению электрических свойств.

1. Shin J.F., Orera A., Apperley D.C., Slater P.R. Oxyanion doping strategies to enhance the ionic conductivity in $Ba_2In_2O_5$ // J. Mater. Chem. 2011. Vol. 21. P. 874–879.

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ДЕАЛЛОИНГ СПЛАВОВ Cu-Zn И Ag-Zn
В ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ,
СОДЕРЖАЩИХ ХОЛИН ХЛОРИД И МОЧЕВИНУ**

Кондина А.И.⁽¹⁾, Роженцев Д.А.⁽²⁾, Шуров Н.И.⁽²⁾, Ткачев Н.К.⁽²⁾

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

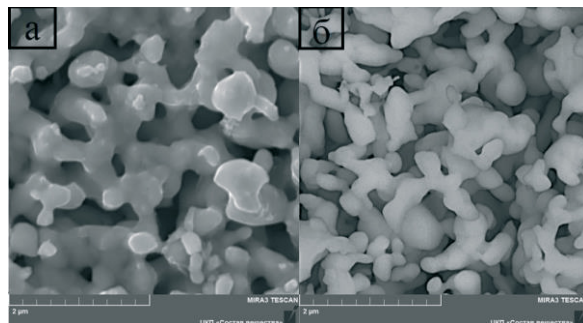
⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Глубокие эвтектические растворители (DES) – это новый тип ионных жидкостей, которые формируют эвтектику с точкой плавления намного ниже, чем любой из отдельных компонентов (как правило, органическая соль и вещество, содержащее полярные группы).

Целью данной работы является синтез нанопористых меди и серебра из сплавов Cu-Zn и Ag-Zn путем селективного анодного растворения в смеси холин хлорида $C_5H_{14}ClNO$ и мочевины $(NH_2)_2CO$ с добавками дихлорида цинка.

В качестве исходных образцов были оцинкованы пластины меди и серебра в расплаве $KCl-NaCl-ZnCl_2$ (масс. % 23,9; 7,5; 68,6) и Zn^0 в виде порошка в течение 1,5 часов. Примерная толщина полученного диффузионного покрытия на поверхности металлов составляла 12 мкм. Эти образцы подвергались деаллоингу (селективному анодному растворению) в стандартной трех-электродной электрохимической ячейке: катод – латунная пластина, анод – оцинкованная медь или серебро (рабочий электрод), электрод сравнения – серебряная проволока.

На рисунке (а) показано СЭМ изображение образца Ag-Zn после селективного анодного растворения при плотности тока 4 mA/cm^2 , $T = 133^\circ\text{C}$ и времени выдержки 25 минут 10 секунд; (б) Cu-Zn при плотности тока 5 mA/cm^2 , и времени выдержки 20 минут. В результате деаллоинга была получена взаимно-непрерывная структура пор и лигаментов порядка 100 нм.



СЭМ изображение образца Ag-Zn после деаллоинга (Det: SE) (а);

СЭМ изображение образца Cu-Zn после деаллоинга (Det: SE) (б)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 20-03-00267а).

**ИЗУЧЕНИЕ КОРРОЗИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СПЛАВА
HASTELLOY C2000 С РАСПЛАВОМ FLiNaK С ДОБАВКАМИ Li₂O**

*Зайков Ю.П.^(1,2), Никитина Е.В.^(1,2), Карфидов Э.А.^(1,2), Селиверстов К.Е.^(1,2),
Кузнецова А.В.^(1,2), Иванов Е.А.^(1,2)*

⁽¹⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Изучено коррозионное поведение материала Hastelloy C2000 в галогенидных расплавах для создания новых пирохимических технологий переработки отработанного ядерного топлива. В работе было рассмотрено влияние искусственно вводимых во фторидный расплав кислородсодержащих примесей (Li₂O), которые оказывают значительное влияние на коррозионный процесс. Конкретизирован механизм коррозии металлического конструкционного материала в расплавленных галогенидах щелочных металлов и оценено влияние природы анионов солевого расплава на процесс коррозионного взаимодействия с металлическими материалами и роль кислородсодержащих соединений (Li₂O) в коррозионных процессах в галогенидных расплавах.

Основными причинами коррозии является взаимодействие хрома и молибдена с кислородосодержащими примесями в солевом электролите и/или в газовой атмосфере над расплавом.

Скорость коррозии сплава Hastelloy C2000 увеличивается при выдержке в солевом электролите в следующем ряду:



Для образцов, выдержанных в расплаве фторидов щелочных металлов, характерна питтинговая (FLiNaK) и язвенная коррозия (FLiNaK + Li₂O)

Работа выполнена при поддержке РФФИ 20-21-00022 Росатом.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СИНТЕЗ ЦЕОЛИТА ZSM-5*Мамедова Г.А.*

Нахчыванское отделение НАН Азербайджана

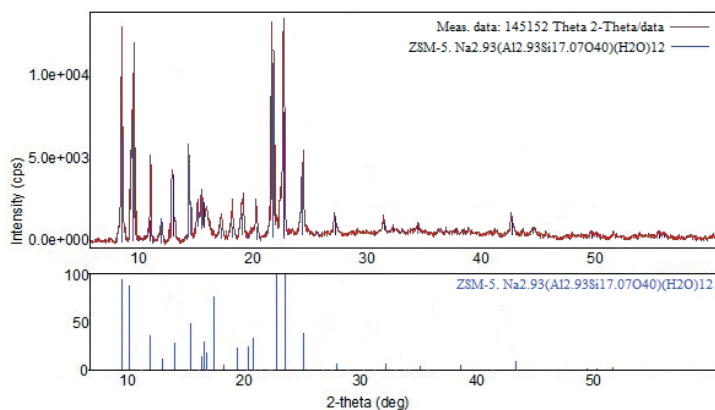
7000, г. Нахчыван, пр. Гейдара Алиева, д. 76

Процесс синтеза цеолитов очень чувствителен по отношению к температуре, т.е. во многих случаях небольшое изменение температуры приводит к протеканию процесса в ином направлении.

Эксперименты по гидротермальному синтезу цеолита типа ZSM-5 проводили в температурном интервале 100–200 °С.

Идентификация цеолитовой фазы проведена рентгенографическим (2D PHASER «Bruker» ($\text{CuK}\alpha$, 2θ , 20–80°)), термогравиметрическим (NETZSCH STA 449F3 STA449F3A-0757-M), ИК-спектроскопическим (Nicolette IS-10) и электронно-микроскопическим (Hitachi 3000 TM (увеличение 30000 раз)) методами анализа.

Согласно полученным экспериментальным данным цеолит ZSM-5 со 100 % степенью кристалличности и фазовой чистотой кристаллизуется в узком интервале температуры, то есть оптимальной температурой синтеза является 120 ± 5 °С. На рисунке представлена дифрактограмма синтезированного цеолита ZSM-5 со 100 % степенью кристалличности.



Дифрактограмма синтезированного цеолита ZSM-5 со 100 % степенью кристалличности

Процесс кристаллизации ZSM-5 был изучен также при 100 и 150 °С. Как показал рентгенофазовый анализ при 100 °С кристаллизация протекает не до конца и цеолит ZSM-5 характеризуется сравнительно низким значением степени кристаллизации. При 150 °С также процесс протекает не до конца, получается продукт с низким значением степени кристалличности, время обработки увеличивается и помимо цеолита ZSM-5 образуются и алюмосиликаты – анортит и альбит.

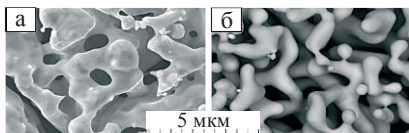
**МИКРОТВЕРДОСТЬ ПАЛЛАДИЯ, ПОЛУЧЕННОГО
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ДЕАЛЛОИНГОМ СПЛАВОВ Ag-Pd
В РАСПЛАВЛЕННЫХ ГАЛОГЕНИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Маркелова Н.И.⁽¹⁾, Ситников Л.В.⁽²⁾, Кулик Н.П.⁽²⁾, Ткачев Н.К.⁽²⁾

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал по получению нанопористых металлов деаллоингом сплавов в водных растворах. Намного меньше известно о селективном анодном растворении в высокотемпературных ионных жидкостях и свойствах полученных пористых структур. Цель работы – определение микротвердости по Виккерсу сплавов $Ag_{40}Pd_{60}$ и $Ag_{58}Pd_{42}$ после электрохимического деаллоинга в расплавленных эвтектиках галогенидов щелочных металлов. В результате деаллоинга были получены структуры с пора́ми размером 1-10 мкм (см. рисунок). Содержание Ag на поверхности и в объеме материала близко к 0. Условия деаллоинга и определенные величины микротвердости конечных продуктов представлены в таблице.



Поверхность образцов после деаллоинга:

(а) – $Ag_{40}Pd_{60}$ в расплаве Li, Cs, K / Cl при плотности тока $i = 17 \text{ mA/cm}^2$;

(б) – $Ag_{58}Pd_{42}$ в расплаве Cs, K, Na / Cl при потенциале $E = 0.3 \text{ В}$

Условия деаллоинга и микротвердость по Виккерсу (HV)

Сплав	Условия деаллоинга				HV, МПа
	Электролит	$T, ^\circ\text{C}$	i или E	Время, с	
$Ag_{40}Pd_{60}$	Исходный сплав				141
	$LiCl_{0.57}CsCl_{0.26}KCl_{0.17}$	308	17 mA/cm^2	3600	34
		312	0.45 В	2400	22
		400	0.30 В	3600	18
		500	0.35 В	3600	15
$Ag_{58}Pd_{42}$	Исходный сплав				131
	$LiCl_{0.57}CsCl_{0.26}KCl_{0.17}$	400	0.20 В	3600	3
			0.10 В	5500	7
	$CsCl_{0.455}KCl_{0.245}NaCl_{0.30}$	540	0.20 В	4200	6
			0.30 В	3300	4

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 20-03-00267а).

**СТРОНЦИЙЗАМЕЩЕННЫЙ ЦИРКОНАТ ЛАНТАНА
КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ КЕРАМИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ
ДЛЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ**

Тимофеев К.А.⁽¹⁾, Медведев Д.А.^(1,2), Волокитина Е.А.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В широкий круг задач, относящихся к области компетенций биомедицинского материаловедения, входит до сих пор до конца не решенная проблема эффективной остеоинтеграции имплантата при возмещении дефектов костной ткани при травмах и заболеваниях костной ткани. Известные на сегодняшний день материалы, как резербируемые, так и нерезербируемые, которые могут потенциально быть использованы в качестве костных аллотрансплантатов, имеют ряд достоинств и недостатков. Это позволяет говорить о том, что создание нового нетоксичного нерезербируемого материала, сочетающего в себе высокие остеоинтегративные и прочностные характеристики, является актуальной задачей, решение которой позволит обеспечить условия для адекватного возмещения костных дефектов с последующим ремоделированием прилегающей костной ткани.

Результаты выполненных поисковых исследований показали, что применение в качестве нерезербируемого аллопластического импланта кальцийдопированного цирконата лантана является возможным и демонстрирует положительные результаты в процессе костного ремоделирования. Выбор данного материала был обусловлен тем, что кристаллическая решетка цирконата лантана толерантна для различного рода замещений, в том числе ионами кальция и стронция. Однако, несмотря на перспективные первичные результаты, данный подход требует всестороннего развития, как с точки зрения травматологии и физиологии, так и химического материаловедения. На сегодняшний день остаются неясными влияние природы металла- на процессы остеоинтеграции. В частности, не изучена возможность ионного обмена аугмента и костной ткани. Отсутствуют данные по маркерам костного ремоделирования в эксперименте. Не установлена степень биомеханического соответствия аугмента на основе цирконата лантана и костной ткани.

В настоящем исследовании получена керамика на основе недопированного и стронцийзамещенного цирконата лантана. Определены основные физико-химические характеристики керамических материалов. Установлено влияние метода синтеза и присутствия в структуре допанта на целевые характеристики потенциальных аллотрансплантатов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 22-25-20037.

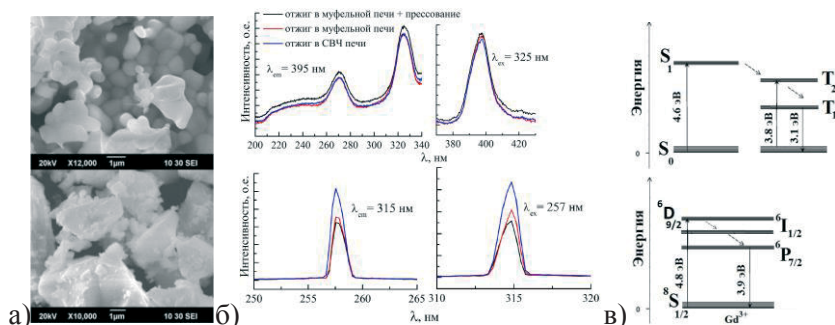
МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРНЫХ И МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ ОЛИВИНОВОЙ МАТРИЦЫ NaGdGeO_4

Меленцова А.А., Зубков В.Г., Липина О.А., Чуфаров А.Ю., Тютюнник А.П.

Институт химии твердого тела УрО РАН
620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

В настоящее время большое внимание исследователи уделяют модификации структурных и оптических характеристик германатов NaREGeO_4 ($RE =$ редкоземельный элемент) со структурой оливина путем применения различных методов синтеза соединений. В ходе данной работы матрицы NaGdGeO_4 были получены с помощью цитратно-нитратного метода. Дальнейшая подготовка образцов включала следующие стадии: прессование, отжиг в стандартной муфельной печи либо в СВЧ-печи и закалку. Конечные продукты синтеза имели орторомбическую структуру с пространственной группой $Pnma$ ($Z = 4$).

Методом растровой электронной микроскопии изучена морфология поверхности порошков (рисунок, а), определены средние размеры частиц. Исследована удельная поверхность ($S_{уд}$) образцов, установлено, что использование в процессе синтеза микроволнового излучения способствует двукратному увеличению $S_{уд}$. На заключительном этапе изучено влияние условий синтеза на люминесцентные свойства NaGdGeO_4 . Спектры возбуждения ($\lambda_{em} = 315$ нм) содержат линию при 257 нм, соответствующую переходу $^8S_{1/2} \rightarrow ^6D_{9/2}$ в ионах Gd^{3+} . Последующие безызлучательные переходы способствуют заполнению $^6P_{7/2}$ состояния, после чего происходит переход в основное состояние с испусканием фотона с $\lambda_{em} = 315$ нм (рисунок, б). Обнаружено, что наибольшей интенсивностью люминесценции обладает образец, подвергнутый спеканию в СВЧ печи. Спектры возбуждения снятые при $\lambda_{em} = 395$ нм (рисунок, б) содержат широкие полосы с максимумами при 270 нм и 325 нм. Данные полосы, вероятно, связаны с возникновением синглет-триплетных переходов в германий-кислородных комплексах.



СЭМ-изображения образцов NaGdGeO_4 (а);
спектры возбуждения и люминесценции образцов NaGdGeO_4 (б);
переходы в спектрах возбуждения (в)

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 20-13-00121.

**МЕТАЛЛ-ИОНООБМЕННЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ
ДЛЯ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ
РАСТВОРЕННОГО В ВОДЕ КИСЛОРОДА**

Минаков П.И., Головин И.А., Мартынов А.Э., Кравченко Т.А.

Воронежский государственный университет
394018, г. Воронеж, Университетская пл., д. 1

Цель исследования состояла в изучении металл-ионообменных наноконпозитов в процессе электровосстановления растворенного в воде кислорода.

Синтезированы и проведены исследования размеров наночастиц металла (Cu) и их емкости в металлсодержащих композитах на основе зернистых макропористых сульфокатионообменных матриц (КУ-23, Lewatit K2620) в натриевой ионной форме. Рентгенографически выявлено, что базовые частицы осажденного металла имеют наномасштабный размер (в среднем в пределах 20–30 нм). Емкость наночастиц металла находится в зависимости от числа циклов осаждения и составляет 1–10 мэкв/см³ для 1–10 циклов.

Получены экспериментальные данные по электровосстановлению растворенного в воде кислорода. Использован проточный электролизер, состоящий из рабочей катодной камеры колоночного типа с насыпным медь-ионообменным наноконпозитом и медным проволочным токоподводом и двух анодных камер с ионообменной матрицей и инертными токоотводами. Ионообменный материал выполнял функцию твердого электролита, а осажденная медь – насыпного металлического катода, что обеспечивало возможность электровосстановления растворенного в деионизованной воде кислорода. Значение поляризующего тока было наибольшим в области до электровыделения водорода.

Установлено существенное снижение концентрации растворенного в воде кислорода на выходе из зернистого слоя наноконпозита. Превышение фактической скорости процесса над фарадеевской составляющей свидетельствует о протекании параллельных маршрутов восстановления кислорода. Основной вклад вносит стадия электрохимического восстановления кислорода на поверхности зерен наноконпозита. Оставшийся кислород довосстанавливается за счет окисления наночастиц меди до оксида меди (I).

Полученные представления о механизме электровосстановления кислорода металл-ионообменными наноконпозитами положены в основу выбора наиболее эффективных технологических условий электродеоксигенации воды.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (проект № 20-08-00404а) за поддержку.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Са-ДОПИРОВАННОГО $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ *Мубинов А.А., Кремеш Х., Корона Д.В., Нохрин С.С., Анимщица И.Е.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Разработка нового поколения устройств преобразования и хранения энергии требует поиска инновационных материалов с улучшенными или рекордными характеристиками, что является актуальной задачей XXI века. Среди множества различных типов сложных оксидов фазы Раддлесдена – Поппера (РП) ($\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$) с кислородно-ионной/протонной или электронной проводимостью являются многообещающими кандидатами для электрохимических устройств и являются чрезвычайно эффективными материалами с точки зрения комплекса функциональных свойств.

В настоящее время индаты общего состава $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_n\text{In}_n\text{O}_{3n+1}$ при $n=1$, в А-позициях которых находятся катионы щелочноземельных металлов, достаточно подробно изучены как кислород-ионные и протонные проводники. Однако, фазы при $n=2$, т. е. с двумя перовскитными блоками, с точки зрения ионного переноса практически не описаны.

В работе изучены твердые растворы состава $\text{BaLa}_{2-x}\text{Ca}_x\text{In}_2\text{O}_{7-\square}$. Образцы были синтезированы твердофазным методом в температурном интервале 800–1200 °С в несколько стадий. Спекание керамических образцов для измерения электропроводности проводили при 1300 °С. Согласно данным энергодисперсионного микроанализа, катионный состав синтезированных фаз хорошо сохранялся: La (40 ат.%), Ba (19 ат.%), In (41 ат.%).

Методом рентгенофазового анализа было установлено, что область гомогенности твердого раствора ограничена составом $\text{La}_{1.9}\text{BaCa}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$. Однофазные образцы характеризовались тетрагональной сингонией кристаллографической группы $P4_2/mnm$. Введение кальция приводило к уменьшению параметра решетки a и увеличению параметра c , и, в целом, к небольшому снижению объема элементарной ячейки.

Электропроводность образцов исследована методом импедансной спектроскопии. Измерения проводили в сухой и влажной атмосфере на воздухе и в азоте. Допирование приводило к увеличению проводимости примерно на 1 порядок величины по сравнению с $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$, что можно объяснить увеличением концентрации вакансий кислорода. Это демонстрирует роль вакансионного разупорядочения при реализации O^{2-} -транспорта. Вклад ионного переноса увеличивался с уменьшением температуры, и при $T < 500$ °С ионная проводимость доминировала. В сухом аргоне или азоте энергии активации, в среднем, составляли ~ 0.8–0.9 эВ.

Во влажных атмосферах фазы способны проявлять протонную проводимость. Появление протонного вклада проводимости сопровождалось уменьшением энергии активации до ~0.6 эВ.

**РАЗРАБОТКА МЕТОДА СИНТЕЗА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ЦИРКОНАТА ЛАНТАНА
ДЛЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ**

*Мушникова А.Е.^(1,2), Галишева А.О.^(1,2), Федорова И.С.⁽¹⁾,
Белова К.Г.^(1,2), Тарасова Н.А.^(1,2)*

⁽¹⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Одной из актуальных задач современного биомедицинского материаловедения является до сих пор полностью не решенная проблема создания высокоэффективного керамического материала, пригодного для использования в качестве имплантата при remodelировании костной ткани. Как резербируемые, так и нерезербируемые материалы, известные на сегодняшний день и потенциально пригодные в качестве костных аллотрансплантатов, имеют ряд достоинств и недостатков. Соответственно, создание материала, в частности, нерезербируемого, сочетающего в себе такие характеристики, как высокая прочность и способность к остеоинтеграции и обеспечению репаративного остеогенеза прилегающей костной ткани, остается актуальным.

Известная на сегодняшний день циркониевая керамика (допированный оксид циркония ZrO_2) отличается хорошими механическими характеристиками, низким коррозионным потенциалом, отсутствием цитотоксичности и минимальной тропностью к бактериальной адгезии, что определяет возможность ее применения в качестве остеозамещающего материала. В связи с этим, весьма актуальной является задача модифицирования химического состава и структуры циркониевой керамики для получения материала с оптимальными механическими и остеотропными характеристиками.

В настоящей работе осуществлена разработка синтеза керамики на основе цирконата лантана, в том числе, допированного катионами щелочноземельных металлов. Проведена оценка влияния метода синтеза (растворный, твердофазный) на физико-химические свойства полученных керамических образцов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 22-13-00014.

**ТВЕРДЫЕ РАДИОАКТИВНЫЕ ОТХОДЫ
В ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ ХВОСТОХРАНИЛИЩАХ***Наливайко К.А., Титова С.М., Скрипченко С.Ю.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

С началом реализации Атомного проекта СССР в стране возникла необходимость в создании предприятий, обеспечивающих производство стратегически важного сырья, в том числе и металлического урана. В 1946 году в г. Глазов начал свою работу Химико-металлургический комбинат, ныне АО “Чепецкий механический завод”. В период с 1946 до 2016 г. на предприятии осуществляли переработку рудного концентрата, а впоследствии и первичных концентратов урана с получением тетрафторида урана. Как известно, при работе предприятий атомной отрасли, неизбежно происходит образование радиоактивных отходов (РАО). Для хранения таких отходов были построены приповерхностные хвостохранилища, куда осуществляли сброс пульп и шламов.

Сброс производственных отходов осуществлялся на протяжении многих десятилетий, при этом точный состав осадков хвостохранилищ и их активность, а также содержание урана оставалось неизвестным. С целью определения возможных воздействий на окружающую среду были проведены исследования осадков одного из хвостохранилищ, которые позволили бы оценить возможные риски, связанные с хранением таких РАО. Были определены физико-химические параметры осадков, такие как активность, фазовый и химический состав. Исследования показали, что осадки представлены, в основном, соединениями кальция ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 , CaF_2) и оксидом кремния, при этом содержание урана в осадке составило около 0,1 масс.%. Суммарная альфа-активность шламов составила $4 \cdot 10^4$ Бк/кг, суммарная бета-активность – $4,5 \cdot 10^4$ Бк/кг. В результате была предпринята попытка разработки технологии переработки накопленных РАО с извлечением урана для его возврата в ядерно-топливный цикл.

В связи с этим, возник интерес в исследовании осадков Хвостохранилища №1. Его эксплуатация была начата еще в 1951 г. на заре реализации первого атомного проекта страны, когда на переработку в цеха предприятия поступал именно рудный концентрат урана. Сброс отходов осуществлялся до 1980 г., после чего оно было законсервировано, то есть осадки хранятся на протяжении уже более полувека. Проведение исследований физико-химических характеристик РАО накопленных в данном хвостохранилище, а именно, установление форм нахождения актиноидов и механизмов их осаждения при формировании твердой фазы, степени их распространенности в зависимости от глубины донных осадков, миграционной активности в приповерхностные воды, позволит оценить возможные угрозы и риски для окружающей среды, что несомненно представляет актуальность в настоящее время.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-00846.

БОРИРОВАНИЕ ГРАФИТА В РАСПЛАВАХ КАЛИЕВОГО КРИОЛИТА*Руденко А.В.⁽¹⁾, Катаев А.А.⁽¹⁾, Неупокоева М.М.⁽²⁾, Ткачева О.Ю.⁽¹⁾*⁽¹⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

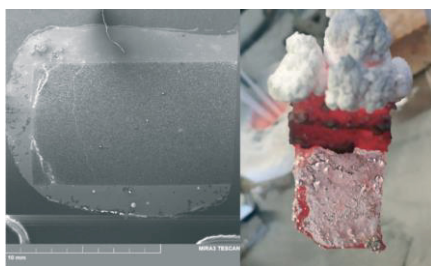
⁽²⁾ Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Исследован процесс электролитического получения боридного покрытия на графите. Процессы борирования графита и его испытания в качестве смачиваемого катода при получении алюминия методом низкотемпературного электролиза калиевого криолит-глиноземного электролита проводили в ячейках с вертикальной конфигурацией электродов. Анодом служил плотный графит. Электроосаждение боридного покрытия проводили в 2 стадии: 1) электролизом расплава $\text{KF-AlF}_3\text{-KBF}_4$ с $\text{KO}=1.3$ в гальваностатическом режиме при низких плотностях тока, необходимых для восстановления бора, при температурах 700 и 750 °С; 2) электролизом расплава $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с $\text{KO}=1.3$ при более высоких плотностях тока, необходимых для восстановления алюминия.

Определен оптимальный режим получения сплошного покрытия AlB_2 на графите (1я стадия): плотность тока 0.02 A/cm^2 , температура 700 °С, и длительность 3 ч. По данным SEM, при этих условиях на поверхности графита образуется сплошной слой AlB_2 , толщиной 7–10 мкм. Испытания графитовых катодов с покрытием AlB_2 в условиях электролиза проводили в электролите KF-NaF (10 мас.%)– $\text{AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с $\text{KO}=1.5$ при плотности тока 0.2 A/cm^2 , температуре 830 °С в течение 100 ч. Электролиз протекал стабильно. После 100 ч толщина покрытия AlB_2 на поверхности графита составила 5 мкм, при этом поверхность катода была полностью смочена алюминием. Фотография шлифа и общий вид горячего катода после 100 часового электролиза представлены на рисунке.

Таким образом, ресурсные испытания графитового катода, предварительно покрытого диборидом алюминия, подтвердили возможность его использования в качестве капающего катода при электролитическом получении алюминия в легкоплавких криолитовых расплавах в ячейках с вертикальными электродами.



А

Б

Фотография шлифа (А) и общий вид горячего катода (Б), смоченного жидким алюминием после 100 ч электролиза

ВЛИЯНИЕ pH И СИЛЫ ТОКА НА КАТОДНОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ ЧАСТИЦ ЦИНКА В СУЛЬФАТНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ*Никитин В.С., Смирнова Е.П., Останина Т.Н.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Электролитические порошки металлов имеют ряд преимуществ: разветвленная дендритная форма частиц и высокая чистота металла. Однако средний размер частиц составляет, как правило, десятки микрон. В то же время при изготовлении ряда композиционных материалов, например цинкнаполненных лакокрасочных материалов, используют порошки, состоящие из частиц размером 3–5 мкм.

При получении порошков цинка из слабокислых сульфатных растворов в области высоких токов наблюдается диспергирование, или отрыв отдельных дендритных частиц металла и их агломератов от поверхности электрода. Причиной диспергирования частиц является интенсивное образование и отрыв пузырьков водорода, ионы которого разряжаются на электроде одновременно с металлом, а также возможная пассивация поверхности труднорастворимыми гидроксидами металлов, которые могут образовываться вследствие увеличения pH в приэлектродном слое.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния величины pH и силы тока на процесс диспергирования частиц цинка на катоде.

Цинковые осадки получали из растворов, содержащих 0,1 моль/л $ZnSO_4$, 0,7 моль/л Na_2SO_4 и 0,05 моль/л $Al_2(SO_4)_3$, но с разными pH (3,5 и 4). Рабочий электрод штырькового типа был изготовлен из проволоки цинка, а вспомогательный – из цинковой фольги. Потенциал измеряли во времени относительно хлоридсеребряного электрода сравнения с помощью электрохимической станции Solartron 1280С. Электроосаждение цинка проводили при силе тока выше предельной диффузионной на гладком электроде в $K_i = 6\div 45$ раз, постоянно контролируя выбранные pH.

Было установлено, что при pH = 3,5 отрыв частиц цинка от катода происходил, начиная с $K_i = 40$. В растворе с pH = 4 диспергирование наблюдали уже при $K_i = 25$. Независимо от величины K_i и pH длительность диспергирования оставалась постоянной (3,5 мин.). На зависимости потенциала от времени электролиза поверхность электрода в период диспергирования менялась из-за отрыва частиц, вследствие чего наблюдались скачки перенапряжения. После прекращения диспергирования продолжался рост рыхлого осадка, а наблюдаемые колебания потенциала были обусловлены выделяющимся водородом. Размер частиц цинкового осадка, отрывавшихся от катода, уменьшался с повышением K_i .

Таким образом, увеличение pH от 3,5 до 4 способствует уменьшению величины K_i , при котором начинается диспергирование частиц цинка в сульфатном электролите, с 40 до 25.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТРИОКСИДА ВОЛЬФРАМА НА СТЕКЛООБРАЗУЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ ТЕЛЛУРИТНО-ЦИНКАТНОЙ СИСТЕМЫ

Носов З.К., Замятин О.А.

Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет
603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23

Исследование способности образования стекла в многокомпонентных системах является фундаментальной задачей оптического материаловедения. К настоящему времени стекла на основе диоксида теллура являются привлекательными объектами для фотоники при создании оптических волокон, усилителей и лазеров. Обладая высокими значениями показателя преломления, низкой энергией фононов и повышенной химической стойкостью, теллуритные стекла имеют низкие коэффициенты поглощения, что является заметным преимуществом, в сравнении со стеклами других систем. Одной из наиболее изученных является бинарная теллуритно-цинкчатая система. Введение третьего компонента, в частности триоксида вольфрама, позволяет модифицировать ее свойства и расширить области применения. Этот оксид способствует усилению оптических эффектов, слабо проявляющихся на легких атомах теллура и цинка, кроме того, триоксид вольфрама также проявляет достаточно широкую область стеклообразования. Однако, в литературе отсутствуют подробные сведения о данной тройной системе. В связи с этим, целью данной работы было изучение области стеклообразования в системе « $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{WO}_3$ » и исследование важнейших ее свойств. Область стеклообразования была исследована для различного мольного соотношения теллура к цинку и переменным содержанием оксида вольфрама с применением двух различных скоростей закалки расплава и установлено положение границы области стеклообразования. Выявлено, что стеклообразование наблюдается до 40%(мол.) триоксида вольфрама в широком диапазоне отношений теллура к цинку при скоростной закалке и до 30%(мол.) при низкой скорости охлаждения. Образование стеклообразной фазы было подтверждено рентгенофазовым анализом, проявляющимся в виде широкого гало, свидетельствующего об аморфной природе данного материала и отсутствии дальнего порядка в его структуре. Установлено, что до температуры 400°C не происходит заметного взаимодействия между компонентами, тогда как повышение температуры сложный оксид $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$. Последующее увеличение температуры приводит к формированию фазы ZnWO_4 . Таким образом, состав шихты перед плавлением образован сложными оксидами ZnWO_4 , $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ и исходными бинарными оксидами.

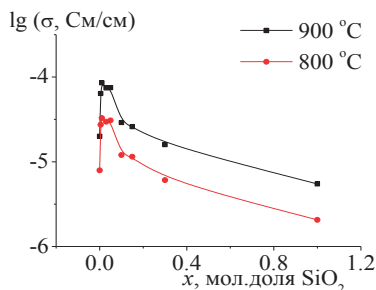
Изучены оптические свойства синтезированных стекол тройной системы во всей области прозрачности и показано, что в видимой области происходит смещение коротковолновой границы пропускания в длинноволновую часть спектра при увеличении триоксида вольфрама в стекле, а в ИК-области установлено наличие характерных полос поглощения, обусловленных ОН-группами.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОМПОЗИТОВ $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3 - \text{SiO}_2$ *Перепелица Е.В., Гусева А.Ф., Пестерева Н.Н.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В работе твердофазным методом получены композиты $(1-x)\text{La}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$. Фазовый состав композитов и их термодинамическая стабильность подтвержден соответственно методами РФА и ТГ-ДСК. Методом СЭМ-ЭДА исследована морфология композитов. Обнаружен композитный эффект гетерогенного допирования вольфрамовых лантана: добавление 1-5 мольных процентов нано- SiO_2 к $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ приводит к росту проводимости в 7 раз.

В работе были получены политермы проводимости композитов $(1-x)\text{La}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$. Для подтверждения ионного характера проводимости исследуемых композитов исследована зависимость электропроводности композитов с разным содержанием дисперсной добавки от парциального давления кислорода в газовой фазе. Было показано, что проводимость композитов $(1-x)\text{La}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$ с разным содержанием SiO_2 не зависит от давления кислорода, что указывает на ее ионный характер. Предполагается, что это кислородно-ионная проводимость, так как вольфрамат лантана (выполняющий роль матрицы композита) характеризуется кислород-ионной проводимостью, а оксид кремния является диэлектриком.

Зависимость проводимости композитов $(1-x)\text{La}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{SiO}_2$ от мольного содержания дисперсной добавки SiO_2 , представленная на рисунке, имеет вид кривой с максимумом, соответствующему 1-5 мольных % SiO_2 . При добавлении всего 1 мольного % SiO_2 электропроводность резко возрастает. При больших концентрациях оксида кремния проводимость композита плавно уменьшается, достигая значения, характерного для SiO_2 . Такой вид концентрационной зависимости (кривая с максимумом) характерен для систем ионный проводник-диэлектрик.



Концентрационная зависимость электропроводности композитов $(1-x)\text{La}_2(\text{WO}_4)_3 - x\text{SiO}_2$

Результаты исследований получены в рамках выполнения государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ, регистрационный номер проекта АААА-А20-120061990010-7.

КИНЕТИКА ОСАЖДЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ В ЦИНК-НИКЕЛЕВОЕ ПОКРЫТИЕ

Погорелова В.В., Пчельников М.О., Протасова И.В.

Воронежский государственный университет

394018, г. Воронеж, Университетская пл., д. 1

Электролитические покрытия на основе никеля и цинка обладают лучшими защитными свойствами по сравнению с покрытиями из одного металла. Они более прочные и устойчивые в агрессивных средах. На состав покрытия оказывают влияние условия его получения.

В данной работе изучался химический состав цинк-никелевого покрытия на стальном электроде марки СТ-3 в зависимости от времени его формирования и потенциала осаждения из электролитического аммиакатного раствора, содержащего катионы никеля (0,1 М) и цинка 0,3 М (рН 10,3). Для осаждения покрытия использовали трехэлектродную ячейку с разделенными катодным и анодным пространствами и платиновым анодом. Влияние потенциала изучали при $-1,070$; $-1,090$; $-1,100$ В. Кинетику осаждения компонентов в потенциостатическом режиме изучали при $-1,090$ В (н.в.э.). Оценку выхода по току (η , %) проводили путем взвешивания электрода до и после получения покрытия. Скорость осаждения никеля определяли фотометрическим методом с использованием диметилглиоксима в щелочной среде в присутствии персульфата натрия по количеству вещества, перешедшего в раствор $0,8$ М H_2SO_4 в течение 1200 с.

По результатам гравиметрического и фотоколориметрического анализов оценили выход по току и скорости осаждения никеля и цинка в покрытие при разных потенциалах (см. таблицу).

**Оценка параметров осаждения цинк-никелевого покрытия
из аммиакатного раствора осаждения на стальной электрод марки СТ3**

Е, В	-1,090				-1,070	-1,100
t, с	300	900	1200	1800	1200	1200
Q _к , Кл/см ²	1,78	3,10	5,02	8,08	5,11	5,29
q (Ni ²⁺), Кл/см ²	0,51	0,90	0,93	2,12	0,580	0,477
q (Zn ²⁺), Кл/см ²	1,27	2,20	3,97	5,74	3,68	4,28
η , %	97,44	97,07	96,72	97,33	83,43	89,96

Анализ полученных результатов показал, что количество никеля и цинка в покрытии растет с увеличением времени осаждения. Скорость осаждения цинка на всем исследованном временном интервале в 2,4–4,3 раза выше, чем никеля и растет с увеличением катодного потенциала. Скорость осаждения никеля принимает минимальное значения при $-1,090$ В и практически не меняется при изученных временах. Полученные результаты позволили предварительно выделить область потенциалов формирования интерметаллидных фаз в покрытии.

ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИЗА НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЫХЛЫХ ОСАДКОВ НИКЕЛЯ

Романенко Л.А., Илькина А.А., Даринцева А.Б., Останина Т.Н.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Одной из актуальной задачей является поиск новых источников энергии. В настоящее время использование водорода рассматривают в качестве универсального энергоносителя для устройств различного назначения и всевозможных энергоустановок. Водородная энергетика относится к «зеленой энергетике». При сгорании водорода в кислороде образуется вода, которую можно повторно использовать для получения водорода. Электролизом воды получают водород высокой чистоты. Электролитический водород получают с использованием плоских выносных электродов. Применение трехмерных электродов при производстве водорода позволит использовать более высокие рабочие плотности тока при сохранении линейных размеров самих электродов.

В работе проводится сравнительный анализ рыхлых осадков никеля, полученных в гальваностатических условиях при плотностях тока выше предельной стационарной плотности тока в 4 раза. Для получения осадков никеля использовали раствор электролита состава 0,2 моль/л NiCl_2 и 2 моль/л NH_4Cl . Предельную стационарную плотность тока устанавливали хроновольтамперометрией с использованием потенциостата AutoLAB PGSTAT 302N в трехэлектродной электрохимической ячейке, она составила 298 A/m^2 . Гальваностатический электролиз проводили на стрержневом электроде, меняя продолжительность электролиза от 5 до 40 минут с шагом 5 минут. Полученный осадок отмывали последовательно в дистиллированной воде и ацетоне. Для оценки каталитических свойств в 1 моль/л растворе NaOH получали катодные кривые восстановления водорода, которые затем представляли в координатах уравнения Тафеля на интервале рабочих плотностей тока от 0,01 до $0,04 \text{ A/cm}^2$. Большими каталитическими свойствами будет обладать тот образец, у которого величина постоянной a уравнения Тафеля будет наименьшей. Для сравнительного анализа также получали катодную кривую восстановления водорода на гладком электроде.

Наличие небольшого слоя рыхлого осадка приводит к ускорению реакции выделения водорода с 1,36 В на гладком электроде до 0,88 В на осадке, полученном через 5 минут электролиза. Наибольшими каталитическими свойствами обладает образец рыхлого осадка никеля, полученного за 20 минут электролиза.

Дальнейшее исследование предполагает тестирование полученных осадков на длительный электролиз с целью оценки сохранности структуры осадков и воспроизводимости каталитических свойств. Полученные рыхлые осадки никеля будут исследованы на каталитическую активность для реакции выделения кислорода. С целью увеличения каталитической активности выделения водорода будут проведены исследования по получению пенных структур сплавов на основе никеля.

ВЛИЯНИЕ НА ПАССИВАЦИЮ ЛАТУНИ Л63 β -АЛАНИНА В БОРАТНОМ БУФЕРНОМ РАСТВОРЕ

Сальникова Ю.Д., Рылкина М.В.

Удмуртский государственный университет
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д. 1

Потенциодинамическим методом исследовано влияние натриевой соли β -аланина на пассивацию латуни Л63 в естественно аэрируемом боратном буферном растворе (ББР) при $\text{pH}=7,42$. Исследуемым электродом служил промышленный образец латуни марки Л63. Эксперименты проводили при температуре 20 ± 2 °С. Концентрацию натриевой соли β -аланина ($C_{\beta\text{-Ala}}$) варьировали от $5 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ М.

При потенциале коррозии ($E_{\text{кор}}=0,15$ В) на поверхности латуни Л63 формируется оксидная пленка, состоящая из гидратированных слоев ZnO и/или $(\text{ZnOH})_2$ и Cu_2O . При анодной поляризации медная составляющая растворяется в виде катионов Cu^{2+} , а также образуется гидратированный слой CuO и/или $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Увеличение плотности тока при $E \geq 0,41$ В обусловлено нестационарным ростом оксидной пленки. Наличие петли гистерезиса на циклической вольтамперной кривой также подтверждает вывод о переходе латуни Л63 в пассивное состояние в ББР.

Введение натриевой соли β -аланина в фоновый электролит изменяет электрохимическое поведение латуни Л63. Потенциалы $E_{\text{кор}}$, пассивации $E_{\text{п}}$ и полной пассивации $E_{\text{пп}}$ практически не зависят от $C_{\beta\text{-Ala}}$. Однако чем выше $C_{\beta\text{-Ala}}$, тем больше скорость анодного растворения латуни. Величина плотности тока пассивации $i_{\text{п}}$ возрастает по мере повышения $C_{\beta\text{-Ala}}$. Следовательно, склонность к пассивации Л63 снижается, что связано со способностью Cu^{2+} и Zn^{2+} образовывать растворимые комплексы с анионом β -аланина. В присутствии натриевой соли β -аланина плотность тока полной пассивации ($i_{\text{пп}}$) снижается по сравнению с фоновым электролитом и постоянна при $C_{\beta\text{-Ala}} \leq 5 \cdot 10^{-4}$ М. При $C_{\beta\text{-Ala}} > 5 \cdot 10^{-4}$ М $i_{\text{пп}}$ незначительно возрастает.

Установлено, что в ББР с $\text{pH}=7,42$ натриевая соль β -аланина является депассиватором латуни Л63, инициируя образование питтингов. При потенциале, соответствующем началу вторичного возрастания тока на поляризационной кривой, на поверхности латуни фиксируются питтинги, которые репассивируются при дальнейшей анодной поляризации электрода. Потенциал питтингообразования ($E_{\text{пт}}$), отвечающий начальным стадиям депассивации латуни, не зависит от $C_{\beta\text{-Ala}}$. На поляризационных кривых можно выделить потенциал пробоя ($E_{\text{пр}}$), соответствующий устойчиво функционирующему питтингу, который незначительно уменьшается с ростом $C_{\beta\text{-Ala}}$. Визуально при $E > E_{\text{пт}}$ и $E > E_{\text{пр}}$ на поверхности латуни Л63 наблюдаются темно-оранжевые пятна и коррозионный эффект в виде небольшого количества питтингов, имеющих форму ямок травления.

**ИЗУЧЕНИЕ КОРРОЗИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
СПЛАВА HASTELLOY C2000 С РАСПЛАВОМ LiCl-KCl**

*Карфидов Э.А.^(1,2), Никитина Е.В.^(1,2), Селиверстов К.Е.^(1,2),
Кузнецова А.В.^(1,2), Романова Д.О.^(1,2)*

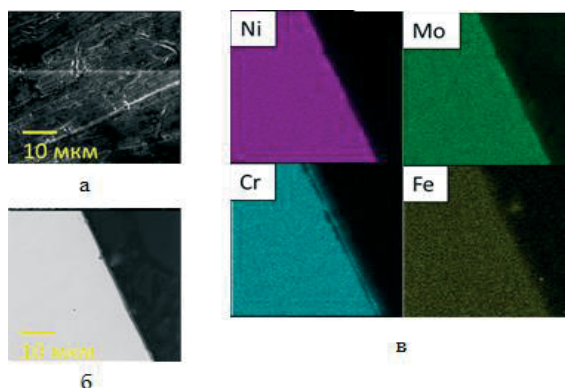
⁽¹⁾ Институт высокотемпературной электрохимии
620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20

⁽²⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Использование никель-хром-молибденовых сплавов связано с рядом проблем, обусловленных чрезвычайно высокой коррозионной активностью расплавленных галогенидов и нестабильностью структуры металлического материала при повышенных температурах, особенно при длительной выдержке в солевом галогенидном расплаве.

В работе был конкретизирован механизм коррозии металлического конструкционного материала в расплаве LiCl – KCl и оценено влияние природы анионов солевого расплава на процесс коррозионного взаимодействия с металлическими материалами.

В хлоридном расплаве происходит обеднение приповерхностного слоя по хрому, с увеличением его концентрации у границы внешнего слоя (см. рисунок). В свою очередь, перераспределение концентрации никеля вдоль фронта коррозионной атаки и в глубину образца не происходит. Это свидетельствует, что происходит сильная избирательная коррозия по более электроотрицательному компоненту сплава – хрому.



Морфология образцов сплава Hastelloy C2000 после коррозионных испытаний в расплаве LiCl-KCl: *а* – поверхность; *б* – шлиф поперечного сечения; *в* – поэлементное картирование шлифа поперечного сечения

Работа выполнена при поддержке РФФИ 20-33-90082 Аспиранты.

АНАЛИЗ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБОВ ОЧИСТКИ ХОЛОДНОКАТАНЫХ ПАЛЛАДИЕВО-МЕДНЫХ СПЛАВОВ В ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ*Сидякина Л.Е., Морозова Н.Б., Введенский А.В.*

Воронежский государственный университет

394018, г. Воронеж, Университетская пл., д. 1

Мембраны на основе Pd обладают высокой проницаемостью и селективностью к водороду в связи с высокой скоростью диссоциации и быстротой проникновения атомарного водорода в глубь металлической фазы. Это позволяет рассматривать их в качестве перспективного материала для получения сверхчистого водорода. При использовании металлических мембран, полученных методом прокатки, предъявляются дополнительные требования к чистоте поверхности металлов и сплавов. Использование органических масел при прокатке сильно загрязняет поверхность металлической фазы и тормозит процесс проникновения атомарного водорода в металл. Цель работы – провести анализ влияния различных способов очистки поверхности на параметры водородопроницаемости металлических холоднокатанных мембран Cu52Pd.

Объектами исследования выбраны палладиево-медные фольги (52 ат. % Pd и 48 ат. % Cu), полученные методом холодной прокатки. Толщина образцов 10–16 мкм. Все образцы предварительно промывались в ацетоне, подвергались воздействию ультразвука (УЗ), обработке импульсами фотонов (ИФО) в различных режимах. Электрохимическая подготовка состояла из 4-кратного циклирования в широком интервале потенциалов. Анализ чистоты поверхности проводили путем сравнения параметров водородопроницаемости, полученных методом двухступенчатой катодно-анодной хроноамперометрии. Исследования проведены в водном деаэрированном растворе 0,1M H₂SO₄ (ос.ч.).

По полученным зависимостям катодных и анодных хроноамперограмм рассчитаны диффузионные параметры водородопроницаемости: коэффициент диффузии атомарного водорода (D_H), концентрация водорода в сплаве (Δc_H), коэффициент водородопроницаемости $K_D = D_H^{1/2} \Delta c_H$. А также кинетический параметр - эффективная константа скорости экстракции атомарного водорода \bar{k} , характеризующая фазограничный переход. Установлено, что используемые в работе методы очистки поверхности позволяют облегчить процессы внедрения и ионизации H. Применение ИФО приводит не только к удалению следов органических масел, но и к развитию поверхности образцов в результате обратного осаждения сплава. Коэффициент диффузии атомарного водорода, в отличие от \bar{k} , оказался нечувствительным к предварительному воздействию ИФО и 4-кратного циклирования потенциала. Электрохимический метод обработки поверхности вносит значительный вклад в общий комплекс методов. Выявлено, что лучшим способом очистки поверхности исследуемых холоднокатанных образцов сплава Cu52Pd является промывание в ацетоне, УЗ обработка в течение 30 минут, последующая ИФО по 0,7 с при силе тока 50 А с одной стороны фольги и применение 4-кратного циклирования потенциала.

**МЕТОД СИНТЕЗА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ НА ОСНОВЕ $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$
ИЗ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ РАСПЛАВОВ***Тарутин А.П.^(1,2), Баратов С.А.^(1,2), Медведев Д.А.^(1,2)*⁽¹⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

На данный момент существует множество зарекомендовавших себя способов получения сложных оксидов требуемого состава для достижения определенных функциональных характеристик. Например, широко применяется традиционный твердофазный метод, заключающийся в перемешивании исходных оксидов или карбонатов и последующих отжигов. Однако из-за медленных диффузионных процессов в твердом теле для достижения гомогенности требуются длительные отжики при высоких температурах. Таким образом, этот метод характеризуется производственной технологичностью и простотой, но является энергетически неэффективным и времязатратным. Другим примером получения сложных оксидов является метод сжигания. Нитраты исходных веществ растворяют в воде с органическими веществами, выполняющими роль топлива. Раствор упаривают, а остаточную массу сжигают с получением гомогенного продукта. Присутствие исходных веществ в виде растворов позволяет снизить дальнейшее время и энергозатраты, требуемые для достижения гомогенности, благодаря перемешиванию исходных веществ на молекулярном уровне, но этот метод сложен в контроле и плохо масштабируем.

В рамках данной работы был рассмотрен способ получения сложного оксида $\text{Pr}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$ в качестве электродного материала для твердооксидных топливных элементов с применением низкотемпературных расплавов солей. В ходе работы были исследованы термические свойства исходных солей (ТГ-ДСК), проведено сравнение глубины фазообразования (РФА), а также однородности и микроструктуры полученных сложных оксидов (СЭМ), изготовленных твердофазным, растворным (цитрат-нитратным) и предложенным методами.

В ходе исследования материал требуемого состава был получен путем плавления смеси солей, взятых в стехеометрических соотношениях, при температуре около 60–70 °С. Перемешивание расплава позволило быстро достичь однородного распределения катионов, что необходимо для достижения однофазности конечного продукта. Образец отжигали при 1150 °С в течение 5 ч на воздухе до получения однофазного оксида. Установлено, что несмотря на ограничения в выборе исходных веществ, предложенный метод синтеза хорошо подходит для изготовления порошковых материалов на основе $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и обладает при этом преимуществами как твердофазного, так и растворных методов синтеза. Предполагается, что данный метод применим для получения гомогенных оксидных материалов, включающих такие катионы, как La, Nd, Pr, Ni, Fe, Co и Cu.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 21-73-10004).

ЭЛЕКТРОХИМИЯ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ СОЛЕЙ АММОНИЯ В НЕПРОТОЧНЫХ Zn/Br АККУМУЛЯТОРНЫХ БАТАРЕЯХ

Тюкалов А.В., Газизянова А.Р., Харанжевский Е.В.

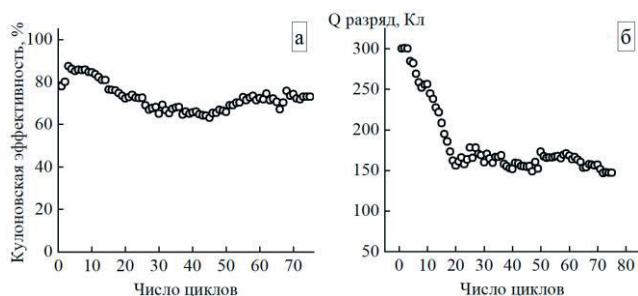
Удмуртский государственный университет

426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д. 1

В настоящее время особое внимание уделяется проточным и непроточным накопителям энергии, а именно ванадиевым проточным редокс-батареям, цинк-бромным аккумуляторам и др. Накопители энергии обладают целым рядом преимуществ: длительный срок эксплуатации, высокий ресурс работы, высокая эффективность заряда/разряда, близкая к 100 % и высокая надежность.

В настоящей работе исследована кулоновская эффективность Zn-Br стационарных накопителей непроточного типа с рабочими электролитами, содержащими ионы четвертичных солей аммония в качестве комплексобразователя. Цинк-бромный электролит готовился путем смешивания соли $ZnBr_2$, буферного раствора и четвертичной соли аммония в течение 20 мин при 20°C. Полученный электролит заливали в электрохимическую ячейку, состоящую из алебаstra, которая используется в качестве перегородки, электродов (пористого графитового войлока), а также токоотводящих пластин. Электрохимические показатели снимали на приборе потенциостат-гальваностат Р-40Х.

Исследования показали, что Zn-Br стационарный накопитель непроточного типа работает в течение 75 циклов. При этом кулоновская эффективность снижается от 1 до 20 циклов заряда/разряда до 65-70 %, а далее остается постоянным (рисунок, а). Электрический заряд разряда снижается от 300 до 150 Кл на 1-20 циклах (рисунок, б).



Зависимость кулоновской эффективности от числа циклов заряд/разряда (а); зависимость электрического заряда разряда от числа циклов заряд/разряда (б)

В работе исследовалась зависимость кулоновской эффективности от состава электролита и конструкция электрохимической ячейки. Zn-Br батарея показала кулоновскую эффективность, соизмеримую с другими накопителями энергии. Данное исследование дает возможность разрабатывать новые виды промышленных цинк-бромных накопителей энергии.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИНГИБИТОРА НАПОР-1012 ПРИ КОРРОЗИИ СТАЛИ В СЛАБОМИНЕРАЛИЗОВАННОЙ ВОДЕ

Хохрякова В.А., Рылкина М.В.

Удмуртский государственный университет
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д. 1

Ингибитор коррозии – бактерицид НАПОР-1012 – представляет собой смесь четвертичной пиридиниевой соли, неионогенного ПАВ и катионоактивного фосфорсодержащего ПАВ в смеси органических растворителей и используется в качестве противокоррозионной защиты скважинного оборудования при добыче нефти и трубопроводов, транспортирующих обводненную нефтяную эмульсию и сточные воды [1]. Показано [2], что температура пластовых вод влияет на коррозию стали.

Влияние температуры на эффективность ингибитора-бактерицида Напор-1012 при коррозии стали-3 исследовано потенциодинамическим методом в естественно аэрируемой слабоминерализованной модельной воде №5 (МВ5) следующего состава, мг/дм³: NaCl – 82; Na₂SO₄ – 74; NaHCO₃ – 80; Ca(NO₃)₂ – 82 (ГОСТ 9.502-82). Общая минерализация МВ5 составляет 0,318 мг/дм³. Температуру электролита изменяли в интервале от 20 до 60 °С. Концентрация ингибитора НАПОР-1012 (С_{инг}) составляла 10 и 20 мг/дм³.

В фоновом электролите при повышении температуры потенциал коррозии (Е_{кор}) стали уменьшается, а плотность тока коррозии (i_{кор}) возрастает. В МВ5 при С_{инг}=10 мг/дм³ наблюдаются аналогичные зависимости Е_{кор} и i_{кор} от температуры. При С_{инг}=20 мг/дм³ с повышением температуры до 45 °С Е_{кор} увеличивается, но при температурах выше 45 °С наблюдается его уменьшение, а i_{кор} возрастает во всем интервале температур. В исследуемых условиях ингибитор замедляет анодный процесс. Кажущаяся энергия активации (Е_{акт}) процесса коррозии в фоновом электролите составила 65,2 кДж/моль, а при С_{инг}=20 мг/дм³ Е_{акт} = 25,5 кДж/моль. Следовательно, в фоновом электролите коррозия стали протекает с кинетическим контролем, а в присутствии ингибитора – диффузионно-кинетическим контролем.

В исследуемых условиях защитный эффект процесса коррозии сравнительно низкий и его наибольшее значение, равное 45%, достигается при С_{инг}. = 20 мг/дм³ и 60 °С. Невысокий защитный эффект может быть обусловлен тем, что данный ингибитор был разработан для применения в средне- и сильноминерализованных водах, не содержащих кислород.

1. ТУ 2458-025-12966038-2010.

2. Ваганов Р.К., Федотова А.И., Запелалов Д.Н., Стрельникова К.О. Коррозионная агрессивность различных эксплуатационных факторов на углеводородных месторождениях, содержащих диоксид углерода // Научно-технический сборник «Вести газовой науки». 2019. Т. 2(39). С. 129–135.

ПРОТОННЫЙ ТРАНСПОРТ В АКЦЕПТОРНО-ДОПИРОВАННЫХ БЛОЧНО-СЛОЕВЫХ СЛОЖНЫХ ОКСИДАХ НА ОСНОВЕ $BaLa_2In_2O_7$ *Черемисина П.В.⁽¹⁾, Галишева А.О.^(1,2), Тарасова Н.А.^(1,2),**Анимица И.Е.⁽¹⁾, Кремеш Х.⁽¹⁾*⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

На сегодняшний день проблема создания высокоэффективных, долговечных и малозатратных устройств особенно актуальна, так как существует необходимость перехода на чистые и возобновляемые источники энергии. В связи с этим активно развивается такая отрасль, как водородная энергетика. Она предполагает создание различных электрохимических устройств, в частности, твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). В качестве электролитов в топливных элементах выступают сложные оксиды, обладающие высокими значениями ионной (O^{2-} , H^+) проводимости. Однако, использование протонных проводников в ТОТЭ по сравнению с кислородно-ионными проводниками имеет ряд преимуществ, таких как снижение рабочей температуры и повышение эффективности ТОТЭ.

Большинство протонпроводящих сложных оксидов характеризуются структурой перовскита ABO_3 или производной от нее. В таких структурах перенос протона обеспечивается диссоциативным поглощением воды из газовой фазы в кристаллическую решетку твердого оксида.

В структуре слоистых перовскитов $AA'BO_4$ чередование слоев соли $[AO]$ и слоев перовскита $[A'BO_3]$ приводит к появлению в структуре межслоевого пространства, которое обеспечивает возможность внедрения значимого количества протонсодержащих частиц при гидратации. Этот фактор делает слоистые сложные оксиды со структурой Раддлсдена – Поппера перспективными с точки зрения изучения их в качестве протонных проводников.

Для сложных оксидов данной структуры ранее было показано, что при введении допанта увеличивается межслоевое расстояние, что приводит к росту водопоглощения, что, в свою очередь, увеличивает концентрацию протонов в структуре. Другими словами, количество протонных носителей тока в структуре увеличивается с увеличением содержания концентрации допанта.

В настоящей работе изучена возможность проведения акцепторного допирования фазы $BaLa_2In_2O_7$ в подрешетке La на атомы Sr, а также влияние допирования на величину протонной проводимости.

ПОИСК НОВЫХ ПОДХОДОВ К УЛУЧШЕНИЮ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КИСЛОРОДНО-ИОННОГО ПРОВОДНИКА $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ *Черепанова В.А., Бубнова П.О., Тарасов Е.А., Корона Д.В., Кочетова Н.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Ионные проводники, обладающие высокой проводимостью по ионам кислорода, представляют большой практический интерес как функциональные материалы для электрохимических устройств. Известен кислородно-ионный проводник димолибдат лантана $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, который при температуре $\sim 580^\circ\text{C}$ имеет фазовый переход, приводящий к снижению проводимости, поэтому димолибдат лантана модифицируют, чтобы улучшить его свойства. Существуют различные подходы усовершенствования электрических свойств. Для $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ в литературе описаны методы гомогенного и гетерогенного допирования подрешетки молибдена, известны также работы по композитам, где гетерогенной добавкой выступает молибдат лантана другого состава.

В настоящей работе впервые изучена возможность улучшения свойств $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ методом оксоанионного замещения, в качестве заместителя были выбраны фосфат-анионы. Также был проведен анализ химического взаимодействия диоксида кремния SiO_2 и $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ в целях выяснения возможного использования SiO_2 в качестве гетерогенного допанта. Изучена возможность создания композитов на основе $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, где добавкой выступает солевая фаза $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$.

Образец состава $\text{La}_2\text{Mo}_{1,9}(\text{PO}_4)_{0,1}\text{O}_{0,85}$ получали твердофазным синтезом из $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ (предварительно разлагали до La_2O_3), MoO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в интервале $450\text{--}1000^\circ\text{C}$. Методом РФА (XRD-7000, Maxima, Shimadzu, Япония) было установлено, что оксоанионного замещения части полиэдров $[\text{MoO}_4]^{2-}$ на полиэдры $[\text{PO}_4]^{3-}$ в структуре не происходит, полученный образец неоднородный, содержит фазы фосфата лантана и молибдатов лантана.

Для поиска подходящего допанта при создании композитов провели проверку химической совместимости SiO_2 и $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, показано, что оксид кремния нельзя использовать в качестве гетерогенной добавки, так как в системе идет химическое взаимодействие с образованием термодинамически устойчивой фазы $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$, которая, в свою очередь, обладает кислородно-ионным переносом и может быть использована в качестве допанта при создании композитов.

Композиционный образец $(1-x)\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 \cdot x\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ ($x=0.2$) получали методом механического смешения соответствующего количества исходных фаз, предварительно синтезированных твердофазным методом и аттестованных РФА. Спекание керамики проводили при температуре 1200°C , 10 часов.

Электрические свойства образца исследовали методом импедансной спектроскопии (Z-1000P, Elins, Россия) при $1\text{--}10^6$ Гц в интервале $200\text{--}900^\circ\text{C}$ на воздухе. Проанализировали влияние гетерогенной добавки $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ на электрические свойства димолибдата лантана.

РАЗРАБОТКА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ С ПРЯМЫМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ СОЕДИНЕНИЕМ

Шамсутов И.В.^(1,2), Марков А.А.⁽²⁾, Меркулов О.В.⁽²⁾

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

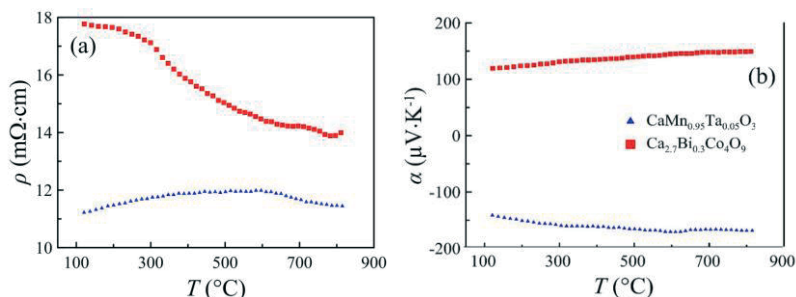
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт химии твердого тела УрО РАН

620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

В данной работе материалами исследования являются сложные оксиды $\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_9$ и $\text{CaMn}_{0,95}\text{Ta}_{0,05}\text{O}_3$. Цель заключалась в разработке термоэлектрических элементов на основе оксидов с прямым электрическим соединением для высокотемпературных устройств по термоэлектрическому преобразованию.

Кобальтит $\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_9$ и манганит $\text{CaMn}_{0,95}\text{Ta}_{0,05}\text{O}_3$ синтезированы глициннитратным и твердофазным методами, соответственно. Аттестация образцов проводилась с помощью порошковой рентгеновской дифракции. Проведены измерения для получения данных об электропроводности и коэффициенте Зеебека в зависимости от температуры на воздухе в диапазоне 50 – 900 °С (см. рисунок).



Термоэлектрические характеристики оксидов $\text{CaMn}_{0,95}\text{Ta}_{0,05}\text{O}_3$ (*n*-тип) и $\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_9$ (*p*-тип): *a* – удельное сопротивление ρ ; *b* – значения коэффициента Зеебека α

Произведена оценка термоэлектрической эффективности оксидов. Изготовлены термоэлектрические элементы из синтезированных оксидов в виде брусков квадратным сечением, а также элементы с прямым электрическим соединением. С помощью электронного микроскопа удалось получить карту распределения катионов и определить фазовый состав в элементе с прямым электрическим соединением. Для тестирования термоэлектрических элементов разработан и изготовлен высокотемпературный термоэлектрический генератор трубчатой конструкции.

На основании полученных экспериментальных и теоретических данных сделан вывод о потенциале применения термоэлектрических элементов на основе оксидов $\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_9$ и $\text{CaMn}_{0,95}\text{Ta}_{0,05}\text{O}_3$ в устройствах по преобразованию тепловой энергии в электрическую.

Грант Президента Российской Федерации МК – 4182.2021.1.3.

ПЛОТНОСТЬ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ИНДАТА БАРИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ СПЕКАНИЯ

Юнусов Н.Н., Пикалова А.А., Колясников А.М., Матвеев Е.С.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Необходимость создания плотной керамики на основе твердых электролитов обусловлена их практическим использованием в электрохимических устройствах. Высокая механическая прочность керамики может быть достигнута при варьировании параметров: морфологии порошка, условий прессования и спекания (температурный режим и время спекания), наличия спекающих добавок.

Целью настоящей работы является определение плотности керамики кислородно-протонного проводника $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, полученной при изменении температуры спекания и при введении гетерогенной добавки – сложного оксида $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, который с $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ образует эвтектическую систему ($T_{\text{эвт}} = 1355^\circ\text{C}$).

Индат бария получен по методике твердофазного синтеза из карбоната бария BaCO_3 и оксида индия In_2O_3 ; размер частиц, по данным сканирующей электронной микроскопии, составляет 3 – 5 мкм. Однофазность подтверждена рентгенографически, структура ромбическая (пр.гр. $Ibm2$), параметры: $a = 6.065(5) \text{ \AA}$, $b = 16.797(7) \text{ \AA}$, $c = 5.949(6) \text{ \AA}$. Образцы компактированы методом холодного изостатического прессования при давлении 6.0–7.0 МПа; спечены при различных температурах в интервале 1300 – 1350 °С. Также получены образцы, содержащие 0.7 мол. % фазы $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, условия прессования идентичны, температурный режим составлял 1300 °С и 1400 °С. Плотность керамических образцов определена методом гидростатического взвешивания. Керамику высушивали при температуре 150 °С, взвешивали и погружали в керосин на 24 часа. Гидростатическое взвешивание проводили в керосине, вынимали образцы, удаляли излишки керосина с поверхности и повторно взвешивали. Используя значение плотности керосина и значения массы образцов, рассчитывали кажущуюся плотность керамики и ее открытую пористость ($P_{\text{отк}}$). Относительную плотность образцов ($\rho_{\text{отн}}$) и общую пористость ($P_{\text{общ}}$) вычислили из значений кажущейся и рентгенографической плотностей образцов. Закрытую пористость ($P_{\text{зак}}$) оценивали по разности $P_{\text{общ}}$ и $P_{\text{отк}}$.

Установлено, что увеличение давления прессования на 1 МПа и увеличение температуры обработки на 50 °С для керамики на основе индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ приводит к незначительному увеличению $\rho_{\text{отн}}$ от 75 до 77 %, снижению $P_{\text{общ}}$. Наличие добавки $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ приводит к увеличению $\rho_{\text{отн}}$ на 10 % в сравнении с керамикой на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ при одинаковых условиях получения. Повышение температуры обработки до 1400 °С для образцов с добавкой $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ приводит к увеличению $\rho_{\text{отн}}$ на 2 % и к снижению $P_{\text{отк}}$ в 3 раза. Фаза $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ выступает спекающей добавкой и может влиять на электрические характеристики.

Таким образом, получение керамики с лучшими плотностными характеристиками зависит от температуры обработки и/или наличия спекающей добавки.

ГЕНЕРИРОВАНИЕ ЗАРЯДОВ ПРИ СИНТЕЗЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ МАГНЕТОПЛОМБИТА В РЕАКЦИЯХ ГОРЕНИЯ НИТРАТ-ОРГАНИЧЕСКИХ ПРЕКУРСОРОВ

Максимчук Т.Ю., Пермякова А.Е., Гагарин И.Д.,

Кудюков Е.В., Русских О.В., Остроушко А.А.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Генерирование зарядов высокой плотности в ходе синтеза сложных оксидов [1] Solution Combustion Synthesis существенным образом влияет на морфологию получаемых наноструктурированных материалов. Взаимное отталкивание частиц приводит к образованию между ними преимущественно точечных контактов, обеспечивает сохранение избыточной поверхностной энергии и дает эффект снижения температуры спекания материалов на десятки и сотни градусов [1]. Причиной возникновения зарядов является унос в окружающую среду заряженных молекулярных частиц противоположного генерируемому заряду знака. Способствует генерированию зарядов лабильность степени окисления переходных металлов в составе сложных оксидов. Инструментом исследования зарядов служит измерение разности потенциалов земля – прекурсор. Приложение внешнего электромагнитного поля (ЭМП) в ходе горения, облегчая эмиссию электронов наночастицами, сдвигает разность потенциалов в положительную сторону [2], позволяет регулировать заряды и далее температуру спекания материалов.

Для детального исследования воздействия ЭМП на формирование сложнооксидных материалов, их электрические и магнитные свойства (гистерезисные характеристики, магниторезистивный, магнитокалорический эффект) представляется целесообразным провести изучение на примере систем с генерированием соответственно высоких и низких зарядов, выбрав в качестве объектов манганит лантана, гексаферрит стронция ГФ (структура типа магнетопломбита). Для образцов перовскитоподобной структуры подходящими объектами служат помимо собственно манганита лантана (LM), например, твердый раствор $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm y}$, аналогичная система, включающая серебро с частичным образованием твердых растворов и металлических наночастиц Ag. При их синтезе с использованием в качестве органического реагента поливинилового спирта (ПВС) возникает разность потенциалов порядка 60-160 В [1], а для LM с аминокислотой – не более 3-5 В. При синтезе образцов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (M_r до 45 Гс·см³/г, H_c до 5.5 Гс) наблюдали относительно слабое генерирование зарядов (порядка 4 В). При допировании ГФ для $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ (M_r до 33 Гс·см³/г, H_c более 7 Гс) заряды возрастали до 15 В (синтез с ПВС).

Исследование выполнено за счет гранта РНФ № 22-23-00718.

1. Ostroushko A.A., Russkikh O.V., Maksimchuk T.Y. // *Ceram. Int.* 2021. Vol. 47, Nr 15. P. 21905. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.04.208.

2. Остроушко А.А., Максимчук Т.Ю., Пермякова А.Е., Русских О.В. // *Журн. неорган. хим.* 2022. Т. 67, № 6. С. 1–12. DOI: 10.31857/S0044457X22060186.

СЕКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

**ADSORPTION OF COPPER AND ZINC ON HALLOYSITE NANOTUBES
MODIFIED BY POLYETHYLENE IMINE:
KINETIC AND THERMODYNAMIC STUDIES**

*Abu El-Soad A.M.^(1,2), Lazzara G.⁽³⁾, Galhoum A.A.⁽²⁾, Pestov A.V.⁽¹⁾,
Cavallaro G.⁽³⁾, Kovaleva E.G.⁽¹⁾*

⁽¹⁾ Ural Federal University

620002, 19 Mira st., Ekaterinburg, Russia

⁽²⁾ Nuclear Materials Authority

El Maadi, Cairo, Egypt

⁽³⁾ University of Palermo

90128 Palermo, Italy

Halloysite nanotubes is a clay mineral that can be applied in wastewater disposal because of its great sorption capacity towards many pollutants. In this work, halloysite nanotubes has been functionalized by (3- chloropropyl) trimethoxy silane (CPTM), the obtained material (HN-CPTM) was undergoing further modification by using polyethylene imine. The resulting material (HN-PEI) was characterized by using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Elemental Analysis (EA), Scan Electron Microscope (SEM), Differential Scanning Calorimetry (DSC), X-ray Diffraction (XRD) and Brunauer–Emmett–Teller (BET analysis). (HN-PEI) has been applied for the sorption of copper and zinc from their model solutions against various parameters: pH, Time, temperature, initial metal ion concentration. The maximum sorption capacity was achieved when the pH was 4.5 for both copper and zinc. The sorption capacity of (HN-PEI) was 2.78 mmol Cu g⁻¹ and 1.84 mmol Zn g⁻¹. The sorption capacity was decreased as the temperature increased which indicates the exothermic nature of the sorption process. 1 M HCl and 1.5 M H₂SO₄ was used for the desorption of copper and zinc respectively from the sorbent surface.

This work was supported by the Program 211 of the Government of the Russian Federation, RFBR grants 17-03-00641 and 18-29- 12129mk, the State Task from the Ministry of the Education and Science of the Russian Federation.

**STUDY OF CATALYTIC ACTIVITY
OF MODIFIED ZEOLITES BASED ON CLINOPTYLITE**

*Rustamova J.T.⁽¹⁾, Efendi A.J.⁽¹⁾, Guliyev F.A.⁽²⁾, Abdullayeva F.A.⁽¹⁾,
Mammadov S.I.⁽³⁾, Musayeva K.Sh.⁽¹⁾, Mansurova K.A.⁽¹⁾*

⁽¹⁾ Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of NAS

1143, Baku, 113 H. Javid av.

⁽²⁾ Azerbaijan Medical University

1143, Baku, 23 Bakhanov st.

⁽³⁾ Azerbaijan State Oil and Industry University

1010, Baku, 34 Svoboda av.

Zeolites are crystalline aluminosilicates with a large specific surface area. The selectivity of natural clinoptylolite allows this sorbent to be used for the adsorption process of methyl alcohol. Experiments were carried out with various amounts of methyl alcohol. Methanol production from natural gas has been increasing in recent years and the range of its application in various fields is widening. Methanol is more and more actively used as ecologically clean fuel in production of gasoline fractions as well as in fuel additives [1].

In these works, in which aqueous solutions of NaOH and HCl were used to estimate the number of acid sites and reverse titration was carried out, a certain relationship between catalytic activity and acidity of the catalyst surface was found. Most of the acid sites identified by titration with strong bases (OH⁻) are probably too weak to cause the formation of carbonium ions.

Adsorption at the active sites of methanol was 19.8 mmol/g and an increase in Lewis acid sites was observed on this catalyst sample, which contributes to increased catalyst activity. The results of studies showed that activity of modified zeolite catalysts depends on the amount, size and charge of exchange cations, on conditions and method of their activation.

Thus, zeolite-containing catalysts prepared on the basis of clinoptilolite, as shown in [2], possess high activity, work well at high temperatures and are not inferior to synthetic zeolites in stability.

We have also studied infra-red spectra of clinoptilolite samples before and after thermal treatment in a wide temperature range, which allowed us to obtain new important data on dehydration and rehydration processes on their surface.

1. *Amirov S.T.* Zeolites of Azerbaijan. Baku : Elm, 2004. 220 p.

2. *Annagiev M.H.* Adsorbents on the basis of natural zeolites in adsorption of various gases and vapours. Baku : Elm, 1992. P. 50–90.

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПАЛЛАДИЯ(II)
ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИМ СОРБЕНТОМ***Абилова У.М., Чырагов Ф.М.*

Бакинский государственный университет

1148, г. Баку, ул. З. Халилова, д. 23

Основная цель представленной работы – исследовать сорбцию палладия(II) хелатообразующим сорбентом, содержащим фрагменты дигидразид малоновой кислоты.

В работе синтезирован и идентифицирован полимерный хелатообразующий сорбент сополимера малеинового ангидрида со стиролом содержащий фрагменты дигидразид малоновой кислоты.

Сорбент синтезирован по методике [1]. Полученный сорбент высушен при 50–60 °С. Изотермы сорбции металла получали в статических условиях при 20 °С. Величину сорбции и степень извлечения металла рассчитывали по их остаточной концентрации в растворе спектрофотометрическим методом [2].

Так же было проведено изучение десорбции поглощенных ионов металлов из полимерных сорбентов. Было изучено влияние различных кислот (HClO₄, H₂SO₄, HNO₃, HCl) одинаковой концентрации на процесс десорбции. Опыт показывает, что во многих случаях десорбционная способность HCl выше. Определены оптимальные условия сорбции и аналитические характеристики процесса: интервал рН максимальной степени сорбции; оптимальное время контакта; ионная сила; максимальная сорбционная емкость сорбентов по отношению к определяемым ионам металла (см. таблицу).

Основные показатели опытов статической сорбции (d=14 мм)

Элемент	Сорбент	СЕ, мг/г	рН _{опт.}	μ*, мол/л	Время, мин.
Pd(II)	M1	378	4	0,4	90

* Значение ионной силы, способствующее сильному уменьшению степени сорбции.

Сравнение сорбционных свойств сорбентов на основе сополимера малеинового ангидрида со стиролом показало, что сорбенты обладают более высокими сорбционными свойствами и более эффективны при определении палладия(II) с предварительным концентрированием.

1. Алиева Р.А., Велиев В.Н., Гамидов С.З., Чырагов Ф.М. // Химические проблемы. 2006. № 3. С. 496.

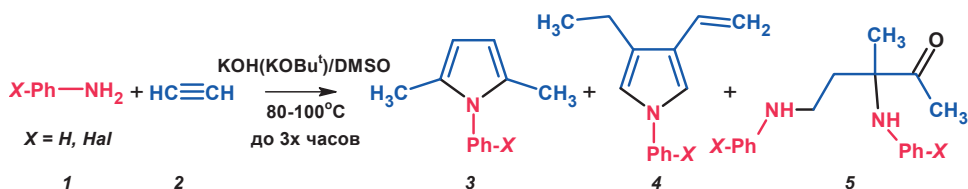
2. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методом анализа. Л. : Химия, 1972. 407 с.

**КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА
ОБРАЗОВАНИЯ 3,5-БИС(2-ХЛОРАНИЛИН)-3-МЕТИЛПЕНТАН-2-ОНА
ИЗ 2-ХЛОРАНИЛИНА И АЦЕТИЛЕНА
В СУПЕРОСНОВНОЙ СРЕДЕ КОН/DMSO**

Абсалямов Д.З.

Иркутский государственный университет
664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, д. 1

Экспериментально показано, что под действием супероснований КОН(КОВu^t)/DMSO ариламины и ацетилены способны к одnoreакторному каскадному образованию сложных соединений, которые не только обладают биологической и фармацевтической активностью, но и синтетически значимы (см. рисунок).



Каскадная одnoreакторная сборка *N*-фенил-2,5-диметилпиррола **3**,
N-фенил-3-винил-4-этилпиррола **4** и 3,5-бис(галоанилин)-3-метилпентан-2-она **5**
из ариламинов с ацетиленов в суперосновной среде КОН(КОВu^t)/DMSO

В рамках квантовохимического подхода B2PLYP/6-311+G**//B3LYP/6-31+G* проведено изучение механизма одnoreакторной сборки 3,5-бис(2-хлоранилин)-3-метилпентан-2-она **5** из двух молекул 2-хлоранилина, трех молекул ацетилена и одной молекулы воды в суперосновной среде КОН/DMSO. Сравниваются рассчитанные кинетические и термодинамические характеристики ключевых элементарных актов каскадныхборок **3**, **4**, **5** (см. рисунок).

Сборка **5** в КОВu^t/DMSO осуществляется через следующие элементарные акты: винилирование анилина ацетиленом, енамин-иминная таутомерия, превращение пропина через аллен в енимин, присоединение аниона анилина по С=C связи енимина, этилирование С=N связи, присоединение аниона анилина по интернальному атому С=C связи диамина, енамин-иминная таутомерия, гидролиз С=N связи молекулой воды с элиминированием анилина и образованием кето-группы. Нуклеофильное присоединение аниона анилина по интернальному атому С≡С связи диамина ($\Delta G^\ddagger = 21,3$ ккал/моль) является скоростью определяющей стадией каскадной сборки **5**. Отсутствие продукта **5** для незамещенного анилина связано с более высоким барьером этой стадии, $\Delta G^\ddagger = 24,7$ ккал/моль. Для незамещенного анилина более вероятно образование **3**, т.к. связано с более низким барьером активации, $\Delta G^\ddagger = 23,2$ ккал/моль.

Исследование выполнено под руководством д-ра хим. наук, проф. Витковской Н.М. в рамках государственного задания Минобрнауки РФ FZZE-2020-0025.

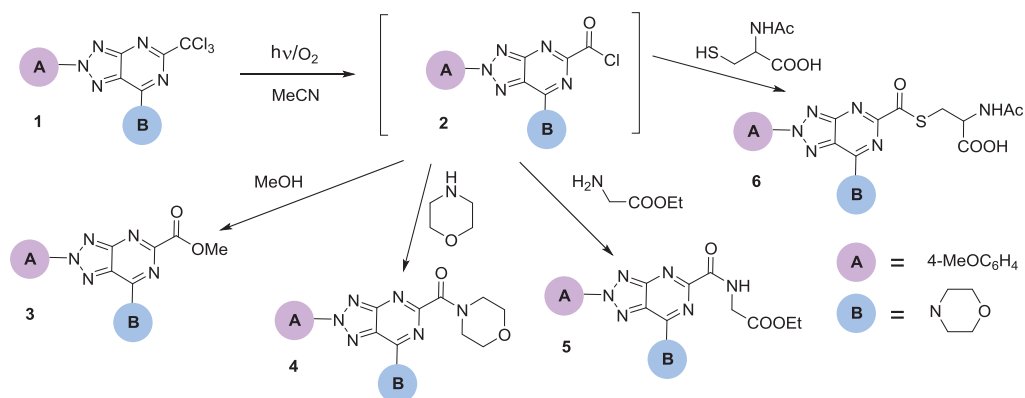
ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 2-ТРИХЛОРМЕТИЛ-8-АЗАПУРИНОВ

Агафонова И.А., Елтышев А.К., Бельская Н.П.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Фотохимические реакции являются мощным средством активации различных органических превращений в мягких условиях [1].

Мы обнаружили, что 2-трихлорметил-8-азапурин легко подвергается фотопревращению с образованием 2*H*-[1,2,3]триазоло[4,5-*d*]пиримидин-5-карбонилхлоридов **2**, которые взаимодействуют с *N*-, *S*- и *O*-нуклеофилами, включая производные аминокислот (например, глицин и цистеин) [2]. Кинетические исследования позволили определить константы скорости этих реакций в зависимости от их структуры и используемого растворителя. Структуры полученных соединений **3-6** были подтверждены методами ЯМР и масс-спектрометрии.



Фотопревращения 8-азапуринов **1** в присутствии *N*-, *S*- и *O*-нуклеофилов

Изучение оптических свойств соединений **3-6** показало, что они обладают синей и голубой флуоресценцией, которая характеризуется хорошим сдвигом Стокса и значениями квантового выхода до 38.6%.

1. Hoffman N. Photochemical Reactions as Key Steps in Organic Synthesis // Chem. Rev. 2008. Vol. 108, Iss. 3. P. 1052–1103.

2. Eltyshov A.K., Agafonova I.A., Minin A.S. et al. Photophysics, photochemistry and bioimaging application of 8-azapurine derivatives // Org. Biomol. Chem. 2021. Vol. 19, Iss. 45. P. 9880–9896.

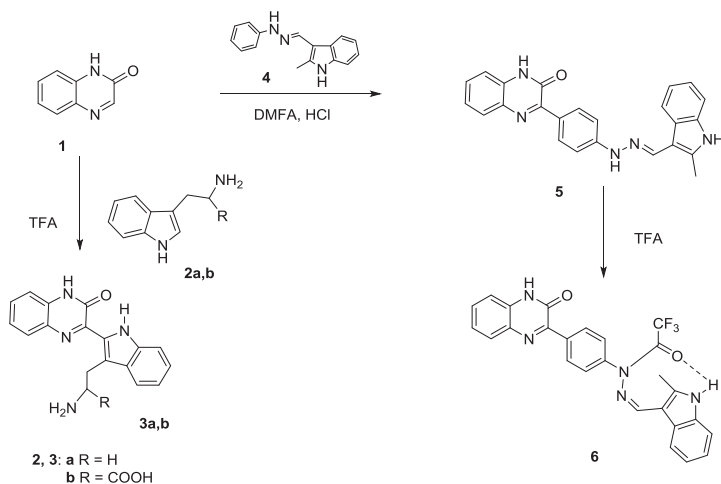
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 20-13-00089.

**С–С-СОЧЕТАНИЯ ХИНОКСАЛИН-2-ОНА
С ИНДОЛСОДЕРЖАЩИМИ С-НУКЛЕОФИЛАМИ
В УСЛОВИЯХ КИСЛОТНОГО КАТАЛИЗА**

Азев Ю.А., Коптяева О.С., Ельцов О.С., Мкртчян А.А., Цмокалюк А.Н.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

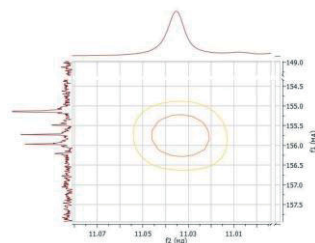
Нами установлено, что триптофан и его производные **2** взаимодействуют с хиноксалин-2-оном **1** в присутствии кислоты с образованием продуктов С-С сочетания **3**.



При нагревании хиноксалин-2-она **1** в присутствии кислоты с индолилсодержащим гидразоном **4** получен продукт замещения водорода **5**, который взаимодействует с трифторуксусной кислотой (ТФУ) с образованием трифторацетильного производного **6**.

Для соединения **6** в спектре 2D ^1H - ^{13}C gHMBC в ДМСО- d_6 наблюдается интенсивный кросс-пик между характеристичным кватертом углерода трифторацетильной группы при 155.4 м.д. ($^2J_{\text{C-F}} = 36.7$ Гц) и уширенным сигналом N^1H протона при 11.04 м.д., свидетельствующий о наличии внутримолекулярной водородной связи $\text{N-H}\dots\text{O}=\text{C}$ (см. рисунок).

Наличие внутримолекулярной водородной связи подтверждает, что в результате реакции ацилирования для соединения **6** реализуется конформация молекулы с Z-конфигурацией $\text{C}=\text{N}$ связи в псевдоциклическом фрагменте.



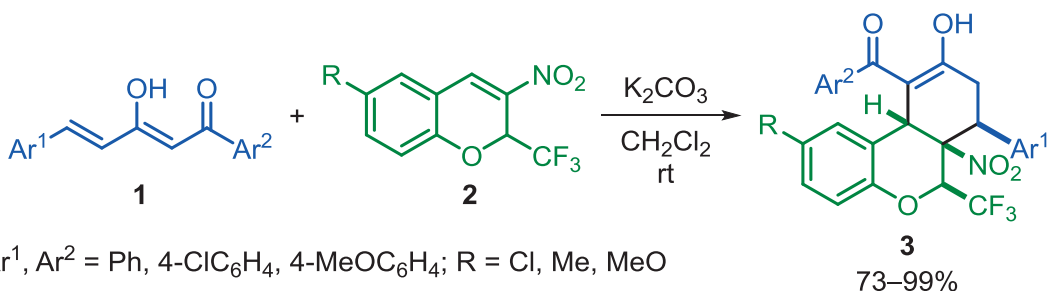
Фрагмент спектра ЯМР
2D ^1H - ^{13}C HMBC
соединения **6**

1,5-ДИАРИЛПЕНТ-4-ЕН-1,3-ДИОНЫ В РЕАКЦИИ [4+2]-АННЕЛИРОВАНИЯ 2-ТРИФТОРМЕТИЛ-3-НИТРО-2Н-ХРОМЕНОВ

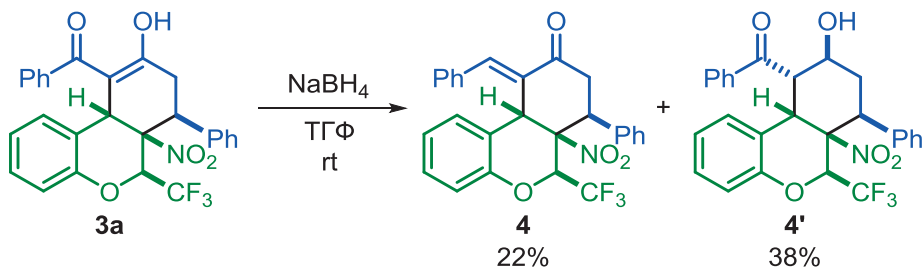
Акелин П.А., Зимницкий Н.С., Барков А.Ю., Кортаев В.Ю., Сосновских В.Я.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

(*E*)-1,5-Диарилпент-4-ен-1,3-дионы **1** реагируют с 2-трифторметил-3-нитро-2*H*-хроменами **2** под действием карбоната калия по механизму двойной последовательной реакции Михаэля, образуя тетрагидро-6*H*-бензо[*c*]хроменоны **3**. Реакция протекает в мягких условиях с высокими выходами.



1,3-Дикарбонильный фрагмент продуктов **3** может быть восстановлен боргидридом натрия. Промежуточный продукт восстановления бензоильной группы, в присутствии соляной кислоты, подвергается дегидратации в бензильден **4**, в то время как восстановление 9-*C=O* группы селективно образует циклогексанол **4'**.



Строение полученных продуктов подтверждено методами двумерной спектроскопии ЯМР и РСА.

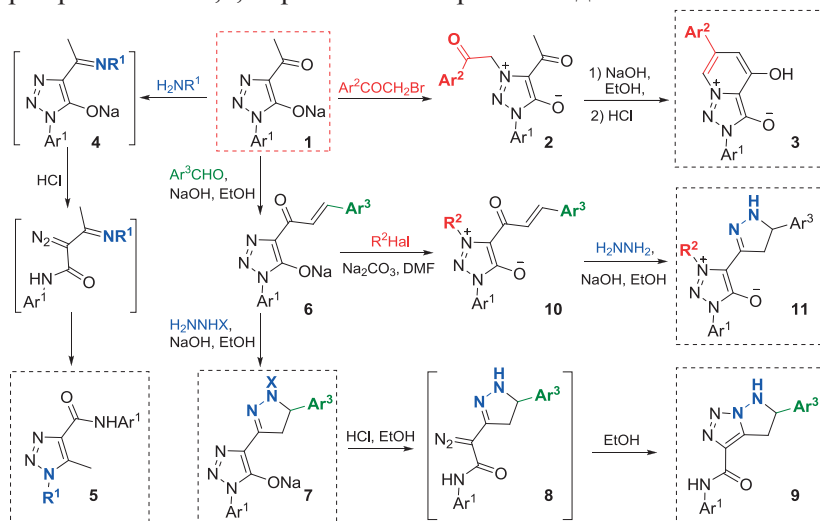
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-03-00716) и в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект FEUZ-2020-0052).

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ 1-АРИЛ-4-АЦЕТИЛ-1,2,3-ТРИАЗОЛИЛ-5-ОЛАТОВ

Ануфриева В.П., Шибанова О.С., Калинина Т.А., Глухарева Т.В.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Производные 1,2,3-триазола обладают различными видами биологической активности и интересными химическими свойствами. Нами было показано, что 1-арил-4-ацетил-1,2,3-триазолил-5-олаты **1**, полученные при взаимодействии *N*-арилацетоацетамидов с толуолсульфанилазидом в присутствии основания, могут применяться в синтезе мезоионных моноциклических и конденсированных триазолатов **2** и **3**. Известно, что в кислой среде *N*-арил-1,2,3-триазолил-5-олаты раскрываются с образованием соответствующих α -диазкарбоксамидов, которые способны циклизоваться с образованием новых 1,2,3-триазолов или других гетероциклов. Так, 4-имино-1,2,3-триазолил-5-олаты **4**, полученные нами при конденсации ацетилтриазолов **1** с различными аминами в присутствии HCl, трансформировались в 1,2,3-триазолил-4-карбоксамиды **5**.



В данной работе мы представляем синтез 4-циннамоил-1,2,3-триазолатов **6** реакцией исходных ацилтриазолов **1** с бензальдегидами. Соединения **6** вступая в реакцию с гидразином и семикарбазидом давали гетероциклические ансамбли дигидропиразолил-1,2,3-триазолаты **7**. Было показано, что в кислой среде происходит трансформация ансамблей **7** в конденсированные гетероциклы – пирозоло[1,5-*c*]1,2,3-триазолы **9**. Также алкилированием соединений **6** с последующей конденсацией триазолийолатов **10** с гидразином нами были получены мезоионные дигидропиразолил-1,2,3-триазолий-5-олаты **11**.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-26-20124, <https://rscf.ru/project/22-26-20124/>.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ОСНОВАНИЙ НА ВЫХОД
2-(6H-ИНДОЛО[2,3-b]ХИНОКСАЛИН-6-ИЛ)-1-ФЕНИЛЭТАН-1-ОНА***Архипцев И.С., Мельниченко В.Э., Кудрявцев Т.А., Кудрявцева Т.Н.*Курский государственный университет
305000, г. Курск, ул. Радищева, д. 33

Алкилирование 6H-индоло[2,3-b]хиноксалина фенацилбромидом и его замещенными, а также последующие химические превращения продукта этой реакции, могут позволить получить ряд биологически активных соединений, на основе которых возможно создание новых медицинских средств для борьбы с патогенными микроорганизмами. В рамках снижения материальных и временных затрат на синтез актуальной является проблема подбора условий реакции, обеспечивающих максимальный выход целевого продукта.

В качестве основания для активации атома азота индольного фрагмента молекулы и связывания образующегося в ходе реакции бромоводорода используется карбонат калия. Нами было предложено провести реакцию в присутствии некоторых других оснований, а именно, карбонатов лития, натрия, цезия и гидроксидов натрия и калия, и оценить зависимость выхода целевого продукта от использованного в качестве основания соединения.

Синтез осуществляли в среде диметилсульфоксида. Изначально 6H-индоло[2,3-b]хиноксалин и основание, взятое в двукратном эквивалентном избытке, нагревали до 80°C и выдерживали при данной температуре 30 мин. Далее в реакционную смесь вносили фенацилбромид и продолжали нагрев в течение 180 мин в интервале температур 60-90°C. Для определения процентного содержания 2-(6H-индоло[2,3-b]хиноксалин-6-ил)-1-фенилэтанона выделенный технический продукт анализировали методом хромато-масс-спектрометрии. На основе полученных результатов рассчитали выход целевого продукта (см. таблицу).

Выход 2-(6H-индоло[2,3-b]хиноксалин-6-ил)-1-фенилэтан-1-она

Основание	Выход целевого продукта, %
Li ₂ CO ₃	23,9
NaHCO ₃	32,2
KHCO ₃	38,0
Na ₂ CO ₃	41,7
Cs ₂ CO ₃	58,5
K ₂ CO ₃	64,1

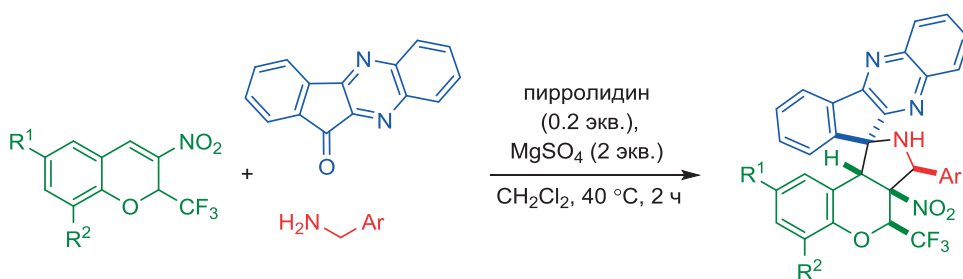
Исходя из данных хромато-масс-спектрометрического анализа, можно заключить, что характер используемого карбоната влияет на выход целевого продукта. Однако это влияние оказалось неоднозначным и требует дальнейшего изучения.

**РЕГИО- И СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ *N*-НЕЗАМЕЩЕННЫХ
3-АРИЛ-4-(ТРИФТОРМЕТИЛ)-4*H*-СПИРО[ИНДЕНО[1,2-
b]ХИНОКСАЛИН-11,1'-ХРОМЕНО[3,4-*c*]ПИРРОЛИДИНОВ]**

Барковский С.В., Зимницкий Н.С., Кочнев И.А., Барков А.Ю.,
Кортаев В.Ю., Сосновских В.Я.

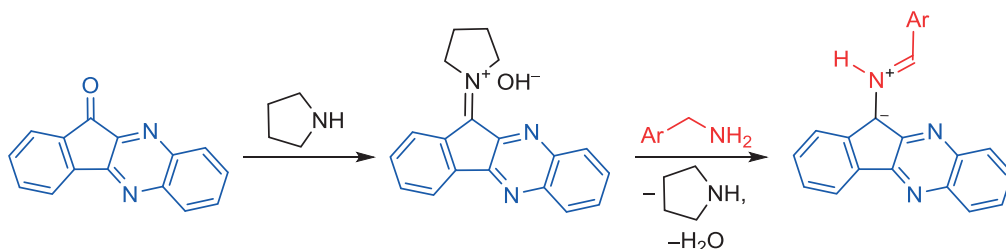
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Разработан регио- и стереоселективный метод синтеза *N*-незамещенных 3-арил-4-(трифторметил)-4*H*-спиро[инденохиноксалин-11,1'-хромено[3,4-*c*]пирролидинов] с выходами 38–65%, основанный на трехкомпонентной реакции 3-нитро-2-трифторметил-2*H*-хроменов с азометин-илидами, генерируемыми *in situ* из бензиламинов и индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она.



$R^1 = \text{H, Me, MeO, Br, Cl, NO}_2$; $R^2 = \text{H, EtO, Br, Cl}$
 $\text{Ar} = \text{Ph, 2-ClC}_6\text{H}_4, 3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-FC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$

Реакцию проводили при кипячении в дихлорметане в течение 2 ч в присутствии 0.2 экв. пирролидина в качестве катализатора. Роль последнего заключается в активации карбонильной группы инденохиноксалинона в процессе генерирования азометин-илида (иминиевая активация).



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-03-00716) и в рамках выполнения государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект FEUZ-2020-0052).

СИНТЕЗ ТРИДЕНТАТНЫХ СЕРУСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ БИС(2-БРОМЭТИЛ)СУЛЬФИДА

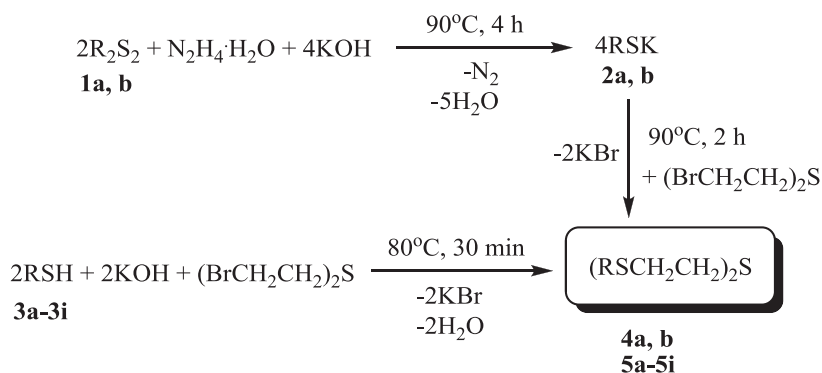
Безбородов В.А., Бабенко И.А., Вильмс А.И.

Иркутский государственный университет

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

Серусодержащие электронодонорные органические соединения имеют широкое применение в аналитической и неорганической химии, гомогенном катализе и т. д. В частности, их применяют при синтезе комплексов переходных металлов, которые моделируют активные центры ферментов или используются в качестве катализаторов для различных процессов.

В ходе работы нами расширен ряд ранее синтезированных тридентатных серусодержащих соединений состава $(RSC_2H_4)_2S$, где $R = Me, Et, Pr$ и Bu . При получении соединений **4a**, **4b** и **5a-5i** в работе использовали два подхода, представленные на рисунке.



1, 2: $R = Me$ (**a**), Et (**b**);

3: $R = Pr$ (**a**), iPr (**b**), Bu (**c**), iBu (**d**), tBu (**e**), C_6H_{13} (**f**), Cy (**g**), Ph (**h**), Bn (**i**);

4: Me (**a**, 56%), Et (**b**, 52%);

5: $R = Pr$ (**a**, 88%), iPr (**b**, 92%), Bu (**c**, 86%), iBu (**d**, 87%), tBu (**e**, 90%),

C_6H_{13} (**f**, 84%), Cy (**g**, 85%), Ph (**h**, 73%), Bn (**i**, 86%).

Схема синтеза серусодержащих соединений **4a**, **4b** и **5a-5i**

Соединения **5b**, **5d-5i** получены впервые. Все полученные соединения охарактеризованы методами ЯМР 1H и ^{13}C и ИК-спектроскопии, состав подтвержден данными элементного анализа [1].

1. Безбородов В.А., Бабенко И.А., Ратовский Г.В. и др. // ЖОрХ. 2021. Т. 57, № 10. С. 1482–1489.

Исследование выполнено в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности Минобрнауки России (соглашение № 075-03-2020-176/3; код проекта в Парусе 8: FZZE-2020-0022).

СИНТЕЗ БИОАКТИВНЫХ ПИРАЗОЛОВ И ИЗОКСАЗОЛОВ НА ОСНОВЕ 2-АРИЛГИДРАЗИНИЛИДЕН-1,3-ДИКЕТОНОВ

Безбородова П.А.^(1,2), Худина О.Г.⁽²⁾, Елькина Н.А.⁽²⁾,

Бургарт Я.В.⁽²⁾, Салоутин В.И.⁽²⁾

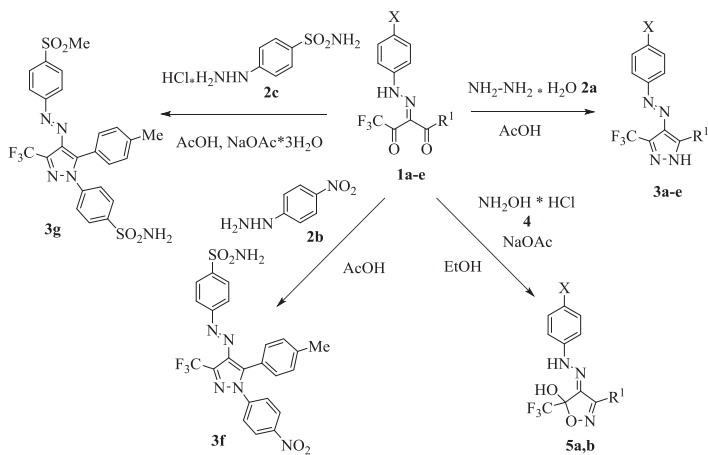
⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Региоселективной конденсацией трифторметилзамещенных 2-арилгидразинилиден-1,3-дикетонов **1a-e**, содержащих 4-метилсульфонильный или сульфаниламидный фрагмент, с гидразинами **2a-c** получены пиразолы **3a-g**. Реакцией арилгидразонов **1c,d** с гидрохлоридом гидроксиламина **4** синтезированы 2-изоксазолины **5a,b**.



X = SO₂Me, R¹ = Me (**1a**, **3a**), Ph (**1b**, **3b**), C₆H₄-4-Me (**1c**, **3c**, **5a**), C₆H₄-4-NO₂ (**1d**, **3d**, **5b**);

X = SO₂NH₂, R¹ = C₆H₄-4-Me (**1e**, **3e**)

CF₃-Замещенные пиразолы **3c,e,f** протестированы на цитотоксичность на культурах клеток A549 (карцинома легкого человека), Нер-2 (эпидермоидная карцинома гортани человека) и HeLa (опухоль шейки матки) в ФГБУ «НИИ гриппа им. А.А. Смородинцева» г. Санкт-Петербург. Соединение **3e** проявило противораковую активность на культуре клеток HeLa, а пиразолы **3c,f** показали высокую цитотоксичность на всех испытанных культурах клеток.

В ФБУН НИИ эпидемиологии и микробиологии имени Пастера г. Санкт-Петербурга проведены испытания противовирусной активности соединений **3a,b,d** в отношении вируса гриппа A/Puerto Rico/8/34 (H1N1). Пиразол **3d** показал высокую противогриппозную активность и низкую цитотоксичность.

Авторы благодарны Министерству науки и высшего образования Российской Федерации за финансовую поддержку (соглашение № 075-15-2020-777).

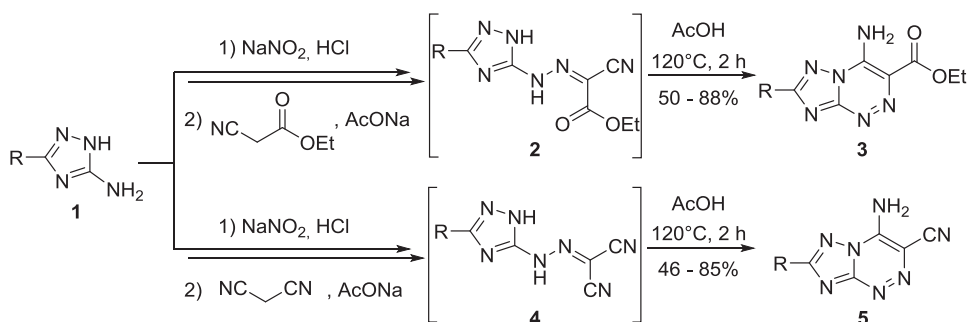
СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 4-АМИНОАЗОЛО[5,1-с][1,2,4]ТРИАЗИНОВ

Берснева Е.В., Воинков Е.К., Уломский Е.Н., Русинов В.Л.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

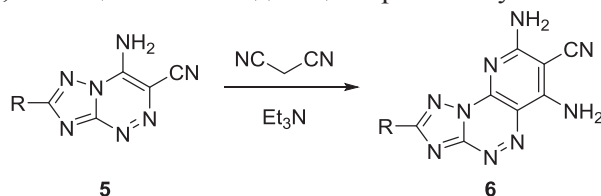
Современные реалии делают поиск новых биологически активных веществ весьма актуальной задачей медицинской химии. Азоло[5,1-с][1,2,4]триазины – перспективное семейство противовирусных препаратов, благодаря их структурному сходству с популярными, широко применяемыми в медицинской практике лекарственными средствами. 4-Аминоазоло[5,1-с][1,2,4]триазины, в свою очередь, обладают потенциальной противомикробной активностью.

Построение азоло[5,1-с][1,2,4]триазинов было осуществлено по синтонному подходу [4+2] с применением циануксусного эфира и малондинитрила, содержащих нитрильную группу в качестве фрагмента, участвующего в образовании 1,2,4-триазинового цикла. Нами были получены новые производные 3-*R*-4-аминоазоло[5,1-с][1,2,4]триазинов с выходами до 88%.



R = Me (a), SMe (b), SEt (c), SPr (d), SPropargil (e); 2-Py (f); Tf (g), COOEt (h)

Полученные 3-циано-4-аминоазоло[5,1-с][1,2,4]триазины также представляют интерес с точки зрения дальнейшей функционализации для синтеза трициклических соединений, потенциально обладающих противоопухолевой активностью.



R = Me (a), SMe (b), SEt (c), SPr (d), SPropargil (e); 2-Py (f); Tf (g), COOEt (h)

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Государственный контракт № FEUZ-2020-0058 (H687/42Б.223/20).

ЯНТАРНАЯ КИСЛОТА В РЕАКЦИЯХ О- И N-АЦИЛИРОВАНИЯ ТРИС(ГИДРОКСИМЕТИЛ)АМИНОМЕТАНА

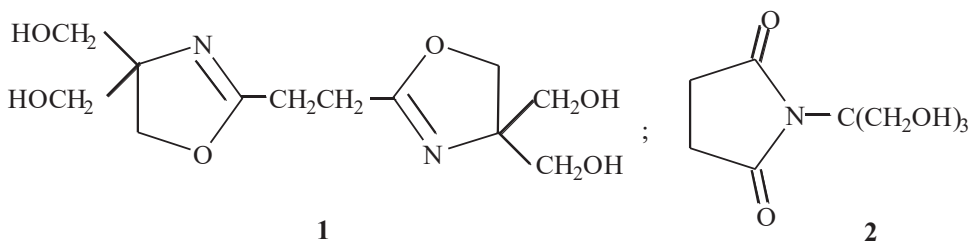
Бирюкова Е.Г., Ситникова А.А., Савин Г.А.

Волгоградский государственный социально-педагогический университет
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, д. 27

Янтарная кислота и ее производные – важные природные биологически активные соединения. Поэтому интерес к ним и их синтетическим аналогам со стороны исследователей постоянно растет.

Целью работы явилось изучение взаимодействия янтарной кислоты с полигидроксильным гетерофункциональным соединением – трис(гидроксиметил)-аминометаном (2-амино-2-гидроксиметилпропандиолом-1,3). Реакции проводили в разных условиях, в различных мольных соотношениях янтарной кислоты и аминопропианола. Контроль за ходом реакции осуществляли с помощью ТСХ.

Установлено, что направление реакции зависит от мольных соотношений реагентов и условий реакций. Так, при смешивании водных растворов реагентов в мольных соотношениях 1:1 или 1:2 при комнатной температуре образуются аммониевые соли янтарной кислоты. При нагревании кислоты и аминопропианола при 150^oC в течение 1,5-2 ч без растворителя в мольном соотношении 1:2 соответственно основным продуктом реакции был бис(оксазолин) **1** – продукт O,N-ацилирования аминоспирта. При проведении реакции в аналогичных условиях, но при мольном соотношении реагентов 1:1, получали сукциниминопроизводное **2** – продукт N-ацилирования аминопропианола.



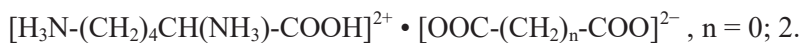
Таким образом, изучены реакции ацилирования трис(гидроксиметил)аминометана янтарной кислотой в результате чего синтезированы новые производные этой кислоты, которые могут быть использованы для получения аналогов природных биологически активных соединений, например, фосфолипидов.

Результаты работы можно рекомендовать как исследовательский проект в обучении студентов, а также школьников старших классов с углубленным изучением предмета.

Работа выполнена в рамках гранта ВГСПУ: НИОКТР «Разработка методической модели реализации инновационных технологий в процессе преподавания гуманитарных, общественных и естественных дисциплин в условиях интеграции оффлайн- и онлайн-форм обучения».

**СИНТЕЗ АММОНИЙНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ DL-ЛИЗИНА –
ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ АКТИВАТОРОВ ПРОРАСТАНИЯ СЕМЯН***Бирюкова Е.Г., Жабирова З.Д., Савин Г.А.*Волгоградский государственный социально-педагогический университет
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, д. 27

С целью поиска новых активаторов прорастания семян культурных растений были синтезированы аммонийные производные dl-лизина и дикарбоновых кислот. Выбор указанных исходных веществ связан с их довольно высокой биологической активностью. В связи с этим получены лизин-аммонийные соли щавелевой и янтарной кислот.



Реакции проводили, смешивая горячие насыщенные водные растворы dl-лизина и дикарбоновых кислот. При охлаждении выпадали кристаллы аммонийных солей. Эти соли в виде водных растворов использовали в биологических испытаниях по изучению их влияния на процесс прорастания семян растений семейства Cucurbitaceae (Тыквенные) и Gramíneae (Злаковые).

Для исследований применяли водные растворы синтезированных солей следующих концентраций: 50; 20; 10; 5; 2; 1; 0,5; 0,2; 0,1 ммоль/л. В эти растворы помещали семена растений и вели за ними наблюдения. Контролем служил опыт с семенами, смоченными водой. В качестве показателя экспериментальной работы служили сроки прорастания семян.

Установлено, что свойствами активаторов прорастания семян обладали растворы солей с концентрациями 1 и 0,5 ммоль/л. Следует отметить, что в опытах по прорастанию семян с использованием dl-лизина и щавелевой кислоты в качестве индивидуальных веществ никаких активирующих свойств указанных соединений обнаружено не было.

Таким образом, синтезированы оксалат и сукцинат лизина и показана их способность как потенциальных активаторов прорастания семян растений семейств Cucurbitaceae и Gramíneae.

Настоящую работу можно рекомендовать как исследовательский проект в обучении студентов, а также школьников старших классов с углубленным изучением предмета.

Работа выполнена в рамках гранта ВГСПУ: НИОКТР «Разработка методической модели реализации инновационных технологий в процессе преподавания гуманитарных, общественных и естественных дисциплин в условиях интеграции оффлайн- и онлайн-форм обучения».

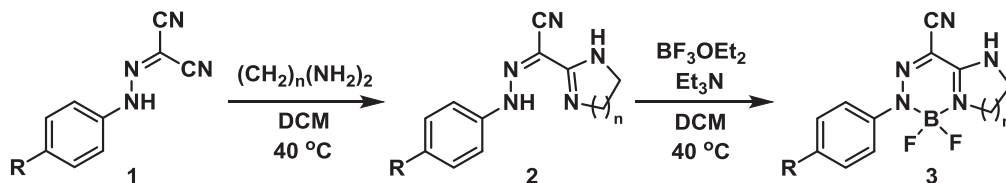
СИНТЕЗ НОВЫХ *N,N*-КООРДИНИРОВАННЫХ BF_2 -КОМПЛЕКСОВ АРИЛГИДРАЗОНОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Боталов А.А., Фомин Т.О., Сафронов Н.Е., Бельская Н.П.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Одним из направлений использования *N,N*-координированных BF_2 комплексов является их применение в качестве фотосенсибилизирующего флуорофора в биологии, фармакологии, медицине. Так, известно, что фотосенсибилизаторы проявляют высокую фотодинамическую активность по отношению к раковым клеткам и способны ингибировать рост опухоли [1]. Кроме того, BF_2 комплексы используют как красители, имеющие малую молекулярную массу и хорошую биосовместимость, и в качестве флуоресцентных зондов, сенсоров, меток, фотогальванических элементов.

Исходные циклические амидины **2** были получены из коммерчески доступных арилгидразомалононитрилов **1**. Взаимодействие амидинов с эфиром трехфтористого бора при кипячении в дихлорметане приводит к образованию *N,N*-координированных BF_2 комплексов **3**, обладающих желтой флуоресценцией.



R = OMe, Cl, H n = 1, 2, 3

Схема синтеза *N,N*-координированных BF_2 комплексов

Структуры полученных соединений **3** были подтверждены комплексом спектральных данных (ЯМР ^1H , ^{13}C , масс-, ИК).

1. Cao J.-J., Zhang M.-S., Li X.-Q. et al. A glutathione-responsive photosensitizer with fluorescence resonance energy transfer characteristics for imaging-guided targeting photodynamic therapy // Eur. J. Med. Chem. 2020. Vol. 193. P. 112203.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 20-13-00089.

МОНОГЛИЦЕРОЛАТ ЖЕЛЕЗА (III) – ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ ГЕМОСТАТИЧЕСКИЙ АГЕНТ ДЛЯ МЕСТНОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Булатова М.А.⁽¹⁾, Закирова А.А.⁽¹⁾, Шадрина Е.В.⁽²⁾, Никитина Е.Ю.⁽²⁾,
Хонина Т.Г.⁽²⁾, Ларионов Л.П.⁽³⁾, Добринская М.Н.⁽³⁾

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

⁽³⁾ Уральский государственный медицинский университет
620028, г. Екатеринбург, ул. Репина, д. 3

Известно, что различные соединения биогенного элемента железа (соли, оксиды, в частности наночастицы оксидов железа Fe₃O₄) проявляют гемостатическое действие. Ранее в ИОС был синтезирован индивидуальный моноглицеролат железа (III) [1], который представляет интерес в качестве гемостатического агента.

При изучении острой и хронической токсичности (УГМУ) у всех подопытных животных видимых изменений на коже в зоне воздействия не наблюдалось.

В таблице представлены результаты изучения гемостатической активности моноглицеролата железа (III) (5% суспензия) в сравнении с контролем (без использования средств) и ранее изученным кремний-хитозансодержащим гелем [2]. Длительность кровотечения оценивали на примере резаных ран печени мышей *in vivo*, а также время свертывания крови *in vitro* аналогично [2].

Сравнительная оценка времени свертывания крови, остановки кровотечения и продолжительности жизни животных с резаными ранами печени

Используемые средства	Время, мин.	
	Свертывание крови	Остановка печеночного кровотечения / время жизни мышей
Без использования средств	6.0±0.7	4.3±0.7 / 4.4±0.4
Моноглицеролат железа (III)	2.2±0.2	3.2±0.2 / 5.1±0.9
Кремний-хитозансодержащий гель	3.2±0.2	3.9±0.3 / 5.0±0.4

Из таблицы видно, что время свертывания крови снижается в опытных группах. Продолжительность кровотечения резаной раны печени при использовании моноглицеролата железа(III) значительно меньше, чем в контрольной группе животных; при этом продолжительность жизни увеличилась в опытных группах.

Таким образом, моноглицеролат железа(III) может быть рекомендован для дальнейшего изучения с целью возможного внедрения в медицинскую практику.

1. *Khonina T.G., Nikitina E. Yu., Germov A. Yu. et al. // RSC Adv. 2022. Vol. 12(7). P. 4042–4046.*

2. *Shadrina E. V., Malinkina O. N., Khonina T. G. et al. // Russ Chem Bull. 2015. Vol. 64(7). P. 1633–1639.*

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-20032.

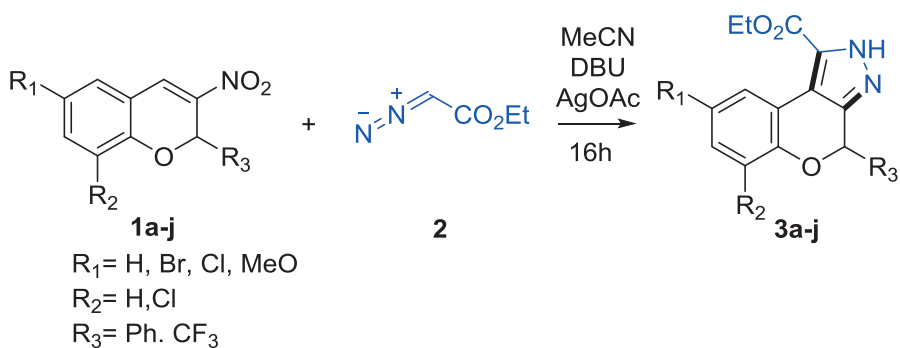
СИНТЕЗ ХРОМЕНОПИРАЗОЛОВ РЕАКЦИЕЙ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ ЭТИЛДИАЗОАЦЕТАТА И 3-НИТРОХРОМЕНОВ

Быкова Л.С., Кочнев И.А., Барков А.Ю., Симонов Н.С., Коротаев В.Ю.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Пиразолы представляют важный класс гетероциклических соединений, они находят широкое применение в медицинской химии, агрохимии и химии новых материалов. Производные пиразола обладают широким спектром биологической активности и могут выступать как потенциальные анти-ВИЧ агенты, противогрибковые и противоопухолевые средства.

Одним из наиболее простых и эффективных методов получения пиразолов является реакция циклоприсоединения алифатических диазосоединений к нитрохроменам. В данной работе нами синтезирован ряд хроменопиразолов, полученных взаимодействием 2-фенил-3-нитрохроменов и 2-трифторметил-3-нитрохроменов с этилдиазоацетатом.



Синтез целевых продуктов **3a-j** проводится при комнатной температуре в ацетонитриле, в присутствии 10 мол.% ацетата серебра и 1,1 экв. DBU, с выходами целевых продуктов 75-90%.

Строение полученных соединений подтверждено методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

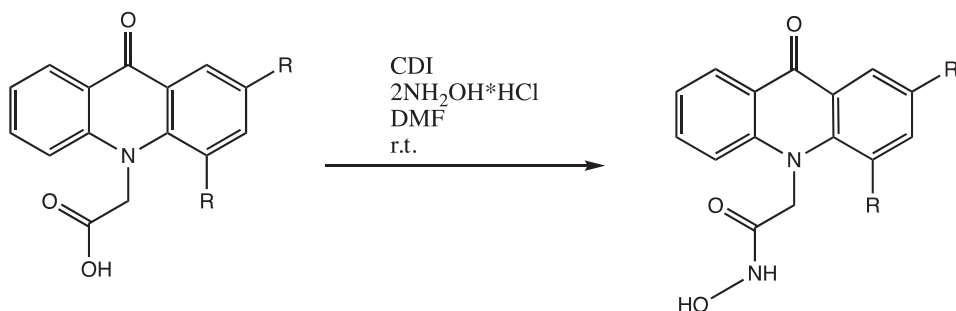
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 20-03-00716) и в рамках государственного задания Минобрнауки РФ (проект FEUZ-2020-0052).

**СИНТЕЗ НОВЫХ ГИДРОКСАМОВЫХ КИСЛОТ,
СОДЕРЖАЩИХ ФРАГМЕНТ АКРИДИН-9(10Н)-ОНА***Ванина А.С., Мельниченко В.Э., Кудрявцева Т.Н.*Курский государственный университет
305000, г. Курск, ул. Радищева, д. 33

Различные биологически активные производные акридонкарбоновых кислот (АКК) активно изучаются в последнее время в качестве противовирусных и противоопухолевых агентов. Предположительно, сочетание в структуре соединения гидроксамовой фармакофорной группы и структурного фрагмента акридона может увеличить биологическую активность, так как гидроксамовые кислоты в свою очередь обладают различным спектром биологической активности, такой как антибактериальная, противогрибковая, противовоспалительная и противоастматическая.

Ранее нами был осуществлен синтез новых гидроксамовых кислот путем взаимодействия эфиров 2-(9-оксоакридин-10(9Н)-ил)уксусной и 2-(6Н-индоло[2,3-*b*]хиноксалин-6-ил)уксусной кислот с солянокислым гидроксиламином в среде BuOH/DMF и изучены некоторые их свойства.

Однако, при появлении заместителей в ароматическом кольце значительно снижается выход целевого продукта реакции. Поэтому замещенные гидроксамовые кислоты, содержащие фрагмент акридона, получали из соответствующих карбоновых кислот по схеме:

R: CH₃, F

Использование *N,N'*-карбонилдиимидазола позволяет в мягких условиях получить из карбоновых кислот «активированные» ацильные производные, которые при взаимодействии с безводным гидроксиламином превращаются в гидроксамовые кислоты. Данный способ синтеза позволил увеличить выход целевых соединений и добиться высокой степени чистоты продукта без очистки.

СИНТЕЗ КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИХ RGD-ПЕПТИДОВ

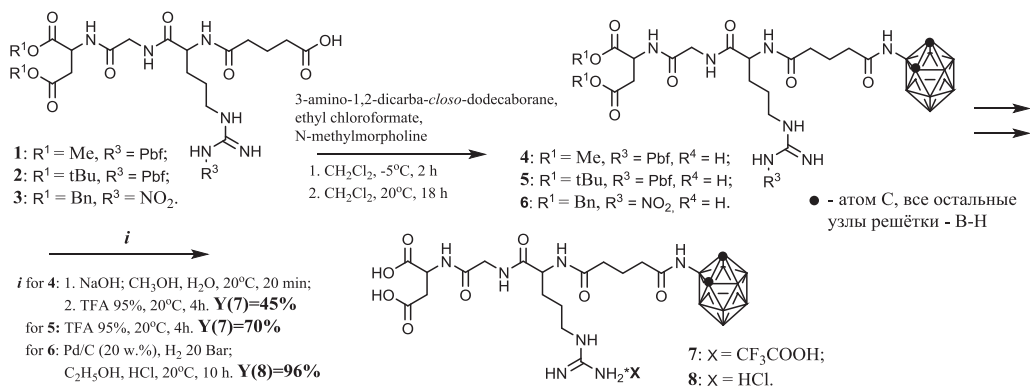
Вахрушев А.В., Демин А.М., Груздев Д.А., Краснов В.П.

Институт органического синтеза УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Соединения, содержащие в своем составе RGD-пептид (последовательность аминокислот *S*-Arg-Gly-*S*-Asp) способны специфически связываться с интегринными $\alpha_V\beta_3$, $\alpha_V\beta_5$, которые, в частности, сверхэкспрессируются в опухолевых клетках и широко распространены на их поверхности. Свойство RGD производных связываться с интегринами позволяет использовать их в качестве молекулярных векторов. Вместе с тем карборансодержащие соединения представляют интерес в качестве агентов для бор-нейтронозахватной терапии (БНЗТ) опухолей. Объединение этих двух подходов для создания новых структур может оказаться перспективным для таргетной терапии опухолей.

Целью работы является синтез конъюгатов RGD-пептида с 3-амино-1,2-дикарба-клозо-додекарбораном и последующее удаление защитных групп разных типов. Производные пептидов синтезировали аналогично работе [1]. Конъюгацию с карбораном проводили методом смешанных ангидридов. Максимальный выход целевого продукта (**8**) достигнут при удалении каталитическим гидрированием защитных групп: бензиловых эфиров аспартата и нитрогруппы аргинина соединения **6**.



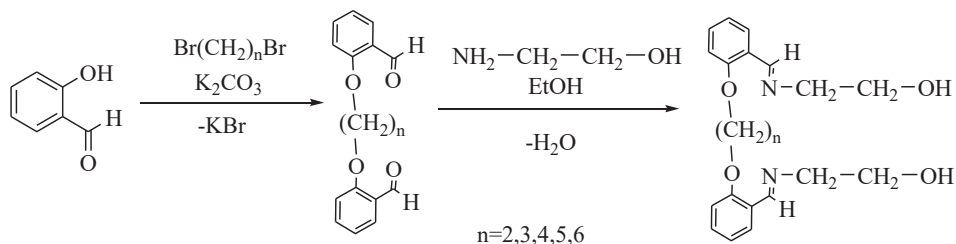
Полученные соединения очищены методом флеш-хроматографии, строение подтверждено данными ¹H-ЯМР, ВЭЖХ, МСВР.

1. Демин А.М., Вахрушев А.В., Тумашов А.А., Краснов В.П. Синтез глутарил-содержащих производных GRGD и KRGD пептидов // Изв. РАН. Сер. хим. 2019. № 12. С. 2316–2324.

Работа выполнена в рамках базовой темы АААА-А19-119012490007-8 и проекта госзадания АААА-А19-119011790130-3.

СИНТЕЗ ИМИНОВ НА ОСНОВЕ БИС(2'-ФОРМИЛФЕНОКСИ)АЛКАНОВВеретенникова Е.А.^(1,2), Патрина А.Н.⁽¹⁾, Пестов А.В.^(1,2)⁽¹⁾ Институт органического синтеза УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22⁽²⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Основания Шиффа – соединения, в которых альдегидная или кетоновая функциональная группа замещена иминовой или азометиновой группой. Такие соединения широко используются в органическом синтезе, могут проявлять широкий спектр биологической активности, а также выступать в роли лигандов. Данная работа посвящена синтезу иминов на основе бис(2'-формилфеноксиалканов), которые были получены путем алкилирования салицилового альдегида рядом дибромалканов в ДМФА и K_2CO_3 в качестве основания. Далее присоединяли моноэтаноламин путем кипячения в этаноле.



Результаты реакции алкилирования салицилового альдегида рядом дибромалканов и последующего присоединения моноэтаноламина к бис(2'-формилфеноксиалканам, 2,5 ч, кипячение

n	Выход продуктов алкилирования, %	Выход иминов, %
2	26	95
3	87	91
4	76	56
5	60	60
6	80	67

Полученные соединения были охарактеризованы элементным анализом, 1H ЯМР-спектроскопией, ИК-спектроскопией. Как следует из представленных данных, данная реакция протекает с образованием ожидаемого продукта среди всех гомологов, с высоким выходом.

**СИНТЕЗ И ФУНГИЦИДНАЯ АКТИВНОСТЬ
ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ИНГИБИТОРОВ СУКЦИНАТДЕГИДРОГЕНАЗЫ
НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ТИАЗОЛИДИН-4-ОНА**

Волкова П.А.⁽¹⁾, Обыденнов К.Л.⁽¹⁾, Калинина Т.А.⁽¹⁾, Глухарева Т.В.^(1,2)

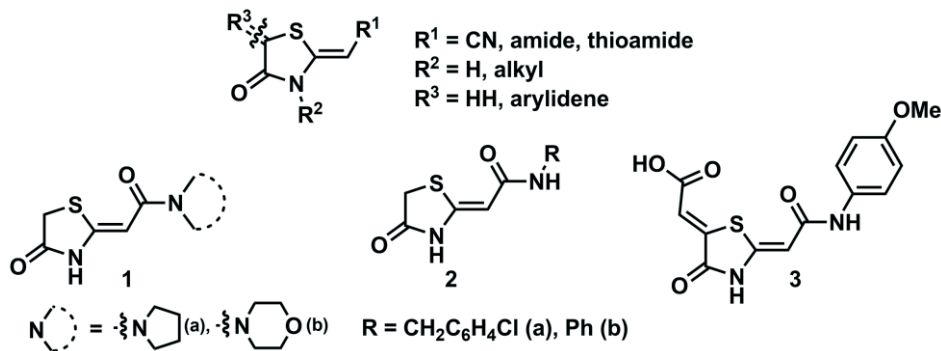
⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

С помощью разработанных ранее методов нами был синтезирован ряд производных тиазолидин-2-илиден-4-она и исследована их фунгицидная активность в отношении 9 грибов-фитопатогенов. Были обнаружены соединения, **1a,b**, **2a,b** и **3**, способные ингибировать мицелиальный рост *Botrytis cinerea* и *Sclerotinia sclerotiorum* на уровне 80 % и выше.



Известно, что структурно близкие фунгициды тиазолидин-2-илиден-4-оной природы являются ингибиторами сукцинатдегидрогеназы. В связи с этим нами была предпринята попытка моделирования образования комплекса соединений **1a,b**, **2a,b** и **3** с этой белковой мишенью. С этой целью был проведен молекулярный докинг тиазолидинонов **1a,b**, **2a,b** и **3** с семью сукцинатдегидрогеназами (pdb id: 6MYO, 6MYP, 6MYQ, 6MYR, 6MYS, 6MYT и 6MYU) в полость связывания убихинона при помощи программы AutoDock Vina. Докинг проводился как режиме с «замороженными» торсионными углами заместителей аминокислотных остатков (полугибкий докинг), так и в режиме с подвижными торсионными углами. Наилучшее значение оценочной функции, которое составило -7.1 , показало соединение **1a**. В случае редокинга нативных ингибиторов сукцинатдегидрогеназы это значение было в диапазоне от -9.0 до -9.5 .

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-26-20124, <https://rscf.ru/project/22-26-20124/>.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКОГО СЫРЬЯ МУХИ ЧЕРНАЯ ЛЬВИНКА

Володин А.А.⁽¹⁾, Ивкова Г.А.⁽¹⁾, Талан М.С.⁽²⁾

⁽¹⁾ Казанский федеральный университет
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

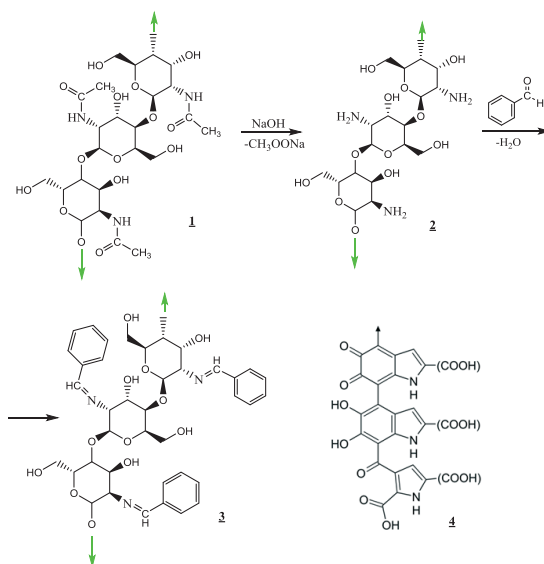
⁽²⁾ Казанский национальный исследовательский технологический университет
420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68

Вопрос получения сложных природных соединений из биологического сырья стоит в последнее время достаточно остро. В связи с этим исследование перспектив применения мухи Черная львинка (*hermetia illucens*) в биотехнологических целях является актуальной задачей.

В ходе исследования нам удалось выделить с помощью различных растворителей неполярные фракции экстрактивных веществ из двух различных временных выборок стадий развития личинок. Растворители выбрали стандартные для экстракции неполярных фракций. Завершение экстракции оценили по неизменности показателя преломления в течение 3-х дней.

На основе мухи Черная львинка (*hermetia illucens*) нами получен хитозан и меланиновый комплекс. Проведена реакция бензальдегида с хитозаном.

Выделенные вещества охарактеризованы высокоэффективной жидкостной хроматографии, методами ИК и ЯМР спектроскопии.



Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (номер проекта 0671-2020-0063).

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
2-АРИЛГИДРАЗОНОВ И 2-АРИЛМЕТИЛИДЕНТИАЗОЛО
[3,2-а]ПИРИМИДИНОВ**

Габитова Э.Р.⁽²⁾, Агарков А.С.^(1,2), Нефедова А.А.⁽²⁾, Литвинов И.А.⁽¹⁾,
Овсянников А.С.^(1,2), Соловьева С.Е.^(1,2), Антипин И.С.^(1,2)

⁽¹⁾ Институт органической и физической химии КазНЦ РАН

420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8

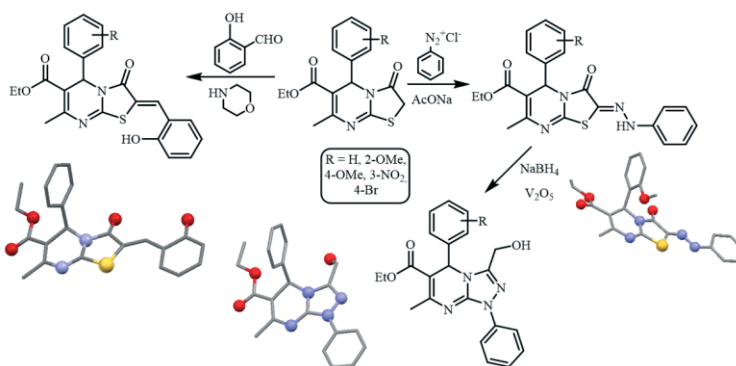
⁽²⁾ Казанский федеральный университет

420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

Тиазоло[3,2-а]пиримидины являются перспективными структурными фрагментами для разработки лекарств и противоопухолевых препаратов. Основным реакционным центром в молекуле является метиленовая группа во втором положении тиазолидинового фрагмента.

2-Фенилгидразоновые производные были получены реакцией тиазолопиримидиновых производных с фенилдиазоний хлоридом. Установлено, что для синтезированных производных характерна гидразонная форма, а также *Z*-конфигурация относительно C=N связи. Разработан метод синтеза производных тиазоло[4,3-а]пиримидинов путем восстановления 2-арилгидразоновых производных тиазоло[2,3-а]пиримидинов. 2-Арилметиленовые производные были получены из производных тиазоло[3,2-а]пиримидина путем взаимодействия с ароматическими альдегидами в присутствии каталитических количеств пирролидина.

Данная работа посвящена синтезу, характеристике и изучению структуры и биологической активности производных 2-арилгидразонов и 2-арилметилендентиазоло[3,2-а]пиримидина (см. рисунок).



Строение полученных соединений подтверждено комплексом физико-химических методов (ИК-, ЯМР ¹H- и ¹³C-спектроскопия, MALDI TOF-масс-спектрометрия, PCA) анализа.

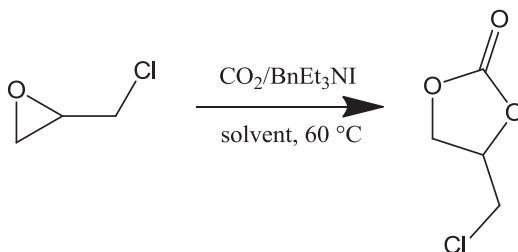
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 20-33-90124.

**ПРИСОЕДИНЕНИЕ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА К ЭПИХЛОРИДРИНУ:
ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ***Габов И.С.^(1,2), Пестов А.В.^(1,2)*⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Присоединение углекислого газа к производным оксирана является перспективным методом синтеза циклических эфиров угольной кислоты (карбонатов). Циклические карбонаты находят широкое применение в промышленности и органическом синтезе, а также являются перспективными мономерами для биоразлагаемых полимеров.

Целью данной работы является изучение влияния растворителя на взаимодействие углекислого газа и эпихлоргидрина. Эпихлоргидрин является коммерчески доступным и обладает физическими свойствами, обеспечивающими возможность использования его реакции взаимодействия с углекислым газом в качестве модельной реакции между углекислым газом и производными оксирана.

Взаимодействие углекислого газа с (+)-эпихлоргидрином проводили в различных растворителях в термореакторе, сообщенном с емкостью, заполненной углекислым газом. В качестве катализатора был использован бензилтриэтиламмоний йодистый, температура реакции поддерживалась на уровне 60 °С.



Как следует из полученных данных, наибольшая конверсия эпихлоргидрина в хлорметилэтиленкарбонат наблюдается в ацетоне. Корреляции конверсии с каким-либо физическим свойством растворителя не обнаружено. Состав и строение полученного карбоната подтверждены данными элементного анализа, ИК-Фурье и ЯМР ¹H-спектроскопии.

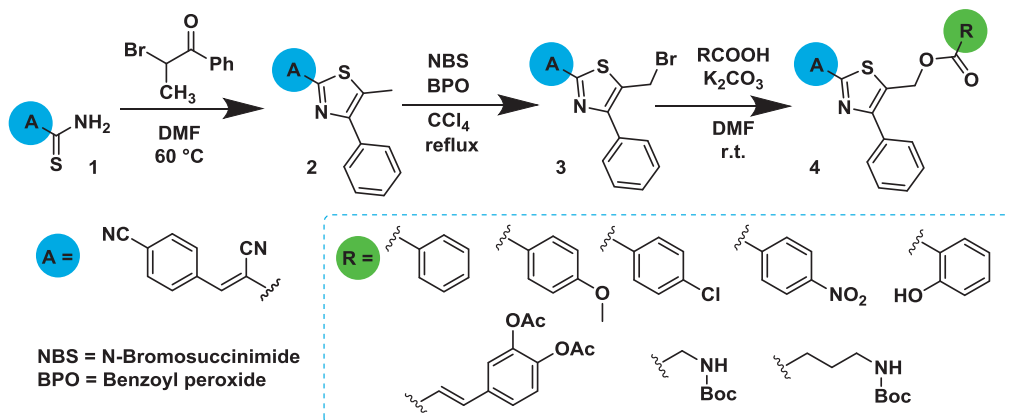
НОВЫЕ ГИБРИДНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ МАЛОГО ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОГО ФЛУОРОФОРА

Гагарин А.А., Бельская Н.П.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Создание новых гибридных структур, включающих в себя малые флуорофоры и биомолекулы, является одной из важнейших задач современной органической химии, поскольку это способно решить ряд проблем в области диагностики и терапии заболеваний [1]. Хорошие фотофизические свойства тиазолов и гибкость их настраивания позволяют использовать эти гетероциклы в качестве субстратов для создания фотокурьеров [2].

На основе выбранного нами 5-метилтиазола, который продемонстрировал хорошие оптические свойства и возможность для модификаций, был синтезирован набор гибридных систем **4**. В качестве биомолекул использовались аминокислоты и модельные соединения.



Были изучены фотофизические свойства полученных гибридных молекул и определена возможность их использования в биологических системах.

1. Venkatesh Y., Rajesh Y., Karthik S. *et al.* Photocaging of Single and Dual (Similar or Different) Carboxylic and Amino Acids by Acetyl Carbazole and its Application as Dual Drug Delivery in Cancer Therapy // *The J. of Organic Chemistry*. 2016. Vol. 81(22). P. 11168–11175.

2. Habenicht S.H., Rohland P., Reichel J. *et al.* Small Molecules as Long-Wavelength Fluorophores: Push-Pull Substituted 4-Alkoxy-1,3-thiazoles // *Synthesis*. 2018. Vol. 50(2). P. 303–313.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 20-13-00089.

СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ И АМИНОФОСФАБЕТАИНОВ

С ВЫСШИМИ АЛКИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Гайнеев А.М., Давлетшин Р.Р., Галкина И.В., Кузнецов Н.О.,

Давлетшина Н.В., Ившин К.А.

Казанский федеральный университет

420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

Разработка новых антимикробных препаратов является одной из приоритетных задач химико-фармацевтической научной сферы. Четвертичные аммониевые соли (ЧАС) и их смеси входят в состав многих антисептических и дезинфицирующих средств, поэтому их ближайшие аналоги фосфорилированные четвертичные аммониевые соли и аминоксфобетаины также представляют интерес как антимикробные агенты.

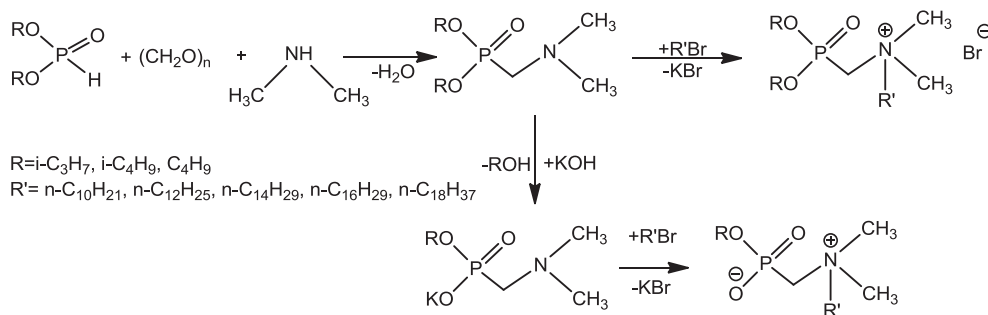


Схема синтеза ЧАС и аминоксфобетаинов

Все продукты были выделены и охарактеризованы физическими методами исследования: ЯМР ^{31}P , ^1H , ^{13}C , масс-спектрометрией и рентгеноструктурным анализом. Установлено, что аминоксфобетаины кристаллизуются с одной молекулой воды в элементарной ячейке, в которой структура стабилизирована сильными водородными связями между молекулой воды и кислородами фосфорильной группы.

Показано, что фосфорилированные ЧАС проявляют высокую антимикробную активность к штаммам микроорганизмов: *Escherichia coli*, *Bacillus cereus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Candida albicans*, в то время как аминоксфобетаины активны только в отношении грамположительных бактерий и *Candida albicans*.

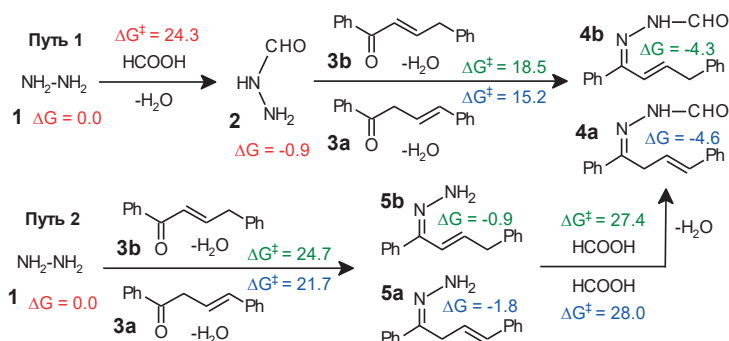
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 20-33-90255.

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ β,γ - И α,β -НЕНАСЫЩЕННЫХ ФОРМИЛГИДРАЗОНОВ

Гнатовский Г.Р., Орел В.Б.

Иркутский государственный университет
664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, д. 1

В рамках метода B2PLYP-D2/6-311+G**//B3LYP/6-31+G* с учетом сольватационных эффектов растворителя (ДМСО) на уровне континуальной модели РСМ был исследован механизм образования β,γ - и α,β -ненасыщенных формилгидразонов из β,γ - и α,β -ненасыщенных кетонов, гидразина и муравьиной кислоты. Рассмотрены два возможных пути образования ненасыщенного формилгидразона (см. рисунок): присоединение формилгидразина к ненасыщенному кетону (рисунок, путь 1) и формилирование ненасыщенного гидразона, образованного из гидразина и ненасыщенного кетона (рисунок, путь 2).



Образование β,γ - и α,β -ненасыщенных формилгидразонов **4a** и **4b**

На первом пути лимитирующей стадией реакции является стадия формилирования гидразина **1** муравьиной кислотой с образованием формилгидразина **2** ($\Delta G^\ddagger = 24,3$ ккал/моль, $\Delta G = -0,9$ ккал/моль). При этом образование β,γ -формилгидразона **4a** в ходе присоединения **2** по карбонильной группе **3a** оказывается на $\Delta\Delta G^\ddagger = 3,3$ ккал/моль кинетически выгоднее, чем образование α,β -формилгидразона **4b**. Кроме того, β,γ -ненасыщенный формилгидразон термодинамически предпочтительнее α,β -ненасыщенного на $\Delta\Delta G = 0,3$ ккал/моль.

На пути 2 лимитирующей стадией образования **4a** и **4b** является формилирование β,γ - и α,β -ненасыщенных гидразонов **5a** и **5b** муравьиной кислотой. Активационные барьеры формилирования оказываются близки для обоих ненасыщенных кетонов ($\Delta G^\ddagger = 28,0$ ккал/моль и $\Delta G^\ddagger = 27,4$ ккал/моль, соответственно).

Сравнение двух путей показывает, что сборка **4a** и **4b** осуществляется через кинетически более предпочтительный на $\Delta\Delta G^\ddagger = 3,4$ ккал/моль путь 1, т.е. формилирование гидразина и присоединение формилгидразина по C=O связи β,γ -ненасыщенного кетона.

Работа выполнена в рамках задания Минобрнауки РФ FZZE-2020-0025.

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 4- АРИЛ-7-ГИДРОКСИ-2,2,4-ТРИМЕТИЛ-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОХИНОЛИНОВ

Грибанова Я.А., Потапов А.Ю., Шихалиев Х.С., Леденева И.В.

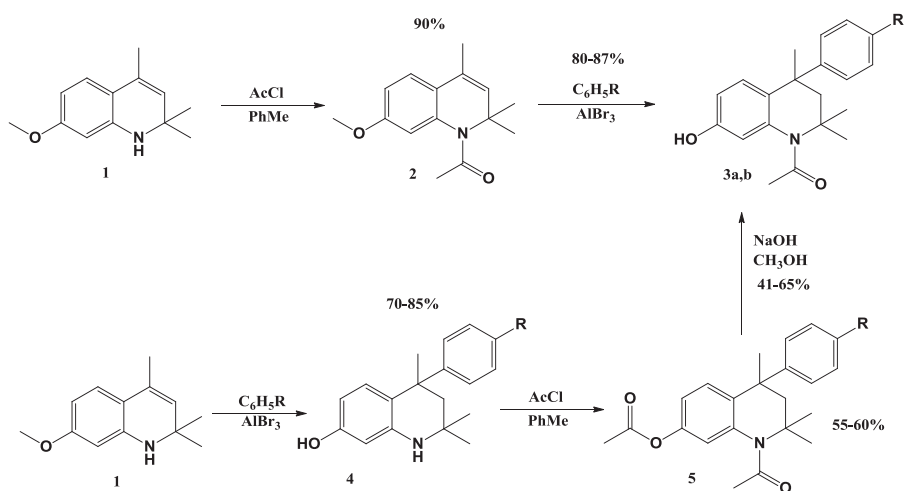
Воронежский государственный университет

394018, г. Воронеж, Университетская пл., д. 1

Хинолины и их производные нашли широкое применение в фармацевтике, медицине и в других не менее важных отраслях. Поэтому разработка новых методов синтеза производных хинолина и построение гетероциклических систем на их основе представляется перспективным направлением. Задачей настоящей работы является разработка методов синтеза производных 7-гидрокси-2,2,4-триметил-4-арил-1,2,3,4-тетрагидрохинолина с целью поиска новых ингибиторов факторов свертываемости крови Ха и XIa.

В поисках наиболее оптимальных методов синтеза 4-арил-1-ацетил-7-гидрокси-2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолинов **3a,b** мы проводили реакцию Фриделя-Крафтса с 1-ацетил-7-метокси-2,2,4-триметил-1,2,3,4-дигидрохинолином **2**, который был получен ацилированием 7-метокси-2,2,4-триметил-1,2,3,4-дигидрохинолина **1**.

Нами было установлено, что данная методика позволила получить 4-арил-7-гидрокси-2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолины **3a,b** с более высокими выходами, нежели через реакцию диацилирования хинолина **4** с последующим селективным гидролизом о-ацетильной группы.



R=H(a); Cl(b)

Строение полученных соединений подтверждено методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 18-74-10097, <https://rscf.ru/project/18-74-10097>.

**ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИИ И ПРИРОДЫ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ
ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В МОНОМЕРАХ НОРБОРНЕНОвого РЯДА
НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

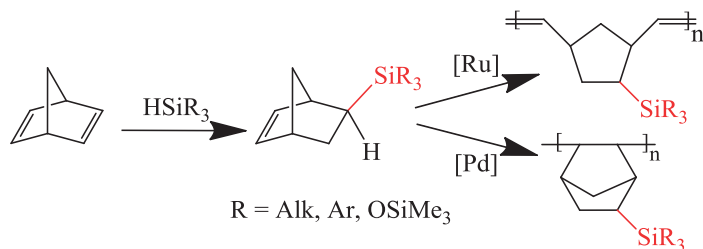
Гусева М.А., Алентьев Д.А., Бермешев М.В., Бермешева Е.В.,
Финкельштейн Е.Ш.

Институт нефтехимического синтеза РАН
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 29

Полинорборнены являются перспективным классом полимеров для макромолекулярного дизайна, поскольку норборнены обладают широкими синтетическими возможностями и высокой движущей силой полимеризации [1].

Ранее было показано, что свойства кремнийзамещенных полинорборненов зависят от ориентации и природы бокового заместителя норборненового звена [2]. Поэтому актуальной задачей стал поиск простых и эффективных методов синтеза норборненов с заданной ориентацией заместителя. Существует несколько традиционных способов получения таких мономеров. Например, реакция Дильса-Альдера, [2+2+2]-циклоприсоединение. Однако, они обладают такими недостатками, как образование *эндо*-изомеров или многоступенчатый синтез, который включает в себя синтез квадрициклана и использование реактивов Гриньяра.

В настоящей работе мы предложили одностадийный селективный метод получения *экзо*-кремнийзамещенных норборненов, основанный на реакции гидросилилирования норборнадиена-2,5. Синтезированные мономеры проявили высокую активность в метатезисной и аддитивной полимеризациях [3] (см. рисунок).



Синтез и полимеризация кремнийзамещенных норборненов

1. Finkelshtein E., Gringolts M., Bermeshev M., Chapala P. Polynorbornenes // Yampolskii Y, Finkelshtein E, eds. Membrane Materials for Gas and Vapor Separation. Wiley, 2017. P. 143–221.

2. Alentiev D.A., Bermeshev M.V., Starannikova L.E. et al. Stereoselective synthesis and polymerization of Exo-5-trimethylsilylnorbornene // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2018. Vol. 56(12). P. 1234–1248.

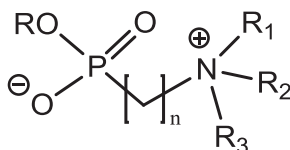
3. Guseva M.A., Alentiev D.A., Bakhtin D.S. et al. Polymers based on exo-silicon-substituted norbornenes for membrane gas separation // J. Memb. Sci. 2021. Vol. 638.

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КОМПЛЕКСОВ ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ БЕТАИНОВ

Давлетишина Н.В., Ермакова Е.А., Долгова Д.Р., Давлетишин Р.Р., Черкасов Р.А.

Казанский федеральный университет
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

В последние годы фосфорсодержащие бетаины являются объектами наших исследований в качестве биоактивных веществ, проявляющих, в частности, анти-микробные свойства и в качестве комплексообразующих агентов.



Структура фосфорилированных бетаинов

В настоящем исследовании нами была изучена способность фосфорилированных бетаинов связывать ионы металлов, органические и минеральные кислоты методом ИК-спектроскопии. Анализ следующих характеристических полос поглощения позволил сделать некоторые выводы о строении получаемых комплексов с ионами металлов:

- 1) деформационные колебания $\delta(\text{P}=\text{O})$ в области $\sim 1232 \text{ см}^{-1}$
- 2) колебания фосфонат-аниона $\nu(-\text{O}-\text{P}(\text{O})\text{O}^-)$ в области $\sim 1030-1079 \text{ см}^{-1}$
- 3) деформационные колебания $\delta(\text{NO}_3^-)$ и ассиметричные колебания $\nu^{\text{as}}(\text{NO})$ нитро-группы (нитраты металлов)

Согласно ИК-спектральным данным, комплексообразование с минеральными и органическими кислотами, а также нитратами металлов, осуществляется с участием фосфорильного фрагмента молекулы бетаина. Так, при образовании комплексов с ионами металлов (М) в ИК-спектрах наблюдаются изменения в колебаниях фосфонатной группы, что связано с образованием связи М-О-Р. В металлокомплексах в качестве противоиона выступает нитро-группа.

Установлено, что в комплексах с минеральными кислотами (азотной, серной, фосфорной) происходит протонирование фосфонат-иона с возникновением связи Н-О-Р, чего не наблюдается с более слабыми органическими кислотами (уксусная, щавелевая, янтарная и др.).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00335, <https://rscf.ru/project/22-23-00335/>.

**ФОТОКАТАЛИЗИРУЕМОЕ С-Н/С-Н СОЧЕТАНИЕ
[1,2,5]ОКСАДИАЗОЛО[3,4-*b*]ПИРАЗИНОВ
С ИМИДАЗО[1,2-*a*]ПИРИДИНАМИ**

Дерингер С.А.⁽¹⁾, Тресцова М.А.⁽¹⁾, Утепова И.А.^(1,2), Чупахин О.Н.^(1,2)

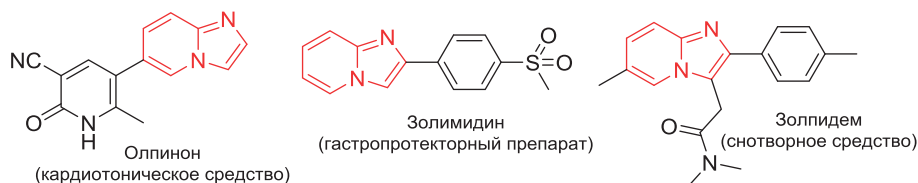
⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

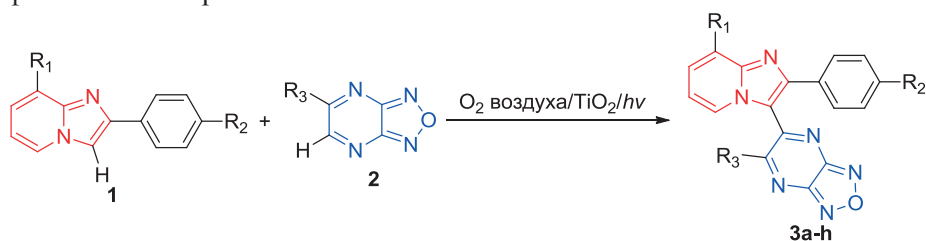
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Соединения, содержащие имидазо[1,2-*a*]пиридиновый каркас, обладают широкой биологической активностью. В результате исследований они показали хорошие противораковые, противоязвенные, противовирусные и антибактериальные свойства. В настоящее время известны препараты, применяемые для лечения различных заболеваний, например, олпиринон, золиמידин и золпидем.



Таким образом, актуальным является получение ранее неизвестных соединений, содержащих имидазо[1,2-*a*]пиридиновый каркас.

Нами была осуществлена прямая С-Н функционализация 5-замещенных [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пирозинов имидазо[1,2-*a*]пиридинами в условиях аэробного окисления при использовании нанокристаллического TiO_2 в качестве фотокатализатора.



3a: $R_1 = \text{H}; R_2 = \text{H}; R_3 = \text{Ph}$

3b: $R_1 = \text{H}; R_2 = \text{H}; R_3 = \text{тиофен}$

3c: $R_1 = \text{H}; R_2 = \text{H}; R_3 = \text{p-NO}_2\text{-бензол}$

3d: $R_1 = \text{H}; R_2 = \text{F}; R_3 = \text{Ph}$

3e: $R_1 = \text{CH}_3; R_2 = \text{H}; R_3 = \text{Ph}$

3f: $R_1 = \text{CH}_3; R_2 = \text{H}; R_3 = \text{тиофен}$

3g: $R_1 = \text{CH}_3; R_2 = \text{H}; R_3 = \text{p-NO}_2\text{-бензол}$

3h: $R_1 = \text{Br}; R_2 = \text{H}; R_3 = \text{тиофен}$

В результате были получены ранее неизвестные производные имидазо[1,2-*a*]пиридинов **3a-h** с выходами 24–60 %. Синтезированные соединения являются перспективными объектами для исследований биологической активности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты № 20-43-660054 и № 19-29-08037.

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОЛЬНЫХ 1,2,3-ТИАДИАЗОЛ-5-ИЛ-ИМИДАЗОЛИДИН-2,4-ДИОНОВ

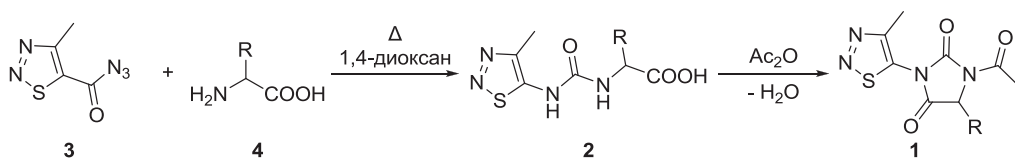
Евчик В.С., Калинина Т.А., Глухарева Т.В.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

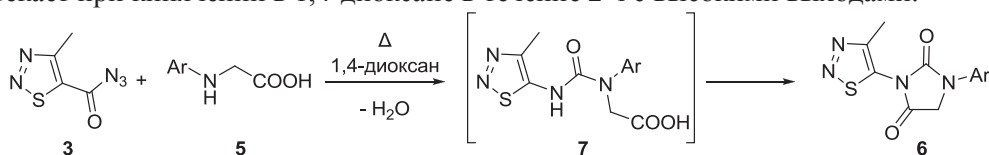
Производные имидазолидин-2,4-диона проявляют широкий спектр биологической активности, в том числе фунгицидной, гербицидной, инсектицидной, антибактериальной и противоопухолевой.

Ранее нами были синтезированы 1,2,3-тиадиазол-5-илимидазолидин-2,4-дионы **1** циклоконденсацией 1,2,3-тиадиазолилмочевин **2** при кипячении в ук-сусном ангидриде. Реакция сопровождалась ацелированием по атому азота имидазолидинового кольца. Мочевины **2** были получены при взаимодействии 1,2,3-тиадиазол-5-илкарбонилазида **3** с различными α -аминокислотами **4**.

В ряду полученных гетероциклических ансамблей **1** были обнаружены вещества, стимулирующие прорастания семян сосны обыкновенной, а также соединения с умеренной фунгицидной активностью в отношении штаммов фитопатогенных грибов.



Для расширения ряда 1,2,3-тиадиазолимидазолидиндионов были проведены реакции ацилазидов **3** с различными *N*-арилглицинами **5**. В результате были получены новые 3-(4-метил-1,2,3-тиадиазол-5-ил)-1-арилимидазолидин-2,4-дионы **6** в одну стадию без выделения промежуточных мочевин **7**. Реакция протекает при кипячении в 1,4-диоксане в течение 2 ч с высокими выходами.



5-7: Ar = C_6H_5 (a), 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (b), 4- ClC_6H_4 (c), 4- BrC_6H_4 (d), 4- FC_6H_4 (e), 2,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$ (f), 3,5- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$ (g), 2,6- $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ (h)

В спектрах ЯМР ^1H продуктов **6** присутствуют сигналы протонов метильной группы в положении 4 1,2,3-тиадиазольного кольца в области 2,61 м.д., сигналы протонов метиленовой группы имидазолидинового цикла в области 4.60–4.68 м.д. и протонов ароматического заместителя.

Для полученных 1,2,3-тиадиазол-5-илимидазолидин-2,4-дионов **6** планируется провести исследование фунгицидной активности.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-26-20124, <https://rscf.ru/project/22-26-20124>.

РЕАКЦИИ 2-R-БЕНЗО[Д]-1,3,2-ДИОКСАФОСФОРИН-4-ОНОВ С ДИАЛКИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ

АРИЛКАРБОКСИФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ

Ермолаева К.О.⁽¹⁾, Ивкова Г.А.⁽¹⁾, Миронов В.Ф.⁽²⁾

⁽¹⁾ Казанский федеральный университет

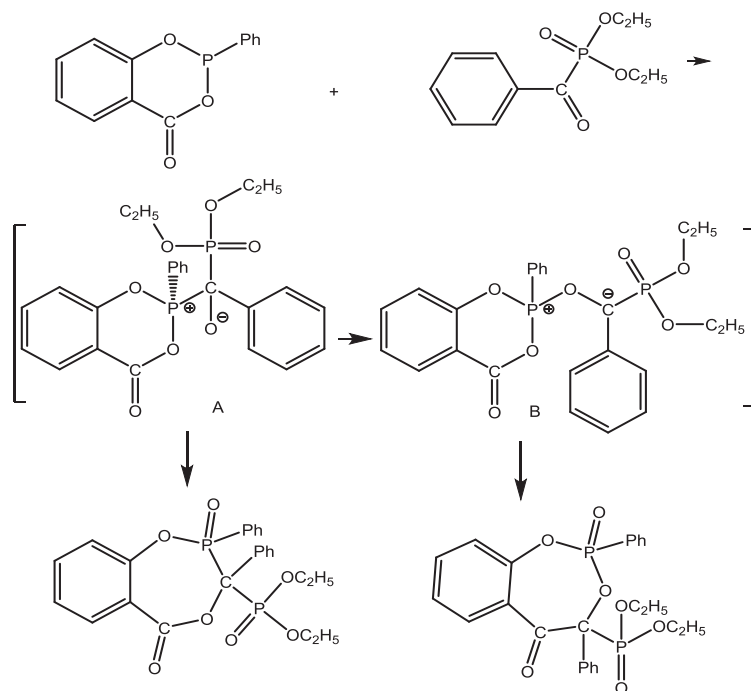
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

⁽²⁾ Институт органической и физической химии КазНЦ РАН

420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8

Фосфорилированные гетероциклы представляют собой один из наиболее важных классов органофосфатов. Обладая широким спектром практически важных свойств, они находят применение в сельском хозяйстве, медицине, материаловедении и фундаментальной науке.

В ходе реакций 2-фенил-4-оксо-5,6-бензо-1,3,2-диоксафосфорина и 2-фенил-4-оксо-5,6-нафто-1,3,2-диоксафосфорина с фенолкарбонилдиэтилфосфонатом получены соединения с новой Р-О-С связью-1,3,2-диоксафосфеины. Исследованы регио- и стереохимия процесса. Предложен механизм образования продуктов. Строение соединений доказано методом ЯМР ¹H, ³¹P, ¹³C.



Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета.

ГАЛОХРОМНЫЙ ДИСАЗОКРАСИТЕЛЬ – ПРОИЗВОДНОЕ АКРИДОНА*Ермолин Д.В., Кудрявцев Т.А., Ефанов С.А., Кудрявцева Т.Н.*

Курский государственный университет

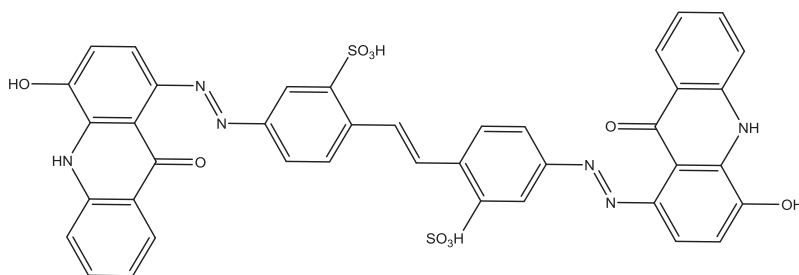
305000, г. Курск, ул. Радищева, д. 33

В последнее время наблюдается возрастающий интерес к интерактивным переносимым материалам. Одной из разновидностей таких материалов являются индикаторные повязки, способные менять свой цвет в зависимости от pH среды. В этом случае повязка выступает в качестве оптического сенсора, позволяющего неинвазивно, визуально оценивать процесс ранозаживления и диагностировать развитие бактериальных инфекций.

Простым и экономически целесообразным способом получения индикаторных повязок, является иммобилизация галохромных красителей на целлюлозном текстильном материале по технологии прямого крашения, при этом круг пригодных для этих целей кислотно-основных индикаторных красителей крайне ограничен.

Нами была разработана методика получения 4-гидроксиакридона путем кислотного гидролиза 4-метоксиакридона. Выявлены оптимальные параметры проведения процесса, такие как концентрация раствора серной кислоты, объем раствора кислоты на единицу массы исходного соединения температура и время проведения реакции. Установлено существенное влияние объема и концентрации раствора серной кислоты на выход целевого продукта.

Азосочетанием 4-гидроксиакридона с диазотированной 4,4-диаминостильбен-2,2-дисульфокислотой получен дисазокраситель (см. рисунок).



Структурная формула 5-((E)-(4-гидрокси-9-оксо-9,10-дигидроакридин-1-ил)дiazенил)-2-((E)-4-((E)-(4-гидрокси-9-оксо-9,10-дигидроакридин-1-ил)дiazенил)-2-сульфостирил)бензосульфоновой кислоты

Полученный краситель окрашивает хлопковое волокно в сине-фиолетовый цвет. Краситель проявляет галохромные свойства. Изменение окраски с розовой на синюю наблюдается в диапазоне значений pH-6,5–8.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ДИАРОКСИДОВ ТРИС(ПАРА-ТОЛИЛ)СУРЬМЫ*Ефремов А.Н., Шарутин В.В., Шарутина О.К.*

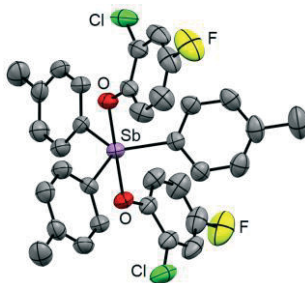
Южно-Уральский государственный университет

454080, г. Челябинск, пр. Ленина, д. 76

Из всех диароксидов триарилсурьмы одними из наименее структурно охарактеризованных соединений являются диароксиды *трис(пара-толил)сурьмы*, в ароксидных лигандах которых присутствуют атомы галогена.

Бис(2-хлор-4-фторфеноксид) (1) (CCDC ID 1982326) и *бис(2,4-дифторфеноксид) (2) трис(пара-толил)сурьмы* (CCDC ID 2082753) получены по реакции окислительного присоединения из *трис(пара-толил)сурьмы*, фенола и *трет*-бутилгидропероксида (1:2:1 мольн.) в диэтиловом эфире. После перекристаллизации твердого остатка из смеси растворителей бензол : октан (2:1 объёмн.) получены кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа (РСА), с выходом до 95 %.

По данным РСА атомы сурьмы в молекулах **1** и **2** имеют искажённую тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода ароксидных лигандов в аксиальных положениях (см. рисунок). Экваториальные заместители расположены дальше от центрального атома, чем аксиальные (ароксидные лиганды). Наличие разных атомов галогена (Cl в **1** и F в **2**) в *орто*-положении бензольных колец ароксидных лигандов не влияет на длину связей Sb–O (2,066(2), 2,057(2) Å в **1**, 2,054(5), 2,051(5) Å в **2**) и Sb–C (интервал изменения длин связей 2,102(3)–2,109(3) Å в **1**, 2,090(2)–2,120(1) Å в **2**). Конформация арильных лигандов «пропеллерная», что минимизирует внутримолекулярные взаимодействия. Формирование кристаллической структуры соединений обусловлено наличием π-стэкинг-взаимодействий ароматических фрагментов. Атомы Cl и F участия в образовании пространственной сетки кристаллов не принимают.



Строение *p*-Tol₃Sb(O-C₆H₃Cl-2-F-4)₂ (**1**) (атомы водорода не приведены)

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90099.

**СИНТЕЗ Mn-СОДЕРЖАЩЕГО КОМПЛЕКСА ГЛИЦИНА
И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ
АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ**

*Зейналов Э.Б., Гусейнов Э.Р., Шарифова С.К., Мустафаева Н.А.,
Абдуллаева Ф.А., Алиева Н.А., Бехбудова С.К.*

Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана
1143, г. Баку, пр. Г. Джавида, д. 113

Одним из актуальных направлений современной химической науки является применение металлокомплексных катализаторов для направленного вмешательства в ферментативные процессы, которые могли бы работать в биологических условиях. Соли аминокислот имеют важное физиологическое значение и обладают широким спектром биологического действия, обеспечивая при этом нормальный ход протекания биохимических процессов в живых организмах. Одним из интересных применений металлокомплексов аминокислот является их потенциальная способность катализировать процессы окисления органических веществ. В этом смысле особый интерес представляют марганцевые соли аминокислот для катализа сложных смесей углеводородов [1].

Синтезирована соль аминокислотной кислоты (глицина) с кристаллогидратом марганца (II) – $[C_2H_4O_2N]_2Mn \cdot 2H_2O$, Установлены состав и структура полученного продукта методами ИК-спектроскопии, химического, термогравиметрического и дифференциально-термического анализа, электронной микроскопии.

Марганцевый комплекс глицина использован в качестве активной добавки в модельной реакции аэробного окисления – изопропилбензола (кумола). Установлено, что комплекс обладает значительной каталитической активностью и ускоряет реакцию в 10 раз. При совместном использовании комплекса $[C_2H_4O_2N]_2Mn \cdot 2H_2O$ в смеси с железосодержащими многостенными углеродными нанотрубками Fe@MWCNT_s наблюдается еще большее ускорение реакции (синергетический эффект) – скорость процесса возрастает еще в 7 раз и достигает 373 мм³ O₂/мин. Таким образом, по сравнению с контрольным образцом скорость реакции окисления кумола возрастает в 75 раз.

Полученные результаты свидетельствуют о значительных перспективах использования синергетических смесей комплексов аминокислот с металлосодержащими углеродными нанотрубками.

1. *Zeynalov E.B., Huseynov A.B., Huseynov E.R. et al. Impact of as-prepared and purified multi-walled carbon nanotubes on the liquid-phase aerobic oxidation of hydrocarbons // Chemistry & Chemical Technology. 2021. Vol. 15, Nr 4 P. 479–485.*

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ СИНТЕЗА ПОЛИ(N-СУЛЬФОЭТИЛ)АМИНОМЕТИЛСТИРОЛА

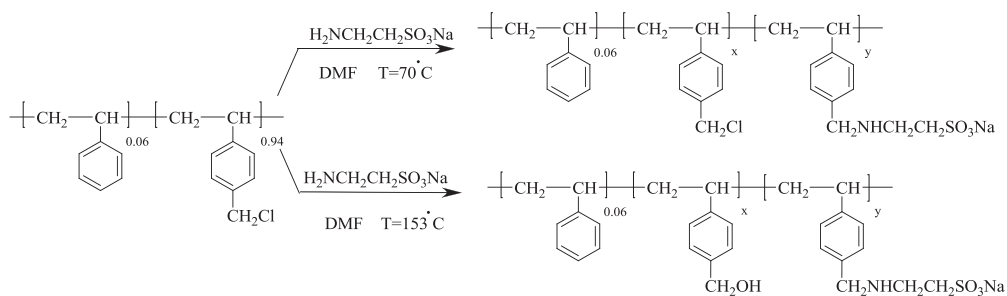
Землякова Е.О., Пестов А.В.

Институт органического синтеза УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Применение сорбентов обусловлено необходимостью очистки различных объектов от загрязняющих веществ, что тесно связано с охраной экологии. Сорбенты используются в промышленности, медицине, области бытового применения, а очистка сточных вод от нефтепродуктов и ионов тяжелых металлов - одна из самых актуальных проблем в области экологической безопасности. Комплексообразующие сорбенты наиболее эффективны для извлечения и концентрирования d-элементов, в том числе и ионов благородных металлов, из различных объектов. В настоящее время актуальной задачей является поиск и разработка новых сорбентов, способных к извлечению целевых компонентов как за счет комплексообразования, так и в процессе ионного обмена на поверхности сорбента.

Данная работа направлена на разработку новых комплексообразующих сорбентов - N-производных 2-аминоэтансульфокислоты с использованием реакции нуклеофильного замещения и оценку их сорбционных свойств.

Синтез полимеров осуществляли путем замещения хлора полихлорметилстирола на сульфоэтиламиногруппу.



Состав и строение полученных соединений подтверждено данными ИК-спектроскопии и элементного анализа. Как следует из полученных данных, наибольшая степень замещения 0,5 обеспечивается при кипячении с обратным холодильником в течении 24 часов в ДМФА. Увеличение мольного избытка 2-аминоэтилсульфоната натрия и концентрации полимера не оказывает сильного влияния на степень замещения. Однако при проведении реакции в присутствии основания Et_3N или температуры проведения синтеза 153°C происходит замещение хлора на гидроксид, что подтверждается наличием характеристических полос валентных колебаний связей С-О и О-Н в ИК-спектрах полученных продуктов реакции.

**НОВЫЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ ХЕМОСЕНСОРЫ
НА ОСНОВЕ ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ
ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ НИТРОАРОМАТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

*Зен Еддин М.^(1,2), Жилина Е.Ф.⁽¹⁾, Дубовик А.И.⁽²⁾, Вербицкий Е.В.^(1,2),
Русинов Г.Л.^(1,2), Чарушин В.Н.^(1,2)*

⁽¹⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

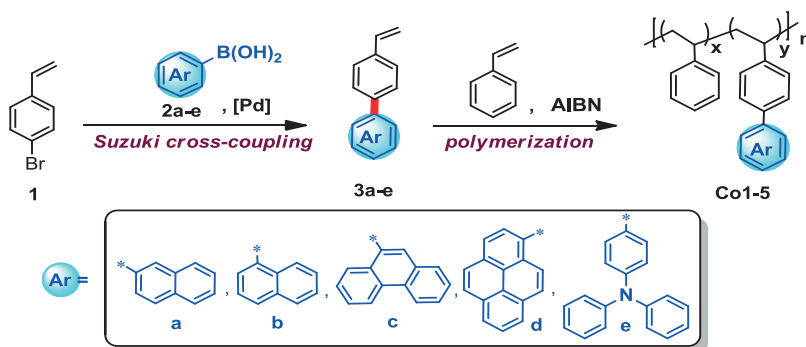
⁽²⁾ Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Одной из насущных проблем в области борьбы с терроризмом и национальной безопасности является обнаружение взрывчатых веществ. Таким образом, существует большой спрос на разработку инновационных сенсорных систем, которые являются дешевыми, простыми в использовании, высокочувствительными и селективными для широкого спектра нитро-взрывчатых веществ. Флуоресцентные сопряженные полимеры рассматриваются при этом в качестве ключевых структур при обнаружении взрывчатых веществ.

Поскольку нитроароматические соединения обладают плоской структурой и высокой π -дефицитностью, они склонны к образованию π -комплексов с полициклическими ароматическими соединениями, такими как нафталин, фенантрен, пирен и другие арены.

Известно, что производные пирена могут эффективно детектировать пары нитросоединений на фемто- и наномолекулярном уровне при его использовании в качестве флуоресцентной индикаторной добавки, например, к полистиролу.



На основе 4-(арил)стиролов, полученных нами ранее, синтезированы сополимеры (CoP1-5) со стиролом в соотношении 1:10, с выходами 70–84 %. Оптимизированы условия их получения. Исследованы фотолюминесцентные свойства полученных полимеров.

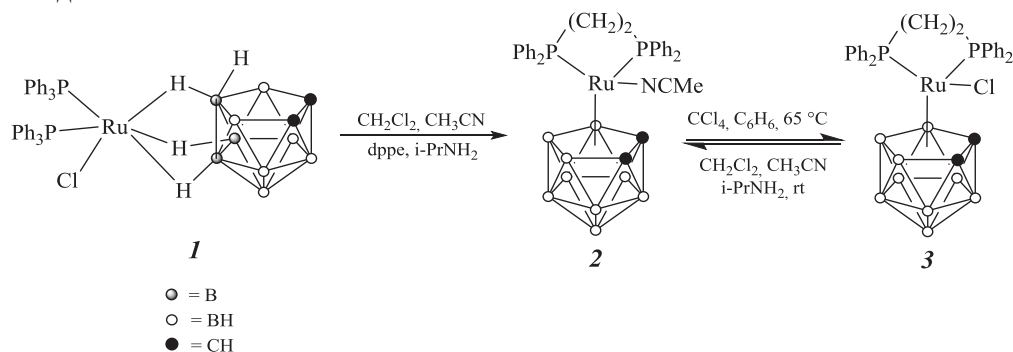
Изучаются их сенсорные свойства по отношению к 2,4-DNT, TNT и нитробензолу в растворах и газовой фазе.

**СИНТЕЗ НОВЫХ РУТЕНАКАРБОРАНОВ,
СОДЕРЖАЩИХ 1,2-БИС(ДИФЕНИЛФОСФИНО)ЭТАНОВЫЙ ЛИГАНД,
КАК КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ**

Зимина А.М., Князева Н.А., Гришин И.Д.

Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет
603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23

Предложен новый метод синтеза *клозо*-карборановых комплексов рутения, содержащих 1,2-бис(дифенилфосфино)этан (dppe), основанный на реакции 5,6,10-(Cl(Ph₃P)₂Ru)-[5,6,10-(μ-H)₃-10-H-эзо-нидо-7,8-C₂B₉H₁₀] (**1**) с изопропиламином и dppe в ацетонитриле. Показано, что образование нового комплекса 3-CNMe-3,3-[κ²-dppe]-*клозо*-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁ (**2**) протекает с выходом 88 %. Комплекс **2** легко превращается в **3** по реакции с четыреххлористым углеродом при нагревании до 65 °С:



Полученные рутенакарбораны **2**, **3**, а также ранее полученный комплекс 3-RuPh₃-3,3,8-{Ph₂P(CH₂)₂PPh-μ-(C₆H₄-орто)}-*клозо*-3,1,2-RuC₂B₉H₁₀ (**4**) были исследованы в качестве катализаторов радикальной полимеризации метилметакрилата (ММА) по механизму АTRP в присутствии четыреххлористого углерода как инициатора. В качестве восстановителя использовали изопропиламин. Показано, что контролируемый характер процесса наблюдается при использовании в качестве катализаторов всех указанных соединений, однако наиболее перспективным из них является комплекс **4**, содержащий *орто*-фениленциклоборированный фрагмент. Полимеризация ММА протекает с линейным увеличением молекулярной массы полимера с ростом конверсии, причем практически полученные значения молекулярных масс строго соответствуют теоретически рассчитанным. Реализация механизма АTRP подтверждается наличием на концах спящих полимерных цепей атома галогена, зафиксированных методом времяпролетной МАЛДИ масс-спектрометрии.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ (проект МД-1474.2022.1.3).

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АЗИНИЛ ФУНКЦИОНИРОВАННЫХ ГРАФЕНОВ

Зырянова Е.Ю.⁽¹⁾, Мусихина А.А.^(1,2), Утепова И.А.^(1,2),
Елишина Л.А.⁽³⁾, Вовкотруб Э.Г.⁽³⁾, Пряхина В.И.⁽¹⁾, Чупахин О.Н.^(1,2)

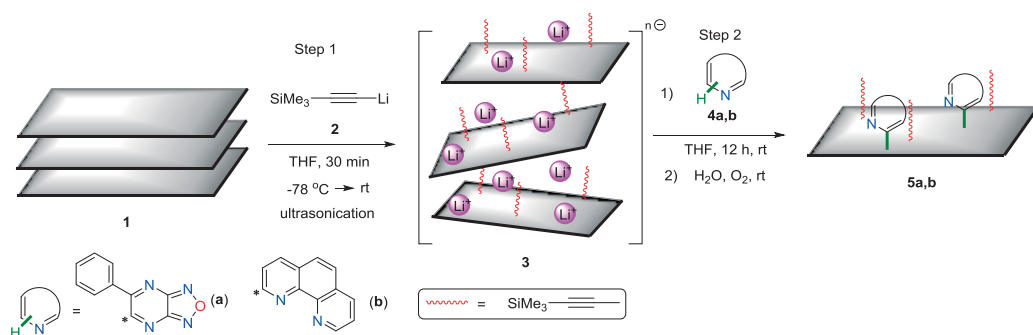
⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

⁽³⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Включение фрагментов азинов в структуру графена посредством С-С сочетания может привести к производным с большой площадью поверхности и высокой адсорбционной способностью. Такие двумерные материалы могут иметь прикладное значение с экологической точки зрения и применяться для химического извлечения отдельных редкоземельных элементов.

Был разработан синтетический метод для получения новых азинилсодержащих углеродных материалов. Установлено, что гетероарены **4a,b** способны вступать в реакцию с графенидом лития **3**. Реакция проводится при комнатной температуре в течение 12 ч.



Так, в результате реакции образуются неизоморфные наноматериалы с высокой степенью функционализации. Строение полученных образцов было подтверждено при помощи современных физико-химических методов анализа.

Полученные материалы являются высокоэффективными адсорбентами ионов $\text{Eu}(\text{III})$ в нейтральных и щелочных условиях. Установлено, что адсорбционная способность графен-азинового дида примерно в 50 раз выше, чем у оксида графена.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-29-08037).

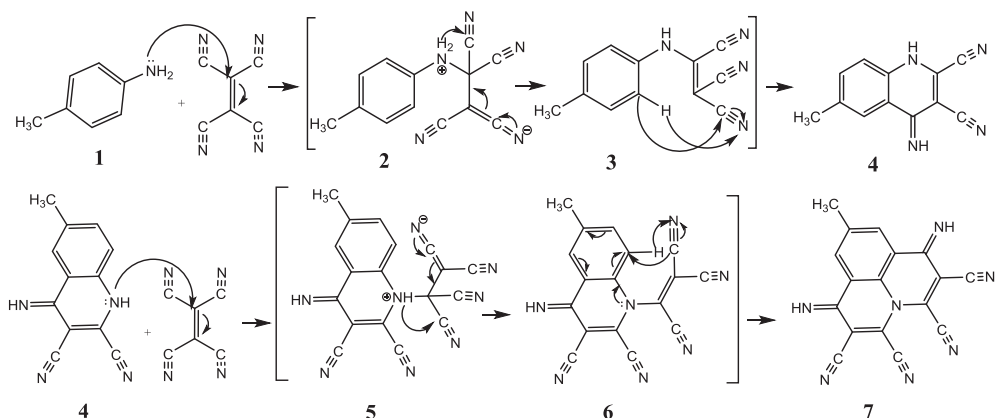
НОВЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА КОНДЕНСИРОВАННЫХ ЦИАНОСОДЕРЖАЩИХ ПИРИДОХИНОЛИНОВ

Насакин О.Е., Иванова Е.С., Мухамед А.Х., Марьясов М.А., Андреева В.В.

Чувашский государственный университет
428015, г. Чебоксары, пр. Московский, д. 15

Структура пиридохинолина является важным билдинг-блоком для создания биологически активных соединений и органических электронных материалов. В связи с этим разработан эффективный способ синтеза данной конденсированной системы путем взаимодействия тетрацианоэтилена (ТЦЭ) с *n*-толуидином.

Предложена схема, описывающая этот процесс. В первом случае, после стандартного Михаэлевского присоединения, обнаружено протекание циклизации в орто-положении к аминогруппе ароматического углеводорода с необычным формированием хинолинового кольца (см. схему, соед. 4). В то же время в случае двукратного избытка ТЦЭ (соед. 5) последний взаимодействует с соединением 4 и через внутримолекулярную циклизацию (соед. 6) формирует конденсированную систему из трех колец – (соед. 7) (2,3,5,6-тетрациано-9-метил-41Н-пиридо[3,2,1-ij]хинолин-4-иум-1,7-диил).



Взаимодействие двух молекул ТЦЭ с *n*-толуидином

Полученные соединения нами будут использоваться в синтезе аналогов алкалоидов (структура 7 схожа с гиппоказином и гипподамином) и полупродуктов синтетических красителей.

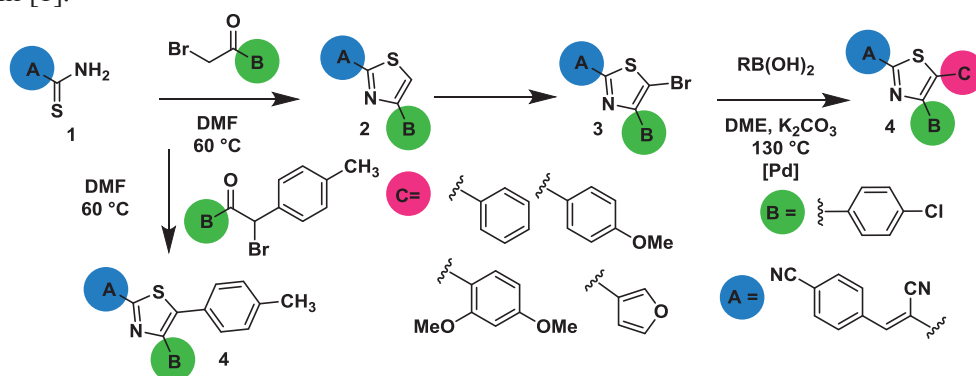
НОВЫЕ ДИЗАМЕЩЕННЫЕ 2-АРИЛИДЕНТИАЗОЛЫ. СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Кабакова А.В., Джуманиязов Т.Х., Мохнаткин И.В., Гагарин А.А., Бельская Н.П.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Хорошие фотофизические и биологические свойства тиазолов делают их удобным субстратом для создания биологически активных веществ и оптических материалов. Многочисленные исследования, посвященные синтезу флуоресцентных тиазолов, демонстрируют, что их фотофизические свойства сильно зависят от природы заместителей в 2-, 4- и 5-положении гетероцикла и их комбинаций.

Ранее мы синтезировали и исследовали серию дизамещенных 2-арилидентиазолов и определили необходимую для улучшения оптических свойств электронную структуру молекулы исследуемых флуорофоров. В соответствии с предложенной гипотезой был синтезирован ряд новых арилтиазолоакрилонитрилов **4**, содержащих слабый электроноакцепторный заместитель **B**, и заместитель **C**, обладающий нейтральными или электронодонорными свойствами [1].



Детальное исследование оптических свойств полученных соединений показало, что они обладают желтой и оранжевой эмиссией с квантовым выходом до 40 %. Это соответствует определенным нами ранее закономерностям структура – фотофизические свойства.

1. *Elyshev A.K., Dzhumaniyazov T.H., Suntsova P.O. et al. 3-Aryl-2-(thiazol-2-yl) acrylonitriles assembled with aryl/hetaryl rings: Design of the optical properties and application prospects // Dyes and Pigments. 2021. Vol. 184. P. 108836.*

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 20-13-00089

СИНТЕЗ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ АМИНОАЗИНОВ МЕТОДОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ С-Н ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ

Казакова Е.Д.⁽¹⁾, Чупахин О.Н.^(1,2), Утепова И.А.^(1,2), Мусихина А.А.^(1,2)

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

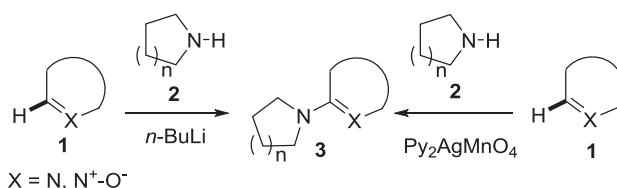
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Развитие методов селективного построения С-N связей является важным направлением в современном органическом синтезе, так как соединения, содержащие аминогруппу, как правило, проявляют биологическую активность.

В результате проведенных исследований был получен широкий ряд аминокринов, а также их активированных форм (N-оксиды) при помощи реакции функционализации С-Н связи. Были успешно применены два основных подхода: замещение водорода в азине, с использованием литийпроизводных аминов в качестве нуклеофила, и окислительное аминирование в присутствии $\text{AgPy}_2\text{MnO}_4$ (см. схему).



Синтез производных аминокринов

Строение полученных соединений было подтверждено при помощи элементного анализа, метода РСА, ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии.

Было установлено, что производные аминокринов, а также их активированные формы (N-оксиды, азиноны четвертичные соли) проявляют высокую радикал-связывающую активность в АВТС-тесте, сравнимую или превышающую активность стандартного антиоксиданта Тролокса.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-29-08037) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Государственный контракт № FEUZ-2020-0058 (H687/42Б.223/20).

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ СИНТЕЗА АЦЕТАЛЕЙ АЛЛИЛОВОГО СПИРТА

Казанцев Д.А.⁽¹⁾, Пестов А.В.⁽²⁾

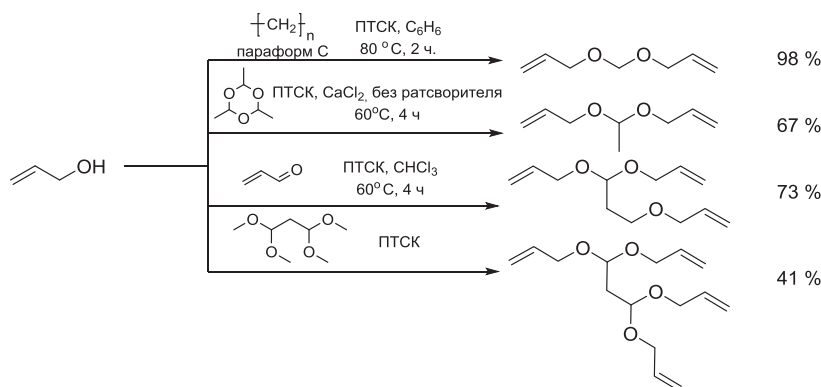
⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Ацетали аллилового спирта являются исходными соединениями для синтеза ряда ценных препаратов и материалов. Несмотря на то, что в настоящее время методы получения различных ацеталей разработаны в достаточной степени для использования этих процессов в синтетической практике, применение их к некоторым субстратам затруднительно. В случае синтеза ацеталей аллилового спирта возможны побочные процессы полимеризации и ретро-конденсации, снижающие выход целевых соединений.

Целью данной работы была разработка методов синтеза следующих производных аллилового спирта: диаллоксиметан, 1,1-диаллоксиэтан, 1,1,3,3-тетрааллоксипропан, 1,1,3-триаллоксипропан.

В случае диаллоксиметана удалось подобрать оптимальные условия синтеза в рамках стандартной методики получения ацеталей из альдегидов. К сожалению, использование этих условий в случае синтеза 1,1-диаллоксиэтана не дало удовлетворительных результатов. Наилучших результатов удалось достичь при использовании смеси хлористого кальция и *n*-толуолсульфокислоты (ПТСК). 1,1,3-Триаллоксипропан с удовлетворительным выходом удалось получить взаимодействием акролеина и аллилового спирта. Результаты проделанной работы показали, что в условиях образования ацетала, на первых этапах процесса, происходит присоединение спирта к молекуле акролеина по реакции Михаэля. 1,1,3,3-тетрааллоксипропан был получен с удовлетворительным выходом по реакции переэтерификации, из 1,1,3,3-тетраметоксипропана (см. рисунок).



Синтез ацеталей аллилового спирта

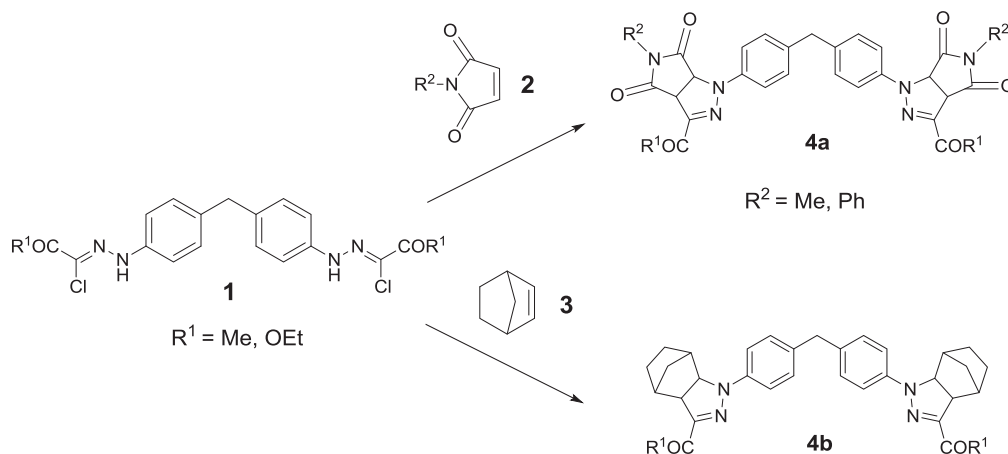
СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИС(ПИРРОЛОПИРАЗОЛИНОВ) СПЕКТРАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ

Канаа А., Миронова М.А., Бельская Н.П.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Пиразолины, как известно, проявляют широкий спектр биологической активности [1]. Отличные оптические свойства и отсутствие цитотоксичности позволяют применять соединения в биологических или медицинских исследованиях, относящихся к диагностике, тераностике и терапии. Производные пиразолов благодаря хорошим фотофизическим свойствам находят применение в различных электронных устройствах [2,3].

Мы синтезировали ряд новых бис(пиразолинов) **4a-b** реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения нитрилиминов, генерируемых *in situ* из бис(гидразоилхлоридов) **1**, к *N*-метил- и *N*-фенилмалеимидами и норборненом **2-3**.



Спектральные исследования показали, что полоса флуоресценции бис(пиразолинов) **4a-b** лежит в области 485–503 нм, наблюдается значительный сдвиг Стокса (от 111 до 126 нм в хлороформе и от 113 до 130 нм в DMSO), квантовый выход достигает 30%.

1. Varghese B., Al-Busafi S.N., Suliman F.O., Al-Kindy S.M.Z. // RSC Adv. 2017. Vol. 7. P. 46999.

2. Karuppusamy A., Arulkumar R., Kannan P. et al. // Optical Materials. 2019. Vol. 94. P. 403–414.

3. Popova A.V., Канаа А., Vavilova V.S. et al. // New J. Chem. 2021. <https://doi.org/10.1039/D0NJ06287A>.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 20-13-00089.

**СВОЙСТВА ПОЛИЕНОВЫХ ПЕРОКСИДОВ
В РЕАКЦИЯХ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ
И СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**

Каишай А.М., Касаикина О.Т.

Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана
1143, г. Баку, пр. Г. Джавида, д. 113

Изучение механизма действия антиокислительного действия ингибиторов осуществляется исследованием элементарных реакций ингибированного процесса окисления – реакций ингибиторов с пероксильными радикалами и гидропероксидами. Исследованы свойства пероксидов (ПП), образующихся из полиеновых пероксидов в реакциях термического разложения и распада с участием хелатов CoL_2 и NiL_2 где L- серосодержащие лиганды и полифенлсульфидов. Проведено сопоставление с аналогичными реакциями для гидропероксидов и диацилпероксидов. Эффективная энергия активации термического распада существенно меньше (74кДж/моль, чем в случае термического распада ПП бензоилпероксида (БП) и кумилгидропероксида (КГП).

Особенность полиеновых пероксидов проявляется в том, что соединения переходных металлов CoL_2 и NiL_2 не влияют на их распад в отличие от гидропероксидов, для которых соединения Co^{2+} являются эффективными катализаторами разложения пероксидной связи.

При окислении полиенового углеводорода β -каротина CoL_2 и Ni_2 взаимодействуют только с пероксирадикалами, являясь ингибиторами реакции; в н-декане и кумоле эти хелаты действуют в зависимости от концентрации как катализатор-ингибитор (двойственная функция).

Исследовано взаимодействие полифенолсульфидов со свободными радикалами и проанализировано влияние реакций этих соединений с гидропероксидом кумола и пероксирадикалами на их ингибирующее действие в процессах окисления β -каротина.

Характеристикой ингибирующей активности в данном процессе является эффективная константа ($k_{\text{эф}}$) их взаимодействия с RO_2 , которая может быть определена по начальной скорости поглощения кислорода (W_{O_2}).

Полифенолсульфиды являются сильными ингибиторами окисления β -каротина с нормальными стехиометрическими коэффициентами; антиокислительное действие этих соединений усиливается благодаря их взаимодействию с ROOH (без образования свободных радикалов) и участию продуктов реакции в обрыве цепей. Стехиометрический коэффициент является сложной функцией, включающий число реагирующих групп молекулы ингибитора и параметры дополнительного обрыва и передачи цепи с участием радикалов ингибитора и стабильных продуктов его превращения.

СИНТЕЗ ИНДОЛСОДЕРЖАЩИХ (3*R**,4*S**)-5-СПИРО[ПИРАЗОЛИДИН-3,5-ДИОН-4-ИЛ]-2-ПИРРОЛИДОН-3-КАРБОГИДРАЗИДОВ

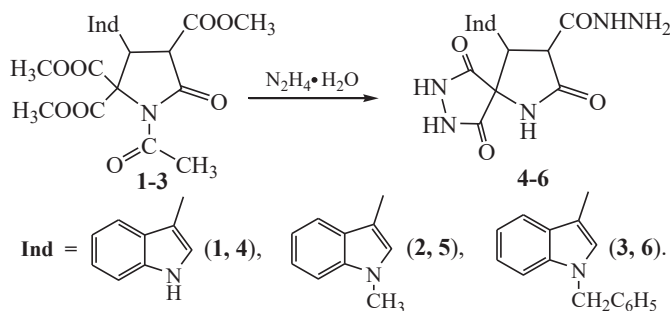
Ковалева Е.А., Короткова П.Ю., Остроглядоев Е.С., Васильева О.С.

Российский государственный педагогический университет

191186, г. Санкт-Петербург, Наб. р. Мойки, д. 48

Эфиры 2-пирролидон-3,5,5-трикарбоновых кислот, содержащие при атоме С(5) лактама фрагмент малонового эфира, являются перспективными субстратами в изучении их химических превращений, направленных на синтез новых потенциально биологически активных производных 2-пирролидона. Особый интерес представляют их реакции с гидразин-гидратом, так как открывают путь к синтезу оригинальных спиросочлененных гетероциклических систем, содержащих в структуре молекул несколько фармакофорных групп – лактамный, пирролидиновый и индольный гетероциклы, а также карбогидразидные фрагменты.

Нами изучено химическое поведение препаративно доступных (3*R**,4*S**)-4-индолил-2-пирролидон-3,5,5-трикарбоксилатов (**1-3**) в реакциях гидразиолиза. Установлено, что реакции соединений (**1-3**) с гидразин-гидратом протекают в довольно мягких условиях: избыток гидразин-гидрата и выдержка реакционной массы при температуре 18-20°C в течение 24 часов. В результате образуются ранее неизвестные (3*R**,4*S**)-4-индолил-5-спиро[пирролидин-3,5-дион-4-ил]-2-пирролидон-3-карбогидразиды (**4-6**) с выходами 50-58 %. Процесс сопровождался омылением *N*-ацетильных групп, гидразиолизом сложноэфирных групп при С(3) и одной из групп при атомах С(5) лактама. Последующее внутримолекулярное ацилирование группы NH₂ карбогидразидного фрагмента [при атоме С(5)] завершалось формированием пятичленного пирролидинового цикла.



Соединения (**4-6**) представляют собой кристаллические вещества с высокими температурами плавления, их строение подтверждено данными физико-химических методов исследования (ИК, ЯМР ¹H, ¹³C{¹H}, ¹H-¹³C НМРС, ¹H-¹³C НМВС). Установлено, что карбогидразиды (**4-6**) в растворе ДМСО-*d*₆ существуют в виде *Z*-конформеров (относительно (O)C-NH связи). Вещества (**4-6**) представляют интерес не только как потенциально биологически активные соединения, но и как эффективные прекурсоры в процессах модификации их молекул.

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ СИНТЕЗА ИМИДАЗО[1,2-*b*]-[1,2,4,5]ТЕТРАЗИНОВ, ЗАМЕЩЕННЫХ АМИНОКИСЛОТАМИ

Кожуркин К.Д.⁽¹⁾, Толицина С.Г.⁽²⁾, Коротина А.В.⁽²⁾, Русинов Г.Л.⁽²⁾

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

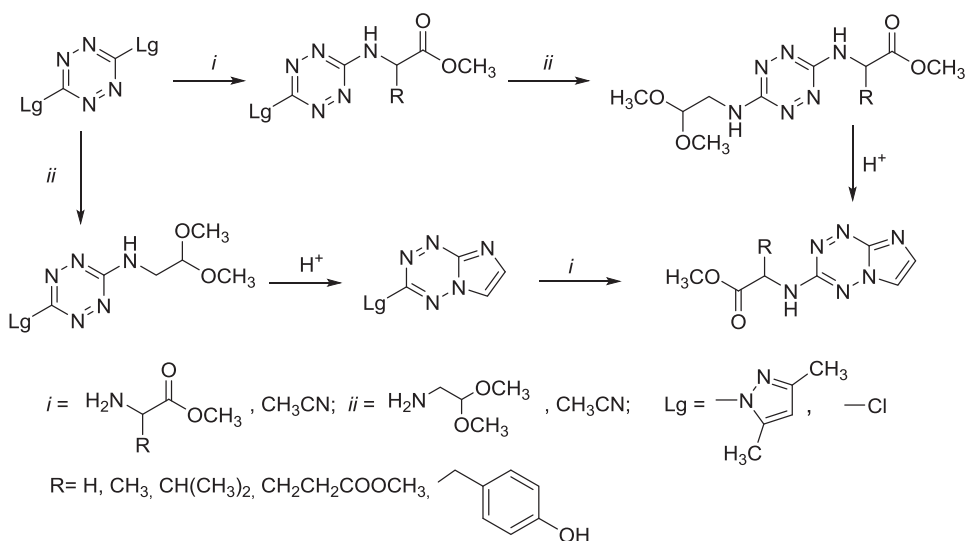
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Имидазотетразины представляют интерес в связи с их высоко ассоциативными свойствами по отношению к донорным группам биологических мишеней. Одним из существенных недостатков известных биологически активных производных имидазотетразина является их низкая растворимость в водных средах и низкая биодоступность. Введение в данные молекулы фрагментов аминокислот может способствовать повышению их биодоступности, влиять на адресность доставки в живом организме, а также повышать сродство к биологическим мишеням.

Исследованы различные способы модификации имидазо[1,2-*b*][1,2,4,5]тетразинов аминокислотными фрагментами, включающие как нуклеофильное замещение в бициклической системе, так и введение целевого фрагмента в 1,2,4,5-тетразин и последующее аннелирование имидазольного цикла. Получен ряд целевых имидазотетразинов, содержащих в структуре фрагменты эфиров аминокислот.



Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственные задания АААА-А19-119011790134-1, АААА-А19-119011790130-3, АААА-А19-119012490007-8).

СИНТЕЗ 4-ЗАМЕЩЕННЫХ 2-R-6-R'-ХИНОЛИНОВ С ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Коркина Е.Р., Земцова М.Н., Климочкин Ю.Н.

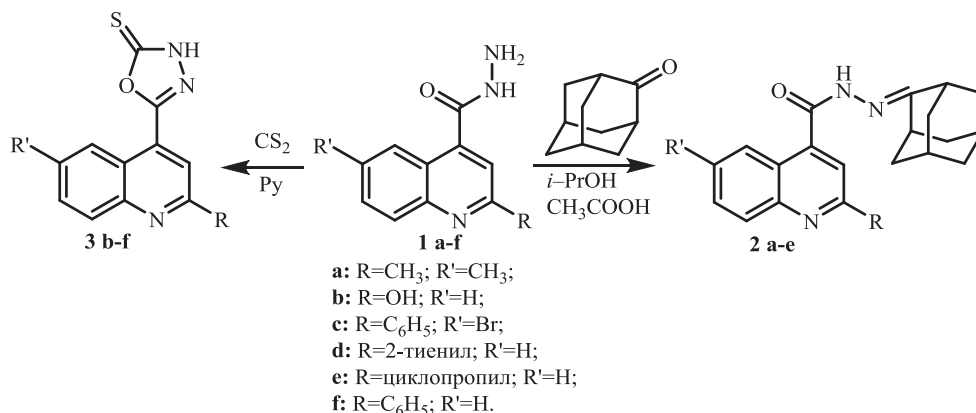
Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

В настоящее время гидразиды 4-хинолинкарбоновых кислот и их производные представляют интерес в качестве биологически активных соединений, проявляющих противовоспалительные, антибактериальные и противовирусные свойства [1], обладающих противоопухолевым [2] действием, что определяет актуальность синтеза новых соединений на основе гидразидов 4-хинолинкарбоновых кислот.

Нами проведен синтез *N'*-(адамантан-2-илиден)-2-R-6-R'-хинолин-4-карбогидразидов **2a-e** взаимодействием гидразидов **1a-e** с адамантаном в среде изопропилового спирта с добавлением уксусной кислоты при кипячении в течение 6-8 часов.

Реакцией гидразидов **1b-f** с сероуглеродом в пиридине при нагревании в течение 5 часов получены соответствующие 2-R-6-R'-4-(1,3,4-оксадиазол-2-тиол)хинолины **3b-f**.

Структура синтезированных соединений подтверждена методами ИК и ЯМР-спектроскопии.



1. *El-Feky S.A., Thabet H.K., Ubeid M.T.* Synthesis, molecular modeling and anti-inflammatory screening of novel fluorinated quinoline incorporated benzimidazole derivatives using the Pfitzinger reaction // *J. Fluorine Chem.* 2014. Vol. 161. P. 87–94.

2. *Abbas S.H., Abd El-Hafeez A.A., Shoman M.E., Montano M.M., Hassan H.A.* New quinoline/Chalcone hybrids as anti-cancer agents: design, synthesis, and evaluations of cytotoxicity and inhibitory activity // *Bioorg. Chem.* 2018. Vol. 1. P. 9–13.

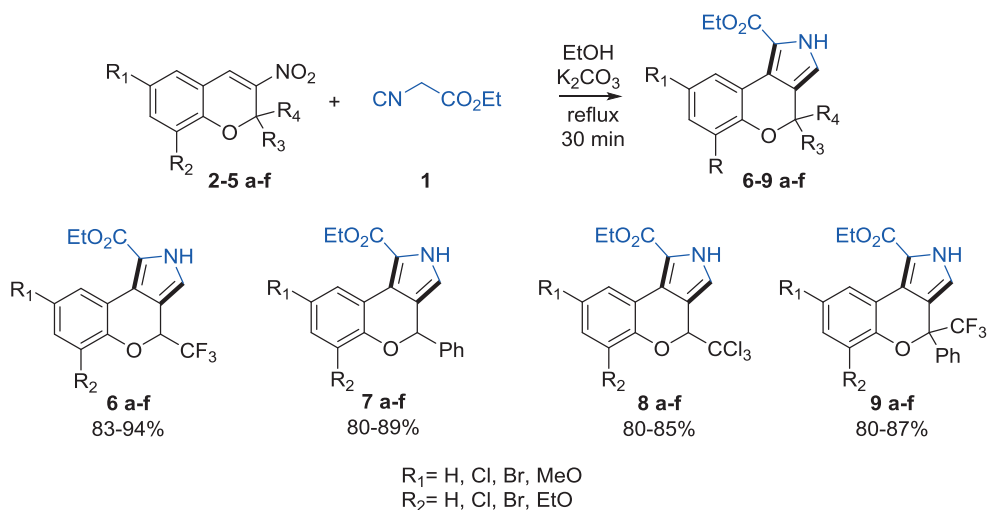
ПРИМЕНЕНИЕ РЕАКЦИИ БАРТОНА – ЗАРДТА В СИНТЕЗЕ ХРОМЕНОПИРРОЛОВ

Кочнев И.А., Симонов Н.С., Барков А.Ю., Коротаев В.Ю.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Неугасающий интерес к разработке новых методов синтеза аннелированных производных хрома обусловлен их широким распространением в природе, а также разносторонней биологической активностью данных соединений, в частности, противоопухолевой, спазмолитической и антибактериальной.

В свою очередь, производные 3-нитрохроменов **2-5** благодаря своей синтетической доступности и реакционной способности находят обширное применение в синтезе аннелированных хроменов.



В данной работе предложен эффективный метод синтеза N-незамещенных хроменопирролов **6-9** основанный на реакции Бартона – Зардта между 2-трифторметил-3-нитрохроменами **2a-f**, 2-фенил-3-нитрохроменами **3a-f**, 2-трихлорметил-3-нитрохроменами **4a-f** и 2-трифторметил-2-фенил-3-нитрохроменами **5a-f** с этилизоцианоацетатом **1**.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 20-03-00716) и в рамках государственного задания Минобрнауки РФ (проект FEUZ-2020-0052).

ТЕРМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ФЛУОРЕНА С α -МЕТИЛСТИРОЛОМКрасикова А.П.^(1,2), Андрейков Е.И.^(1,2), Первова М.Г.⁽¹⁾⁽¹⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 20

⁽²⁾ АО «Восточный научно-исследовательский углехимический институт»

620990, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта, д. 14

При исследовании реакции переноса водорода от каменноугольного и нефтяных пеков к α -метилстиролу, которая протекает с образованием кумола, было установлено, что также образуются нехроматографируемые соединения с участием α -метилстирола и продукты конденсации полициклических ароматических соединений пека. С целью исследования этих реакций изучены термические реакции α -метилстирола с флуореном в стеклянных ампулах при температуре 360 °С.

Установлено, что наряду с переносом водорода от флуорена к α -метилстиролу с образованием кумола, образуются продукты конденсации α -метилстирола и флуорена и продукты димеризации флуорена. Реакции протекают по радикальному механизму.

Предполагаемая схема термических реакций флуорена с α -метилстиролом представлена на рисунке.

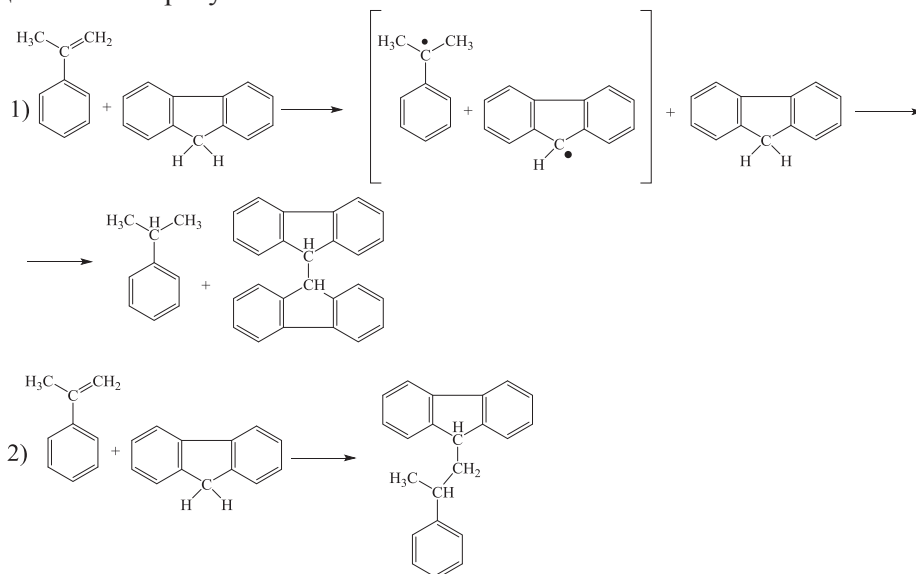


Схема термических реакций флуорена с α -метилстиролом с образованием кумола, бифлуорена и продукта присоединения флуорена по двойной связи α -метилстирола

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект АААА-А19-119012290113-8).

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ 4,5-АРИЛ-(2-АРИЛ-2Н-1,2,3-ТРИАЗОЛ-4-ИЛ)ТИАЗОЛОВ

Красильников В.А., Фомин Т.О., Сафронов Н.Е., Бельская Н.П.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Известно, что 2-арил-1,2,3-триазолы обладают интенсивной голубой флуоресценцией ($\lambda_{\text{max}} = 400\text{--}415$ нм) [1]. Однако использование этих соединений в биологических средах затруднено, поскольку максимумы поглощения расположены в УФ-области и небезопасны для живых систем, а флуоресценция совпадает по цвету с природным фоном. Целью нашего исследования явилось введение в молекулу триазолов таких структурных фрагментов, которые бы позволили сдвинуть максимумы поглощения в видимую область спектра, а также изменить цвет эмиссии на более контрастный по сравнению с природными флуорофорами.

Мы синтезировали серию новых бигетероциклических соединений, содержащих 2-арил-1,2,3-триазол и тиазол, а также ввели в структуру этих соединений ароматические фрагменты с различными по электронной природе заместителями.

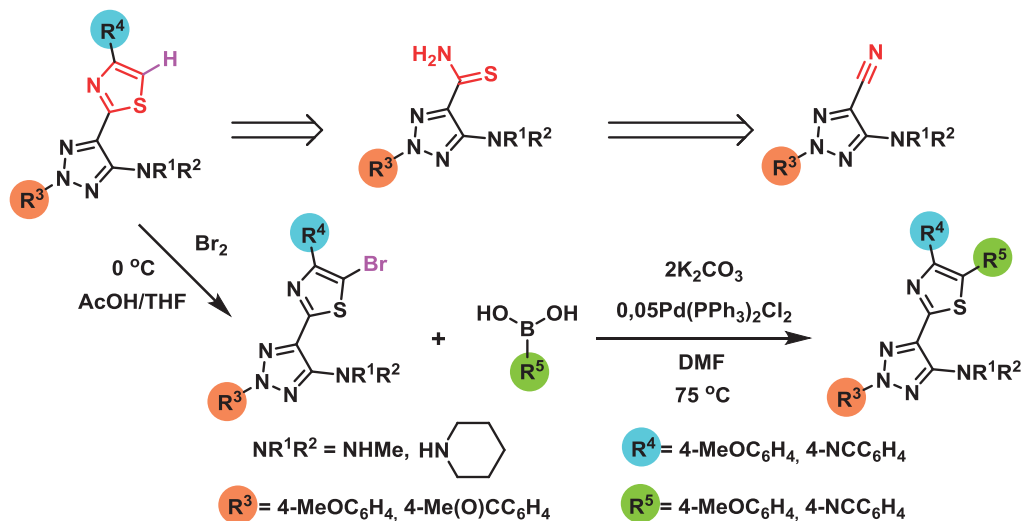


Схема синтеза 4,5-арил-(2-арил-2H-1,2,3-триазол-4-ил)тиазолов

Изучение фотофизических свойств тиазолотриазолов показало, что они обладают желтой и зеленой флуоресценцией с $\lambda_{\text{max}} = 505\text{--}536$ нм.

1. Gavlik K.D., Sukhorukova E.S., Shafran Y.M. et al. 2-Aryl-5-amino-1,2,3-triazoles: New effective blue-emitting fluorophores // *Dyes and Pigm.* 2017. Vol. 136. P. 229–242.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 20-13-00089.

**СИНТЕЗ МОНОГАЛОГЕН-*o*-КСИЛОЛОВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ *N*-ХЛОР- И *N*-БРОМСАХАРИНОВ
В КАЧЕСТВЕ ГАЛОГЕНИРУЮЩИХ АГЕНТОВ**

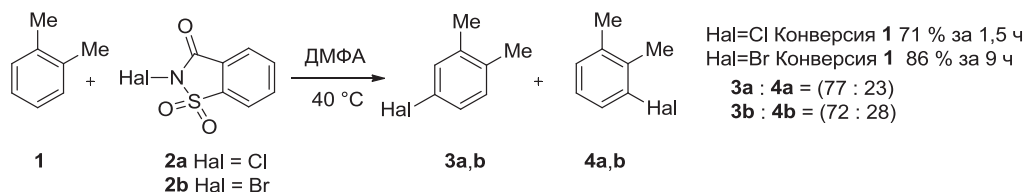
Крижановская А.И., Антонова М.М., Яковлева В.А., Морозова О.Т.

ФГУП «ГосНИИОХТ»

111024, г. Москва, шоссе Энтузиастов, д. 23

Известны способы галогенирования *o*-ксилола *N*-галогенсукцинимидами, однако в связи с их низкой электрофильностью необходимо использовать катализаторы [1]. Более реакционноспособными аналогами являются *N*-галогенсахарины в связи с наличием в их структуре электроноакцепторной сульфонильной группы, но в синтетической органической химии им уделяется мало внимания [2]. В связи с этим целью настоящего исследования является разработка способа получения моногалоген-*o*-ксилолов с использованием *N*-хлор- и *N*-бромсахаринов в качестве галогенирующих агентов.

В ходе исследований нами варьировались соотношение *o*-ксилол : *N*-галогенсахарин (1 : 1-2 экв.), растворитель (ацетонитрил, ацетон, уксусная кислота, ДМФА, хлористый метилен) и его количество, температура процесса (25-100 °С), а также оценивались конверсия *o*-ксилола и наличие побочных продуктов - дигалоген-*o*-ксилолов и 1-(галогенметил)-2-метилбензолов. Установлено, что наилучшие результаты при получении моногалоген-*o*-ксилолов достигнуты при использовании 1 экв. *N*-галогенсахарина на 1 экв. исходного *o*-ксилола в ДМФА (5 мл на 1 г *o*-ксилола) при 40 °С, при этом отсутствуют побочные, трудноотделимые продукты галогенирования. В случае использования *N*-хлорсахарина время реакции составило 1,5 ч, а при использовании *N*-бромсахарина – 9 ч, при этом конверсия *o*-ксилола составила 71% и 86% соответственно. Процесс реализуется в мягких условиях в отсутствие катализаторов, что делает его привлекательным для получения различных ароматических галогенпроизводных.



Hal=Cl Конверсия **1** 71 % за 1,5 ч
 Hal=Br Конверсия **1** 86 % за 9 ч
3a : **4a** = (77 : 23)
3b : **4b** = (72 : 28)

Схема реакции галогенирования *o*-ксилола *N*-галогенсахаринами

1. *Thirumamagal B.T.S., Narayanasamy S., Venkatesan R.* // Synthetic Communications. 2008. Vol. 38, Nr. 16. P. 2820–2825.

2. *De Souza S.P.L. et al.* // J. of the Brazilian Chemical Society. 2003. Vol. 14. P. 832–835.

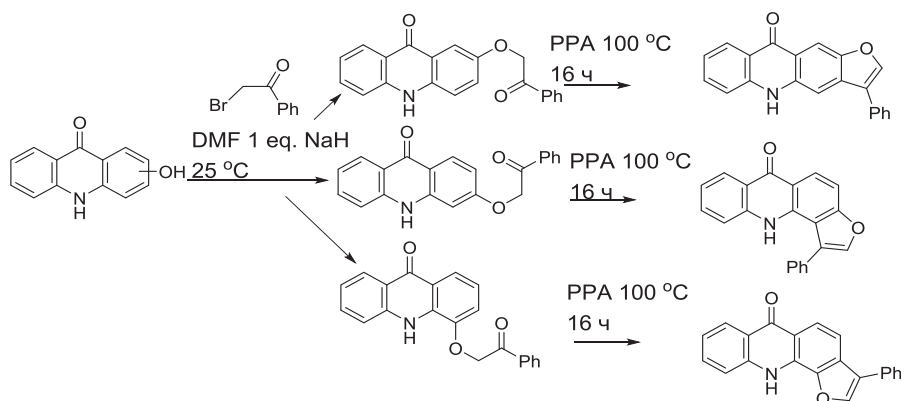
СИНТЕЗ И ПРОГНОЗ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ СТРУКТУРНЫХ АНАЛОГОВ ФУРОАКРИДОНА

Кудрявцев Т.А., Мельниченко В.Э., Кудрявцева Т.Н., Бондаренко И.А.

Курский государственный университет
305000, г. Курск, ул. Радищева, д. 33

Фууроакридоны – это класс алкалоидов растений, общей характеристикой которых является конденсированное с акридоном кольцо фурана. Соединения этого класса обладают цитотоксической антимикотической и антибактериальной активностью. Поэтому синтез и изучение свойств новых производных этого ряда соединений является актуальной задачей.

В продолжение наших исследований по синтезу новых биологически активных соединений в ряду акридонов был произведен синтез различных фенилфууроакридонов (см. схему).



Полученные 2-, 3-, 4-(2-оксо-2-фенилэтокси)акридоны подвергали циклизации в среде полифосфорной кислоты (PPA) при $T=100$ °C. Для 2- и 3-замещенных можно ожидать образования изомеров, однако при анализе реакционных смесей методом хромато-масс-спектрометрии было выявлено образование второго изомера только для 2-(2-оксо-2-фенилэтокси)акридонов. Соотношение изомеров составило 4:1, что позволило выделить только один изомер с помощью дробной перекристаллизации. Структура выделенных соединений подтверждена методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

На основании виртуального прогноза биологической активности (PASS online) можно ожидать, что полученные соединения проявляют высокую ингибирующую активность по отношению к ферменту гистидинкиназа. Поэтому анализ антибактериальной активности *in vitro* является целью дальнейших исследований.

Таким образом, показана принципиальная возможность синтеза фенилфууроакридонов – новых потенциально биологически активных соединений.

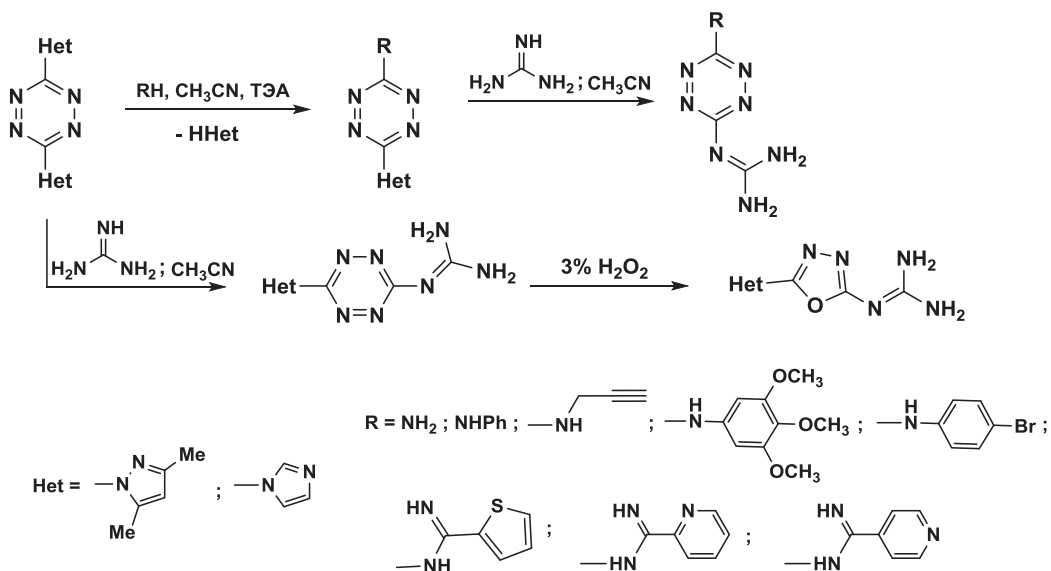
СИНТЕЗ 3-ГУАНИДИНО-6-R-1,2,4,5-ТЕТРАЗИНОВ И НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Кузнецова Е.А., Ишметова Р.И., Слепухин П.А., Русинов Г.Л.

Институт органического синтеза УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Ранее было показано, что конденсированные производные 1,2,4,5-тетразина, имеющие в своей структуре остаток гуанидина, обладают разнообразной биологической активностью: антибактериальной, антипаразитарной, антигликемической. С целью выявления веществ с подобными свойствами с использованием методологии нуклеофильного замещения легко уходящих азоильных групп, синтезирован ряд 3-гуанидино-6-R-[1,2,4,5]тетразинов (схема).

Выявлено, что полученные соединения могут вступать в мягких условиях в ацетонитриле в процессы окислительной трансформации с 3% раствором перекиси водорода, приводя к 2,5-дизамещенным производным 1,3,4-оксадиазола. Данный новый способ менее трудоемкий по сравнению с ныне известными.



Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание АААА-А19-119011790134-1) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений» (ЦКП «САОС»).

СИНТЕЗ АЛЬДОЛЕЙ ЭТИЛПИРУВАТОВ И МЕТИЛКЕТОНОВ

Кустова М.С.^(1,2), Фефелова О.А.^(1,2), Горяева М.В.⁽²⁾,

Бургарт Я.В.⁽²⁾, Салоутин В.И.⁽²⁾

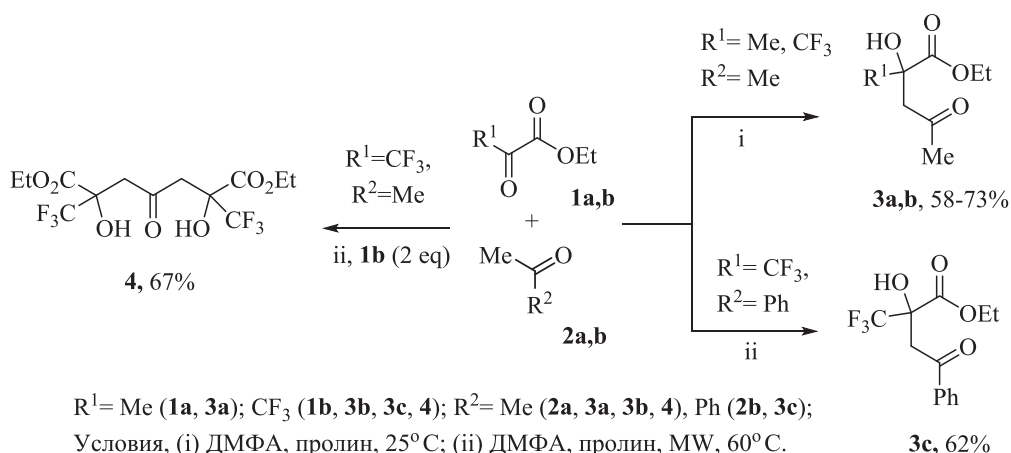
⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Создание новых строительных блоков, содержащих в своей структуре центры, способные к дальнейшей модификации, является актуальной задачей. С этой целью был осуществлен синтез альдолей **3а–с** и **4** на основе реакций пируватов **1а,б** с метилкетонами **2а,б** в присутствии каталитического количества пролина (схема).



Выполнен поиск оптимальных условий для формирования альдолей **3** и **4**, который позволил подобрать лучший растворитель и температурный режим. В качестве таких условий для синтеза альдоля **3с** и бис-альдоля **4** предложено использовать нагревание реакционной массы в ДМФА до 60 °С в микроволновом реакторе, тогда как получение альдолей **3а,б** не требовало нагревания и успешно протекало при комнатной температуре в том же растворителе.

Строение продуктов **3а–с** и **4** подтверждено данными ИК-, ЯМР ¹Н и ¹⁹Ф-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания АААА-А19-119011790130-3.

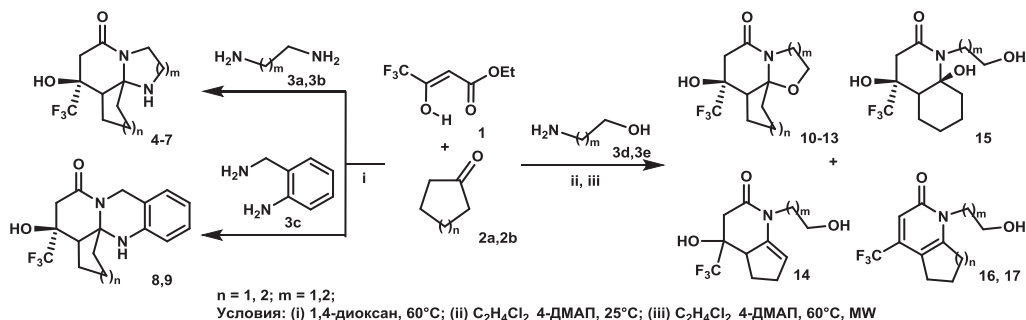
**ПОЛИЯДЕРНЫЕ АЗАГЕТЕРОЦИКЛЫ
НА ОСНОВЕ ТРИФТОРАЦЕТОУКСУСНОГО ЭФИРА,
ЦИКЛОКЕТОНОВ И ДИНУКЛЕОФИЛОВ**

Куц С.О., Горяева М.В., Бургарт Я.В., Салютин В.И.

Институт органического синтеза УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Азагетероциклические соединения, как известно, представляют собой самую перспективную платформу для создания биоактивных агентов, поэтому расширение синтетических методологий для их получения является важной задачей.

В качестве метода для формирования трифторметилсодержащих полиядерных азагетероциклов нами предложена трехкомпонентная циклизация трифторацетоуксусного эфира **1** и циклокетонов **2** с 1,2- и 1,3-динуклеофилами **3**, в качестве которых использовались этилендиамин **3a**, 1,3-диаминопропан **3b**, 2-(аминометил)анилин **3c**, аминоэтанол **3d** и 3-аминопропанол **3e**. При этом реакции с диаминами **3a,b** в 1,4-диоксане при нагревании приводили к три- и тетрациклам **4-9**, тогда как превращения с аминспиртами **3d,e** в дихлорэтаноле в присутствии катализатора в зависимости от температуры позволили получить не только трициклы **10-13**, но и карбоциклопиридоны **15-17** различной степени насыщенности.



Диастереомерная структура продуктов **4-17** определена на основании 2D ЯМР спектров и РСА. Некоторые из синтезированных соединений показали противоопухолевое, противогриппозное и анальгетическое действие.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-13-00390).

СИНТЕЗ АНАЛОГОВ АНТИПИРИНА И ПРОПИФЕНАЗОНА АЛКИЛИРОВАНИЕМ 1-ФЕНИЛ-3-ТРИФТОРМЕТИЛПИРАЗОЛ-5-ОЛОВ

Лапшин Л.С.^(1,2), Агафонова Н.А.⁽²⁾, Щегольков Е.В.⁽²⁾,

Бургарт Я.В.⁽²⁾, Салоутин В.И.⁽²⁾

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

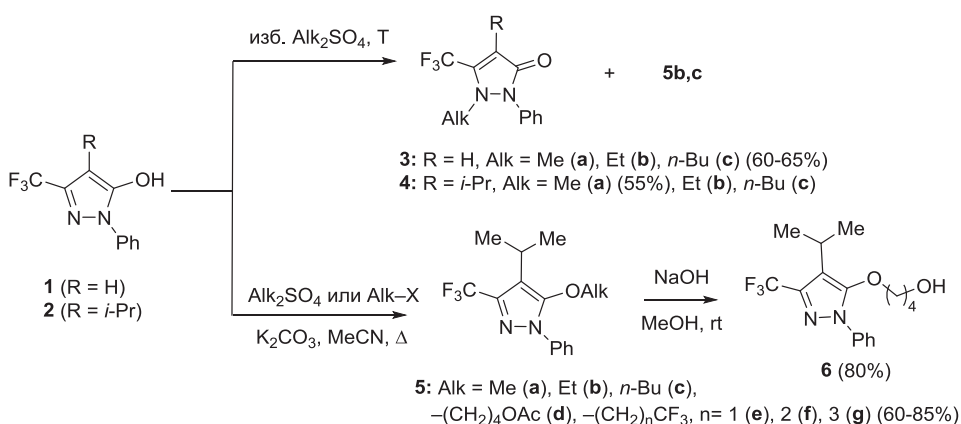
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Для получения новых фторсодержащих аналогов анальгетиков *антипирин* и *пропифеназон* нами изучены реакции алкилирования пиразолов **1** и **2**.

N-Алкилирование пиразолов **1** и **2** проходило при нагревании в избытке диалкилсульфата с образованием пиразолонов **3a-c** как аналогов *антипирина* и пиразолонна **4a** как аналога *пропифеназона*. При взаимодействии *изо*-пропилпиразола **2** с диэтил- и дибутилсульфатом образовывалась смесь N-алкил-**4b,c** и O-алкил-изомеров **5b,c** в соотношении ~1:1, разделить которые методом колоночной хроматографии не удалось.



O-Алкилирование пиразола **2** диалкилсульфатами селективно осуществлялось в присутствии основания K₂CO₃ при кипячении в MeCN, в результате чего получены пиразолы **5a-c**. Использование 4-бромбутилацетата или трифторалкилйодидов в аналогичной реакции с пиразолом **2** приводило к O-алкилированным производным **5d-g**. Следует отметить, что полнота прохождения реакции алкилирования снижалась с уменьшением длины цепи трифторалкилйодидов. Для устранения этого недостатка при получении продуктов **5e-g** реакцию проводили в закрытых виалах, что способствовало меньшей потере летучих йодидов и увеличению выхода целевых пиразолов. Гидролиз ацетильной группы продукта **5d** под действием щелочи в метаноле позволил получить пиразол **6**, имеющий функциональный гидроксильный заместитель.

Работа выполнена при финансовой поддержке АААА-А19-119017790134-1.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ *ОРТО*-АЛКЕНИЛАНИЛИНОВ АЛЛИЛЬНОЙ И ВИНИЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ С ХЛОРИСТЫМ ТИОНИЛОМ

Латыпова Л.Р.⁽¹⁾, Усманова Г.С.^(1,2), Федерова Л.Л.⁽²⁾, Мустафин А.Г.⁽¹⁾

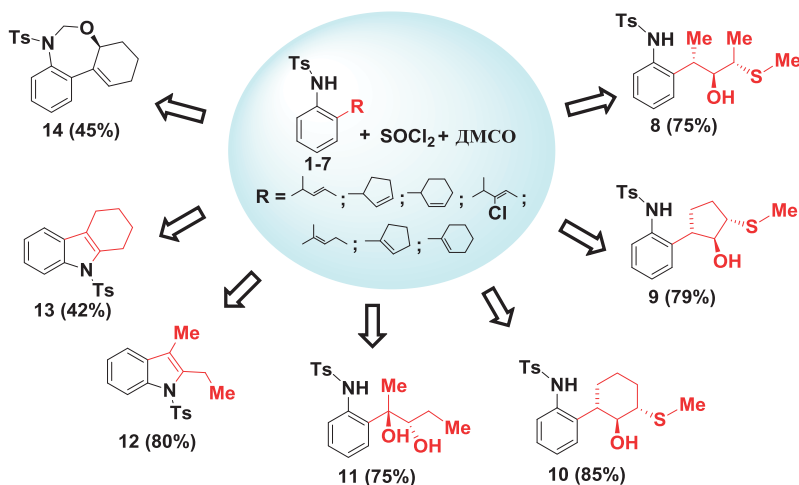
⁽¹⁾ Уфимский институт химии УФИЦ РАН

450054, г. Уфа, пр. Октября, д. 71

⁽²⁾ Башкирский государственный университет

450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32

Наличие уникальных свойств азотсодержащих соединений индольного ряда вызывает постоянный интерес исследователей. Учитывая этот факт, в результате проведенных исследований нами был разработан новый подход к синтезу производных индола, основанный на взаимодействии *N*-толуолсульфонильных производных **1-7** с тионилхлоридом в среде ДМСО (см. рисунок). Установлено, что на направление этой реакции и ее синтетический результат существенное влияние оказывают условия реакций и структуры исходных анилинов. При проведении реакций *N*-тозил-*орто*-(цикло)алкениланилинов с аллильным расположением двойных связей продуктами являются исключительно метилсульфанил(цикло)алкильные производные **8-10**, использование же *N*-тозил-*орто*-(цикло)алкениланилинов с винильным расположением двойных связей приводит к образованию гетероциклов **12-14**.



Таким образом, изучение реакции *N*-тозил-*орто*-(цикло)алкениланилинов с хлористым тионом показало, что в зависимости от структуры исходных анилинов и условий реакции могут быть получены продукты гетероциклизации (индол, карбазол и оксазепин) или метилсульфанил(цикло)алкильные производные.

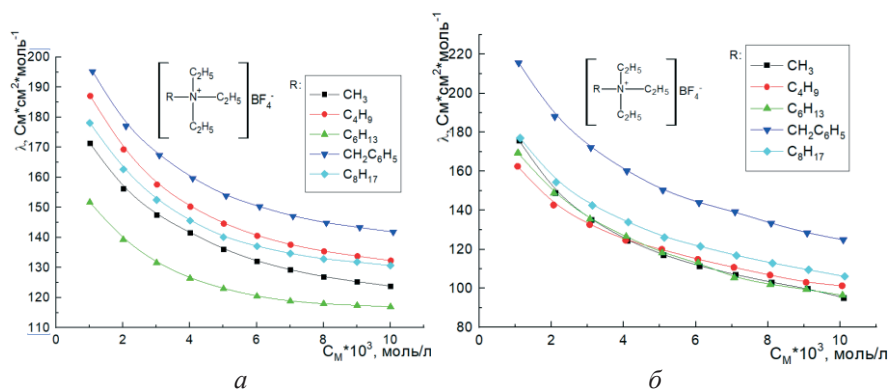
ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ АММОНИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Лебедев И.И.

Тверской государственный университет
170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33

Ионные жидкости (ИЖ) представляют собой класс соединений, состоящих исключительно из ионов и имеющих, как правило, низкие температуры плавления (ниже 100 °С). Ионные жидкости могут использоваться в органическом синтезе в качестве растворителей. В связи с этим появляется большой интерес в изучении влияния структуры органического катиона и природы аниона в составе ионной жидкости и используемого растворителя на свойства их растворов.

В данной работе была исследована зависимость электропроводности (ЭП) растворов ИЖ тетрафторборат-анионом и катионом N-алкилтриэтиламмония с различной длиной алкильного заместителя (CH_3 , C_2H_5 , C_6H_{13} , $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, C_8H_{17}). В качестве растворителей были выбраны ацетон и ацетонитрил.



Зависимость эквивалентной ЭП разбавленных растворов тетрафторборатов N-алкилтриэтиламмония от концентрации в ацетонитриле (а) и ацетоне (б) при 25 °С

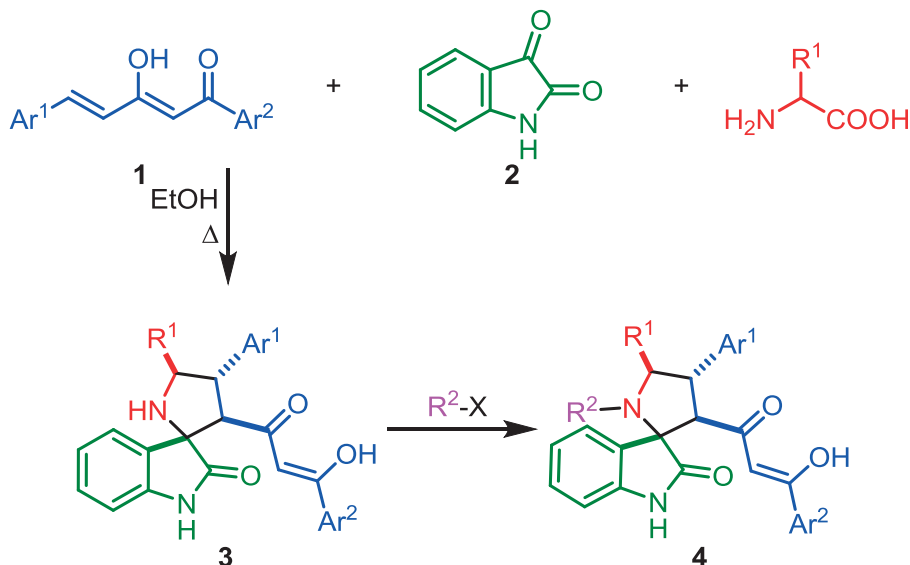
Эквивалентная электропроводность изученных ионных жидкостей увеличивается с разбавлением раствора. Электропроводность исследованных ионных жидкостей в ацетонитриле ниже, чем в ацетоне. Этот факт объясняется более высоким показателем вязкости для ацетонитрила. В более вязкой среде подвижность ионов снижается, а следовательно, уменьшается электропроводность.

**РЕГИО- И ДИАСТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ
СПИРО[ИНДОЛИН-3,2'-ПИРРОЛИДИНОВ]
НА ОСНОВЕ (E)-1,5-ДИАРИЛПЕНТ-4-ЕН-1,3-ДИОНОВ**

Лепиков А.Ю., Зимницкий Н.С., Барков А.Ю., Кортаев В.Ю., Сосновских В.Я.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

(E)-1,5-Диарилпент-4-ен-1,3-дионы **1** являются высокоактивными диполярфилами в реакциях [3+2]-циклоприсоединения. Их взаимодействие с азотинидами на основе изатина **2** и ациклических α -аминокислот протекает регио- и диастереоселективно и приводит к образованию соответствующих спирооксидолов **3**.



$Ar^1, Ar^2 = Ph, 4-ClC_6H_4, 4-MeOC_6H_4; R^1 = Me, Bn, i-Pr; R^2 = Me, Ac, Bn$

Фрагмент вторичного амина, содержащийся в полученных спироаддуктах, может быть модифицирован с получением спироциклоамидов **4**.

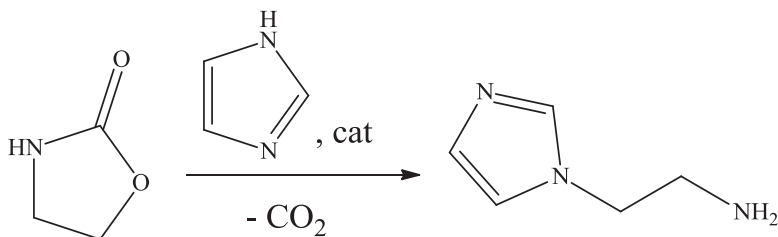
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-03-00716) и в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект FEUZ-2020-0052).

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-ОКСАЗОЛИДИНОНА С ИМИДАЗОЛОМ:
ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРА***Маленьких Н.А.^(1,2), Пестов А.В.^(1,2)*⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Многие соединения, содержащие имидазольный фрагмент в своем составе, обладают биологической активностью. Этим объясним интерес к поиску селективных лекарственных препаратов на основе производных имидазола. В свою очередь, циклический карбамат – 2-оксазолидинон, является перспективным агентом для 2-аминоэтилирования гетероциклических соединений по атомам азота.

Целью данной работы был поиск оптимальных условий для получения N-(2-аминоэтил)имидазола путем подбора катализатора для последующего переноса условий проведения реакции на ряд производных имидазола.

Взаимодействие проводили путем кипячения с обратным холодильником. В качестве катализаторов использовали основания: 1,5-диазабисцикло(4.3.0)нон-5-ен (DBU), гидроксид калия, триэтилендиамин (TEDA) и тетраметиламмоний гидроксид (ТМАН).



cat = DBU, KOH, TEDA, ТМАН

Схема взаимодействия 2-оксазолидинона и имидазола

Продукт выделяли перегонкой в вакууме и очищали перекристаллизацией его дигидрохлорида из этилового спирта. Строение и состав полученного N-(2-аминоэтил)имидазола охарактеризованы данными элементного анализа, ИК-Фурье спектроскопии, ЯМР ¹H спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Исходя из полученных данных, наибольшую каталитическую активность проявляет DBU, при этом важно присутствие в растворителе каталитических количеств воды. В сухом растворителе реакция протекает с низким выходом.

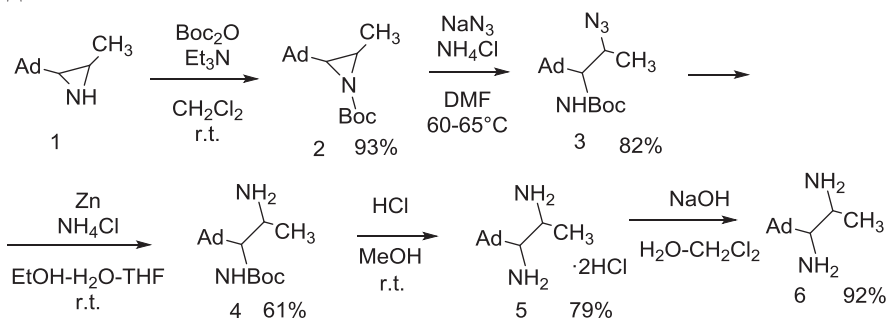
СИНТЕЗ 1-(АДАМАНТАН-1-ИЛ)ПРОПАН-1,2-ДИАМИНА И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ЕГО ОСНОВЕ

Манькова П.А., Резников А.Н., Ткаченко И.М., Климочкин Ю.Н.

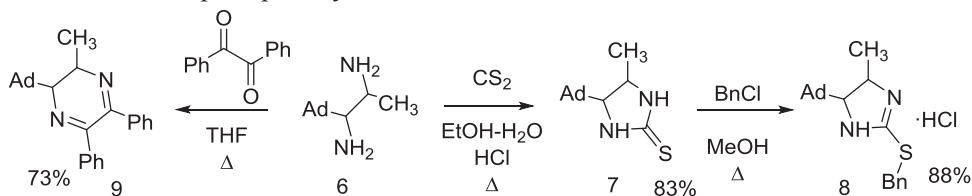
Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

Соединения, содержащие две аминогруппы при соседних атомах углерода (вицинальные диамины) и их производные, используются как в синтезе биологически активных гетероциклических структур, так и в качестве лигандов для каталитического асимметрического синтеза. Особый интерес представляет получение вицинальных несимметричных хиральных диаминов адамантанового ряда.

В качестве исходного соединения выбран азиридин **1**, который вводили в реакцию с ди-*трет*-бутилдикарбонатом (Boc_2O). *N*-Замещенный азиридин **2** раскрывали NaN_3 до соединения **3**. Восстановление азидогруппы в **3** осуществляли цинком в растворе хлорида аммония. Снятие Boc -защиты в **4** проводили 36%-ной HCl в метаноле в соотношении 3:7. Дигидрохлорид диамина **5** переводили в свободное основание **6**.



На основе диамина **6** получали гетероциклические соединения. В реакции с сероуглеродом был выделен имидазолидин-2-тион **7**, который с бензилхлоридом образовывал изотиуроновую соль **8**. Взаимодействие диамина **6** с бензилом приводит к 2,3-дигидропирозину **9**.



Разделение диамина **6** на энантиомеры проводили через диастереомерные соли *L*-яблочной кислоты. Используя нормально-фазовую ВЭЖХ подтверждали расщепление, анализируя рацемический и оптически активный 2,3-дигидропирозины **9**.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 20-33-90272.

**РАЗРАБОТКА МЕТОДА СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ
5,6-ДИМЕТОКСИИНДОЛ-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ
ГИДРАЗИНОЛИЗОМ 4-(4,5-ДИМЕТОКСИ-2-НИТРОБЕНЗИЛИДЕН)-2-
ФЕНИЛОКСАЗОЛ-5(4H)-ОНА**

Мартьянов Г.С.^(1,2), Барабанов М.А.⁽²⁾, Пестов А.В.^(1,2)

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

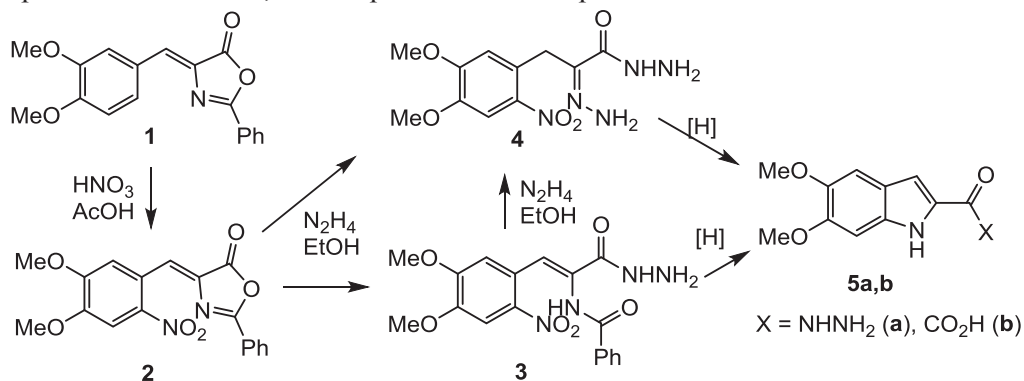
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

5,6-Дигидроксииндол-2-карбоновая кислота (DHICA) является перспективным сырьем для производства синтетического эумеланина. Также она обладает разнообразной полезной биологической активностью, например, ингибирует интегразу ВИЧ [1].

В продолжение работ по синтезу и изучению эндогенных метаболитов, в настоящей работе осуществлен ряд превращений, направленных на синтез предшественников 5,6-дигидроксииндол-2-карбоновой кислоты.



Азлактон **1** синтезирован классическим способом Эрленмейера. Установлено, что нитрование азлактона **1** азотной кислотой в уксусной кислоте приводит к нитроазлактону **2** с выходом 92%. Взаимодействие азлактона **2** с гидразином протекает поэтапно, при этом гидразиды **3** и **4** были выделены в чистом виде с выходами 60% и 74% соответственно. Образование гидразида **3** происходит уже при растворении исходного нитроазлактона **2** в кипящем спиртовом растворе гидразина. Дальнейшее кипячение полученного раствора с избыточным количеством гидразина приводит к замещению бензамидной группы и получению гидразида-гидразона **4**.

Производные **3** и **4** посредством восстановления нитрогруппы могут быть превращены в гидразид диметоксииндолкарбоновой кислоты **5a** и, при последующем гидролизе, в саму кислоту **5b**.

1. Dayam R., Deng J., Neamati N. HIV-1 integrase inhibitors: 2003–2004 update // Medicinal Research Reviews. 2006. Vol. 26, Nr 3. P. 271–309.

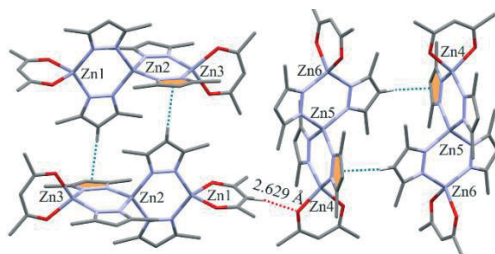
СИНТЕЗ И СТРУКТУРА НОВОГО ТРЕХЯДЕРНОГО АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ЦИНКА(II) С 3,5-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛОМ

Матвиенко В.Д.⁽¹⁾, Никифоров А.А.⁽²⁾, Коржикова-Влах Е.Г.^(2,3),
Степанова М.А.⁽²⁾

- ⁽¹⁾ Санкт-Петербургский государственный технологический институт
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 24–26/49
⁽²⁾ Институт высокомолекулярных соединений РАН
199004, г. Санкт-Петербург, В. О. Большой пр., д. 31
⁽³⁾ Санкт-Петербургский государственный университет
199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9

β -дикетонатные комплексы цинка представляют интерес для получения цинкоксидных покрытий с заданной морфологией, люминесцентных соединений, а также благодаря их каталитическим свойствам. В связи с этим встает актуальная проблема получения новых β -дикетонатных комплексов с заданной структурой и свойствами, способных находить практическое применение.

В настоящей работе был получен и охарактеризован методами элементного и рентгеноструктурного анализа (РСА), ИК- и ЯМР-спектроскопии новый трехядерный комплекс $[Zn_3(\mu-dmpz)_4(AsAc)_2]$ (AsAc – ацетилацетон, dmpz – 3,5-диметилпиразолат-ион). По данным РСА элементарная ячейка имеет следующие параметры: пр. гр. C2/c; a 30.0344(2) Å, b 29.94576(16) Å, c 15.83158(10) Å; β 98.0101(6)°; Z: 16; Z': 2; R-фактор: 2.56 %. В молекулярной структуре ионы цинка находятся в тетраэдрических окружениях, формируя практически линейный металлоостов, и связаны между собой посредством двух пар бидентатно-мостиковых dmpz лигандов. AsAc лиганды координированы лишь к двум периферийным ионам металла. В кристаллической структуре молекулы комплекса образуют димеры за счет пар межмолекулярных CН/π контактов между dmpz лигандами, при этом, димеры связываются между собой слабыми С-Н...О водородными связями, образуемыми «кислыми» протонами α -углерода AsAc и атомами кислорода соседних молекул (см. рисунок), а также С...Н контактами.



Фрагмент кристаллической структуры комплекса

РСА комплекса был выполнен с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования» при поддержке Минобрнауки России (мегагрант № 075-15-2021-637).

СИНТЕЗ 2-МЕТИЛСУЛЬФАНИЛ-5-ФЕНИЛ-6-ТРИФТОРМЕТИЛ-3Н-ПИРИМИДИН-4-ОНА ПО РЕАКЦИИ СУЗУКИ*Мельников О.Э.^(1,2), Щегольков Е.В.⁽²⁾, Бургарт Я.В.⁽²⁾, Салутин В.И.⁽²⁾*⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

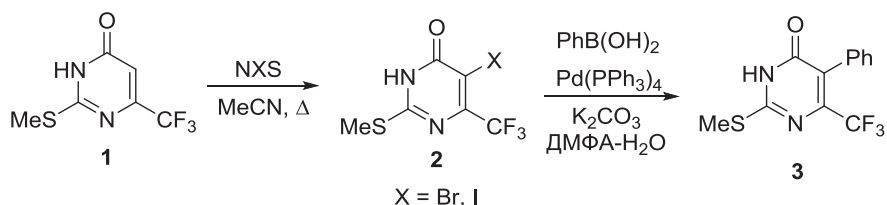
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Пиримидины, в том числе фторсодержащие, являются перспективным гетероциклическим ядром для создания соединений, обладающих различными видами биологической активности. Нами предложен метод синтеза 2-метилисульфанил-5-фенил-6-трифторметил-3Н-пиримидин-4-она **3** на основе его 5-незамещенного прекурсора **1**. Для начала нами были получены 5-бром(йод)-2-метилтио-6-трифторметил-3Н-пиримидин-4-оны **2** реакцией галогенирования исходного гетероцикла **1** с помощью N-бром(йод)сукцинимидов (NXS), которые затем были вовлечены в реакцию Сузуки с фенилбороновой кислотой с образованием целевого пиримидинона **3**.

Для поиска оптимальных условий кросс-сочетания по Сузуки нами проведена серия реакций галоген-пиримидинов **2** с фенилбороновой кислотой при варьировании типа Pd катализатора и фосфониевого лиганда, растворителя и температуры проведения процесса. Наиболее эффективным оказалось использование 5-бром-2-метилтио-6-трифторметил-3Н-пиримидин-4-она в качестве исходного соединения и проведение реакции в закрытых виалах в инертной среде при использовании основания K₂CO₃ и готовой каталитической системы Pd(PPh₃)₄ в ДМФА–H₂O при температуре 100 °С. Выход продукта **3** после очистки достигает 60%.



Найденные оптимальные условия в дальнейшем позволят ввести различные (гет)арильные заместители в положение C5 пиримидин-4-онового кольца, что позволит значительно расширить ряд этих гетероциклических систем для исследования их биологического потенциала.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания АААА-А19-119011790132-7.

НОВЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА ОРГАНОСУЛЬФОНАТОВ ТЕТРАОРГАНИЛФОСФОНИЯ $[\text{Ph}_3\text{PR}][\text{OSO}_2\text{R}']$,

$\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = \text{Нафт-1}$; $\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-2,5}$, $\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{OH-1})(\text{NO}_2)_2\text{-2,4}$;
 $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_5\text{-cyclo}$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-2,5}$; $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH-2})$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-2,4}$

Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С.

Южно-Уральский государственный университет

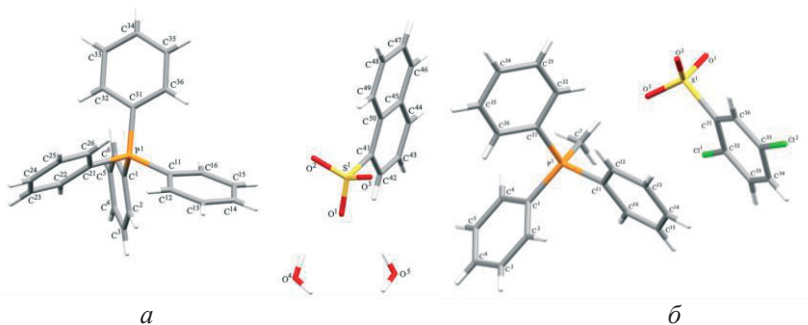
454080, г. Челябинск, пр. Ленина, д. 76

Взаимодействием эквимольярных количеств хлоридов тетраорганилфосфония с 1-нафталинсульфоновой, 2,5-дихлорбензолсульфоновой, 2,4-динитробензолсульфоновой и 1-окси-2,4-динитро-7-нафталинсульфоновой кислотами в воде синтезированы ионные органосульфонаты тетраорганилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PR}][\text{OSO}_2\text{R}']$, $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = \text{Нафт-1}$ (**1**); $\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-2,5}$ (**2**), $\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{OH-1})(\text{NO}_2)_2\text{-2,4}$ (**3**); $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_5\text{-cyclo}$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-2,5}$ (**4**); $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH-2})$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-2,4}$ (**5**).

По данным РСА, кристаллы соединений **1–5** образованы катионами органилтрифенилфосфония и аренсульфонат-анионами (например, см. рисунок). Атомы фосфора имеют искаженную тетраэдрическую координацию, органосульфонатные анионы имеют обычную геометрию с тетраэдрическим атомом серы.

Комплексы **1**, **4** кристаллизуются в виде гидратов состава $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{OSO}_2\text{Нафт-1}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Ph}_3\text{PC}_3\text{H}_5\text{-cyclo}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-2,5}] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. В кристалле соединения **4** присутствуют по два типа кристаллографически независимых катионов и анионов. В структурах **1–5** длины связей Р–С меньше суммы ковалентных радиусов атомов-партнеров (1.83 Å).

Катионы и анионы в молекулах **1**, **4**, **5** связаны слабыми водородными связями типа $\text{S}=\text{O} \cdots \text{H}(\text{Ph})$. В структурах **2**, **4** также присутствуют короткие контакты типа $\text{S}=\text{O} \cdots \text{Cl}(\text{Ph})$. В кристалле **3** имеют место водородные связи типа $\text{N}=\text{O} \cdots \text{H}$. Структурная организация в кристаллах **1–5**, в основном, обусловлена слабыми межмолекулярными контактами типа $\text{O} \cdots \text{H}$ (сумма ван-дер-ваальсовых атомов-партнеров 2.62 Å).



Строение 1-нафталинсульфоната тетрафенилфосфония (**1**) – а;
строение 2,5-дихлорбензолсульфоната трифенилметилфосфония (**2**) – б

**СИНТЕЗ 3-АРОИЛ-2,3-ЭПОКСИ-4-ХРОМАН-4-ОНОВ
И ИХ НЕКОТОРЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА***Мещерякова Е.А., Степарук Е.В., Обыденнов Д.Л., Сосновских В.Я.*

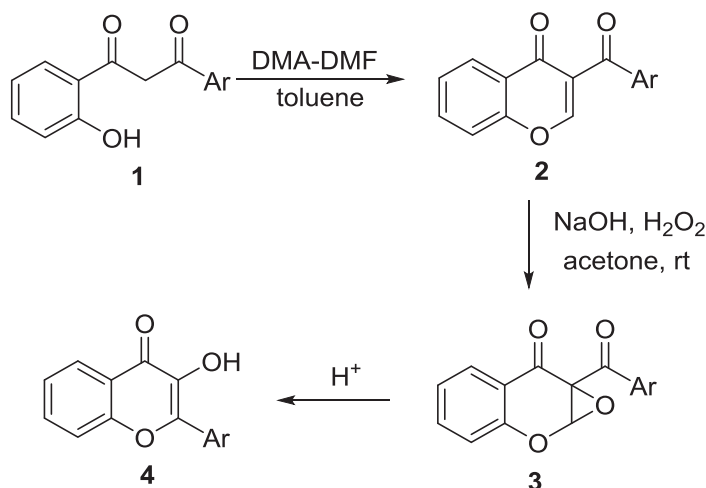
Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Хромоны являются привилегированными гетероциклическими структурами для медицинской химии благодаря своей высокой и разнообразной биологической активности.

В данной работе нами были проведены исследования окислительной трансформации 3-ацилхромонов **2**. Исходные хромоны **2** были получены путем енаминирования дикетонов **1** с использованием ДМА-ДМФА. Соединения **2** подвергались эпоксицированию водным раствором пероксида водорода в основных условиях, в результате чего были получены 2,3-эпоксихроман-4-оны **3**. Обработка соединений **3** в кислых условиях приводила к флавонолам **4**.

Таким образом, в работе осуществлен синтез ряда ранее неизвестных 2,3-эпоксихроманонов и показана возможность их превращения в биологически важные флавонолы.



**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ПРОЦЕССАХ
ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО АМИНИРОВАНИЯ**

Михайлов С.П., Долуда В.Ю., Сульман М.Г.

Тверской государственный технический университет

170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22

Известно более десяти способов получения N-метилглюкамина, однако все из них отличаются низким выходом продукта и большим количеством побочных веществ. Развитие методов синтеза наноструктурированных катализаторов призвано значительное улучшение эффективности синтеза N-метилглюкамина.

Изучение физической сорбции жидкого азота позволило сделать вывод, что все образцы катализаторов, это мезопористые катализаторы с большой внутренней площадью поверхностью. В ходе сорбции прекурсора металла наблюдается уменьшение площади поверхности. К тому же при снижении количества добавляемого прекурсора для следующих образцов: Pt/СПС, Pd/СПС₂, Pd/СПС₃, Pd/СПС₄, Ru/СПС наблюдается увеличение площади поверхности и объема как микропор, так и небольших мезопор при том, что площадь крупных мезо- и макропоры изменяется не существенно, а это говорит о создании нанокластеров в микро и небольших мезопорах. Для образцов катализаторов Pd/СПС₁ полученных на основе тетрахлорпалладата натрия с разным содержанием Pd значения площади и объема микро и мелких мезопор фактически постоянны, что говорит о формировании металлических кластеров в мезо- и макропорах СПС. Со снижением полярности используемого прекурсора для: Pd/СПС₁, Pd/СПС₂, Pd/СПС₃, Pd/СПС₄ - фиксируется снижение площади мелких мезо- и микропор, а это говорит о преимущественном формировании металлических кластеров в микро- и мелких мезопорах для систем созданных с участием слабополярных прекурсоров (Pd/СПС₃, Pd/СПС₄), однако для систем (Pd/СПС₁, Pd/СПС₂) созданных с применением более полярных прекурсоров формирование металлических наночастиц проходит в крупных мезо- и макропорах. Эти данные подтверждаются электронно микроскопическими исследованиями.

Удельная S поверхности микропор катализаторов

Образец	S _{бэт} , м ² /г	S _{микропор} , м ² /г
Ru/СПС-5%	1225.90	896.58
Ru/СПС-3%	1172.30	1040.84
Ru/СПС-1%	1264.23	1065.95
Ru/СПС-0.3%	1295.26	1153.11
Ru/СПС-0.1%	1285.37	1156.28

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда-М «Умник», договор 16436ГУ/2021от 28.05.2021.

СИНТЕЗ НОВЫХ ПУШ-ПУЛЬНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ 1,2,4,5-ТЕТРАЗИНА И ПИРИДАЗИНА

Мишина А.П.⁽¹⁾, Толицина С.Г.⁽²⁾, Русинов Г.Л.⁽²⁾

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

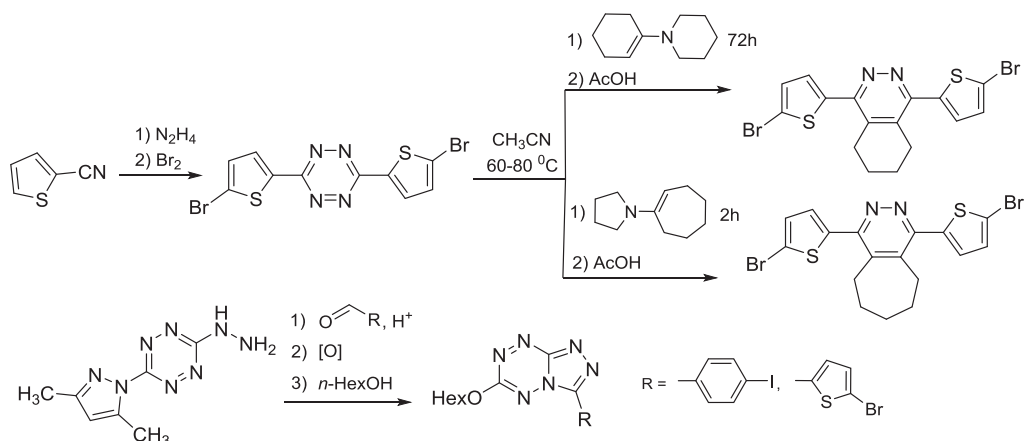
⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

В последнее десятилетие группы ученых по всему миру уделяют большое внимание разработке материалов для устройств молекулярной электроники, к преимуществам которых относятся экономичность, экологичность, гибкость и небольшой вес. Органические материалы можно использовать для изготовления красителей-сенсбилизаторов для солнечных батарей, полевых-транзисторов, биокомпьютеров. Основными их недостатками являются недостаточная эффективность и устойчивость по сравнению с неорганическими аналогами, поэтому возникает необходимость синтезировать новые полупроводниковые материалы с улучшенными характеристиками.

Производные 1,2,4,5-тетразина и пиридазина обладают акцепторными свойствами, способностью к люминесценции, оптимальным сочетанием стабильности и реакционной способности, что делает их перспективными акцепторными блоками для построения сложных полисопряженных молекул, представляющих интерес для молекулярной электроники.

Нами разработаны методы синтеза производных 1,2,4,5-тетразина, триазоло[4,3-*b*][1,2,4,5]тетразина и пиридазина, содержащих галоген(гет)арильные заместители и изучена их реакционная способность в реакциях кросс-сочетания.



Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственные задания АААА-А19-119012290116-9, АААА-А19-119012290117-6).

ПОЛУЧЕНИЕ ЭНАМИНО-ЗАМЕЩЕННЫХ 4-ПИРОНОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

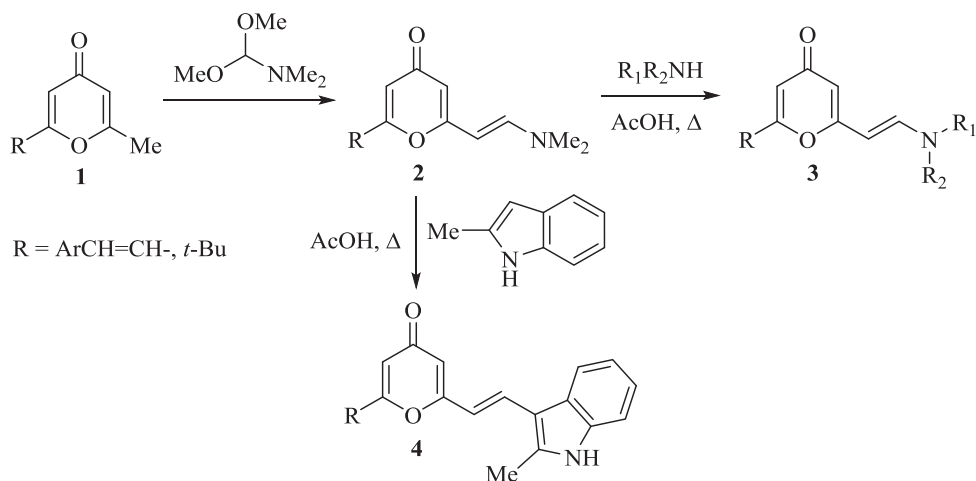
Нигаматова Д.И., Обыденнов Д.Л., Мельников О.Э., Сосновских В.Я.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Сопряженные 4-пираны представляют собой гетероциклические соединения, которые широко используют в качестве биологических маркеров для визуализации различных процессов, а также применяют в химии материалов.

В данной работе уделено внимание редким 4-пиронам, содержащим винильные заместители в положениях 2 и 6. В ходе функционализации 2-метил-4-пиранов **1** с помощью реакции энаминирования с ДМА-ДМФА были получены энамино-пираны **2**. Благодаря сопряженной структуре пиранового кольца и высокой химической активности, данные соединения открывают доступ к широкому ряду структур, представляющих интерес как перспективные флуорофоры. Взаимодействие соединений **2** с аминами протекает с замещением диметиламино группы и образованием энаминов **3**. Реакция 4-пиранов **2** с 2-метилиндолом как C-нуклеофилом приводит к 2-(индолилвинил)-4-пирану **4**.

Таким образом, в работе представлены новые сопряженные пираны, которые представляют дальнейший интерес для дизайна новых флуорофоров и разнообразных гетероциклических структур. Более подробно химические и фотофизические свойства будут представлены в докладе.



Синтез 2-энамино-4-пиранов **2** и изучение их химических свойств

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 18-13-00186.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА СИНТЕЗА 2-(4-МЕТОКСИ-2-ГИДРОКСИБЕНЗОИЛ)БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Нурғалиев А.М.⁽¹⁾, Патрина А.Н.⁽²⁾, Пестов А.В.^(1,2)

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

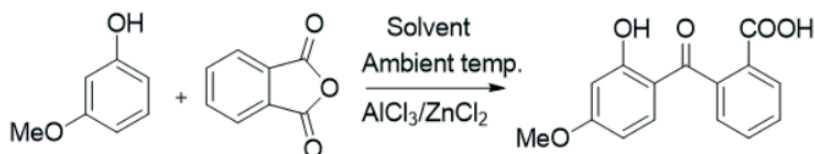
⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

В настоящее время одним из востребованных направлений в органической химии является совершенствование традиционных методик синтеза органических соединений с целью упрощения процесса получения и увеличения конечного выхода и удешевления конечного продукта.

Функциональные материалы на основе производных бензоилбензойных кислот востребованы как популярные реагенты в производстве солнечных батарей, в медицине, в текстильной промышленности, в том числе в качестве защитного покрытия от ультрафиолетового излучения.

Цель данной работы заключается в разработке препаративного метода синтеза 2-(4-метокси-2-гидроксибензоил)бензойной кислоты и исследование ее свойств. Приведенная ниже схема описывает синтез целевой молекулы.



Синтез 2-(4-метокси-2-гидроксибензоил)бензойной кислоты

В данном синтезе сложной стадией является выбор условий протекания реакции, а именно подбор растворителя и кислоты Льюиса. В ходе ряда экспериментов наиболее успешными растворителями оказались 1,1,2,2-тетрахлорэтан и хлорбензол, а в качестве кислот Льюиса были отобраны AlCl₃ и ZnCl₂. Реакцию проводили при нагревании с обратным холодильником на водяной бане с последующей паровой дистилляцией для отгона растворителя и избытка 3-метоксифенола.

Основной проблемой, которая осложняет дальнейшее выделение продукта, является образование комплексов с AlCl₃. Проблему можно решить, растворив конечную смесь в хлористом метиле, что позволяет разделить неорганическую и органическую части. Продукт перекристаллизовывали из этанола. Состав и строение кислоты подтверждали данными элементного анализа, ИК- и ЯМР ¹H- спектроскопией.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА С ТИОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Омарова В.П.⁽¹⁾, Родионова А.П.⁽²⁾, Пестов А.В.^(1,2)

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

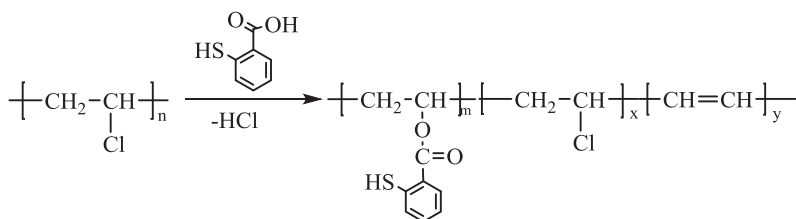
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Тиосалициловая кислота является перспективным реагентом с точки зрения реакций нуклеофильного замещения и амбидентным нуклеофилом. Наряду с этим хлорсодержащие полимеры служат подходящими исходными матрицами для синтеза новых функциональных материалов с широким спектром применения. Возможность нуклеофильного замещения хлора в таких полимерах позволяет направленно формировать боковые цепи на уже синтезированном материале с необходимыми структурными параметрами и, как следствие, новыми полезными свойствами. Ранее в рамках развития подхода “синтез в геле” была обнаружена возможность эффективного взаимодействия поливинилхлорида (ПВХ) с тиомочевинной. Полученные материалы продемонстрировали высокую степень извлечения ионов благородных металлов в присутствии избытка мешающих ионов переходных металлов.

Данная работа посвящена разработке метода функционализации поливинилхлорида тиосалициловой кислотой с максимальной степенью замещения с целью расширения методов химической модификации поливинилхлоридных отходов путем полимераналогичных превращений. Для этого взаимодействие поливинилхлорида с тиосалициловой кислотой осуществляли в геле полимера при нагревании.



Взаимодействие ПВХ с тиосалициловой кислотой

Степень функционализации рассчитывали из данных элементного анализа полученных образцов, строение устанавливали с помощью данных ИК-Фурье спектроскопии и термогравиметрии с ИК-идентификацией продуктов разложения. В зависимости от мольного соотношения реагентов и условий протекания реакции данный метод позволяет получать модифицированные образцы поливинилхлорида со степенями функционализации от 0,27 до 0,47. Возможность варьирования условий реакции позволяет контролировать степень замещения хлора и, соответственно, направление применения данного материала.

**ЭТИЛ-2-АРИЛГИДРАЗИНИЛИДЕН-3-ОКСО-4,4,4-ТРИФТОР-
БУТАНОАТЫ И ИХ ПИРАЗОЛОНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ
В РЕАКЦИЯХ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ СУЗУКИ**

*Осминин А.Э.^(1,2), Елькина Н.А.⁽¹⁾, Щегольков Е.В.⁽¹⁾,
Бургарт Я.В.⁽¹⁾, Салоутин В.И.⁽¹⁾*

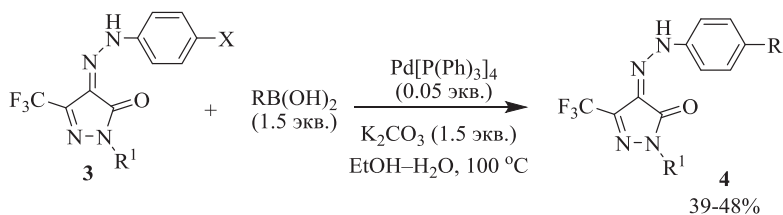
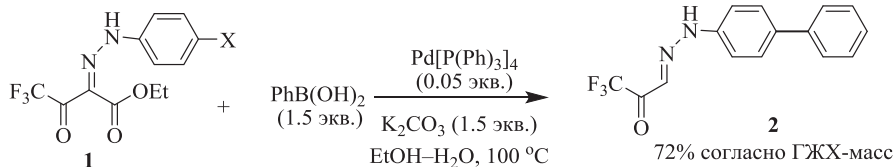
⁽¹⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Ранее нами установлено, что 2-арилгидразинилиден-3-полифторалкил-3-оксоэфир и их производные являются высокоэффективными селективными ингибиторами карбоксилэстеразы – фермента, отвечающего за I фазу метаболизма ксенобиотиков со сложноэфирной или амидной функцией. С целью расширения ряда ингибиторов этого класса нами была изучена возможность модификации 2-арилгидразинилиден-3-оксоэфиров **1** и 4-арилгидразинилиденпиразолонов **3** по их арилгидразонному фрагменту в реакциях кросс-сочетания Сузуки. Однако было найдено, что 3-оксоэфир **1** не устойчивы в этих условиях и при взаимодействии с фенолбороновой кислотой образуют смесь продуктов, основным из которых по данным ГЖХ-масс-спектрометрии является 3-[2-(бифенил-3-ил)гидразинилиден]-1,1,1-трифторпропан-2-он **2**. В отличие от этого 4-бром- и 4-йодфенилгидразинилиденпиразолоны **3** реагировали с (гет)арилбороновыми кислотами под действием палладиевого катализатора в присутствии K_2CO_3 с образованием 2-(бифенил-4-ил)гидразинилиденпиразол-3-онов **4**.



X = I, Br; R = C_6H_4 , 4-MeS- C_6H_4 , 2-фуранил; R¹ = H, Ph

В дальнейшем планируется исследование эстеразного профиля полученных соединений **4**.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 20-03-00312).

ЙОД-ОПОСРЕДОВАННАЯ ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ БИС(АЗИНИЛГИДРАЗОНОВ)

Пазникова Ю.А.⁽¹⁾, Утепова И.А.^(1,2), Серебrenникова П.О.⁽¹⁾, Чупахин О.Н.^(1,2)

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

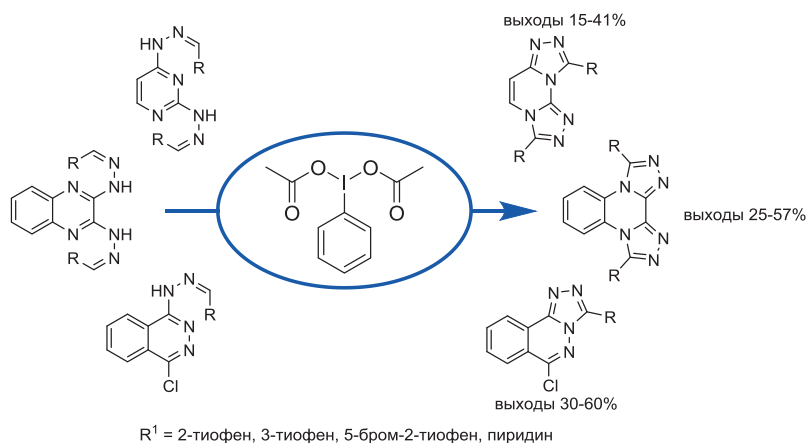
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Производные 1,2,4-триазола и их конденсированные системы занимают особое место в ряду гетероциклических соединений. Они проявляют широкий спектр биологической активности, в частности противораковые, противовирусные и антибактериальные свойства. В настоящее время описаны два основных подхода к синтезу 1,2,4-триазолоазинов. Первый основан на конденсации 1,2,4-триазола с альдегидами или эфирами, второй – окислительной циклизации гетероциклических амидов и гидразонов.

В данной работе представлен простой и эффективный метод синтеза бис-1,2,4-триазоло[4,3-а:3,4-с]азинов, основанный на окислительной циклизации соответствующих гидразонов под действием (диацетокси)иодбензола (PIDA) (см. схему). Реакцию проводили при комнатной температуре в хлористом метиле в присутствии 2 экв. PIDA в течении 2-6 часов.



Синтез бис-1,2,4-триазоло[4,3-а:3,4-с]азинов

В результате проведенных исследований было показано, что реакция внутри-молекулярной окислительной циклизации в присутствии PIDA является удобным методом синтеза бис-1,2,4-триазоло[4,3-а:3,4-с]азинов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-29-08037, Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № FEUZ-2020-0058 (H687.42Б.223/20).

МЕТОД СИНТЕЗА СОЕДИНЕНИЙ АЗОЛОАЗИНОВОГО РЯДА, СОДЕРЖАЩИХ АЗИДНУЮ ГРУППУ

Пархамович В.Д., Дрокин Р.А., Русинов В.Л.

Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Азолазины – структурные аналоги природных пуринов, которые могут рассматриваться в качестве потенциальных терапевтических агентов. Триазавирин (рис. 1), взятый за основу модификаций, имеет доказанную противовирусную эффективность и используется в медицинской практике. Препарат Зидовудин (рис. 2), также известный, как 3'-азидо-3'-дезокситимидин, содержит азидную группу и является первым антиретровирусным препаратом, используется для лечения ВИЧ-инфекции.

Азолазиновые гетероциклы, содержащие азидную группу могут быть применены в клик-реакциях, например, в азид-алкиновом циклоприсоединении с образованием 1,2,3-триазолов, что позволит в перспективе вводить различные фармакофорные фрагменты в изначальную структуру.

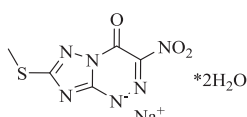


Рис. 1

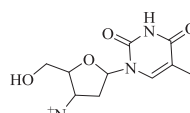


Рис. 2

Нами был проделан ряд синтезов по замене сульфогруппы, нитрогруппы и хлора на азид – они не увенчались успехом. Разработана методика синтеза, заключающаяся в диазотировании 3-амино-4-оксо-азоло[5,1-с][1,2,4]триазина с последующим азосочетанием с азидом натрия (рис. 3).

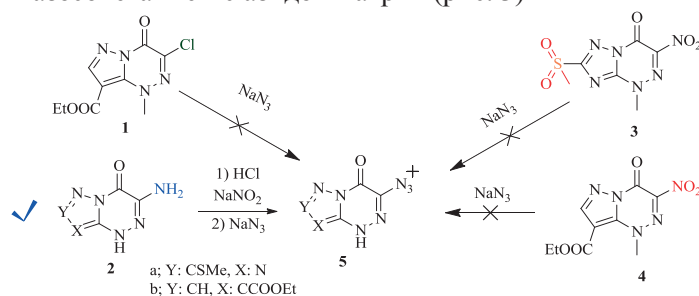


Рис. 3

Разработана методика синтеза азолотриазинов, содержащих азидную группу – потенциально биологически активных соединений. Предполагается дальнейшая модификация с использованием азид-алкинового циклоприсоединения.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № FEUZ-2020-0058 (H687.42Б.223/20).

4-АМИНО-3-ТРИФТОРМЕТИЛПИРАЗОЛЫ КАК ПЛАТФОРМА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОАКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Перминова А.Н.^(1,2), Агафонова Н.А.⁽²⁾, Щегольков Е.В.⁽²⁾,

Бургарт Я.В.⁽²⁾, Салоутин В.И.⁽²⁾

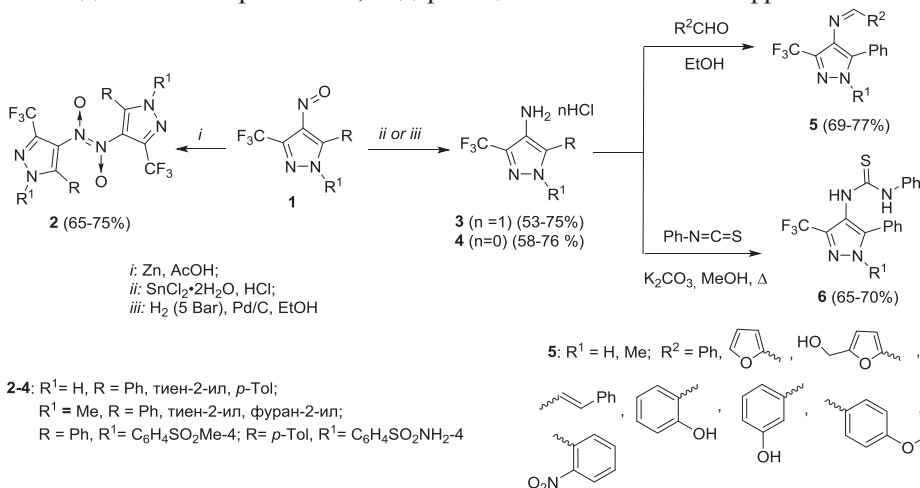
⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

В докладе рассматриваются различные подходы к синтезу 4-амино-3-трифторметилпиразолов **4** и их гидрохлоридов **3** на основе восстановления 4-нитрозо-3-трифторметилпиразолов **1**. Показано, что использование цинка в уксусной кислоте приводит к сшивке молекул пиразола **1** с образованием продуктов **2**, структура которых подтверждена методом РСА. При применении SnCl₂ в конц. HCl получены целевые гидрохлориды 4-аминопиразолов **3**. Синтез 4-аминопиразолов **4** в виде основания осуществлен восстановлением водородом в автоклаве в присутствии катализатора Pd/C. Нами предложены методы модификации 4-амино-пиразолов **4** и их гидрохлоридов **3** в реакциях с различными альдегидами с образованием азометиновых производных **5** и с фенилизотиоционатом - с выделением пиразолов **6**, содержащих тиомочевинный фрагмент.



Оценка биологической активности синтезированных соединений показала, что аминопипразолы **3** и **4** обладают перспективной анальгетической и противовоспалительной активностью в сочетании с умеренной острой токсичностью. Обнаружено, что введение фенилазометинового фрагмента в аминопипразолы **4** приводит к увеличению анальгетического действия в 1.5 раза и к значительному уменьшению острой токсичности для пиразолов **5**. Гидрохлориды аминопипразолов **3** проявили также высокую цитотоксическую активность в отношении клеток HeLa.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 21-13-00390.

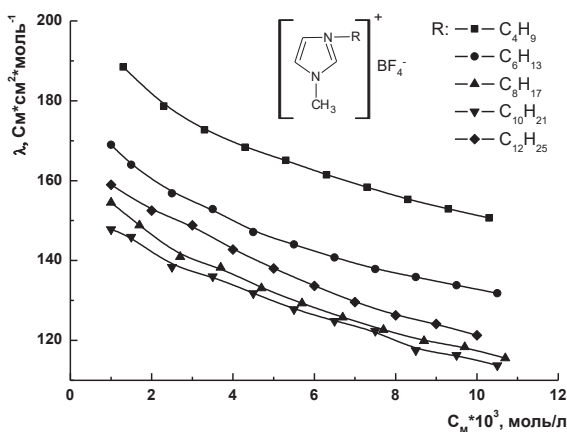
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ПРОЦЕССЫ ИОННОЙ АССОЦИИИ 1,3-ДИАЛКИЛИМИДАЗОЛИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

Рассказова Н.Ю.

Тверской государственной университет
170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33

В последнее время ионные жидкости все чаще стали использоваться в области электрохимических исследований и прикладных аспектах для применения их в качестве электролитов нового поколения в аккумуляторных батареях, солнечных панелях и др. С использованием кондуктометрического анализа возможно получение ценной информации об ионной ассоциации и ионной сольватации электролитов.

Целью данной работы было изучение электропроводности имидазолиевых ионных жидкостей с неорганическими анионами. На основе кондуктометрических измерений, были построены зависимости эквивалентной электропроводности (ЭП) от концентрации (см. рисунок).



Зависимости эквивалентной ЭП растворов тетрафторборатов
1-алкил-3-метилимидазолия в ацетонитриле от концентрации при 25 °C

Наибольшей электропроводностью из изученных тетрафторборатов (см. рисунок) в данном диапазоне концентраций обладает тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия, а наименьшей тетрафторборат 1-децил-3-метилимидазолия. Значения эквивалентной ЭП лежат в интервале 115-190 См*см²*моль⁻¹. Эквивалентная электропроводность разбавленных растворов тетрафторборатов в ацетонитриле при увеличении концентрации снижается.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-20084, <https://rscf.ru/project/22-23-20084/>.

ПОЛУЧЕНИЕ СОПРЯЖЕННЫХ 4-МЕТИЛЕН-1,4-ДИГИДРОПИРИДИНОВ С ПОМОЩЬЮ РЕАКЦИИ ЕНАМИНИРОВАНИЯ

Рожина И.В., Обыденнов Д.Л., Сосновских В.Я.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

4-Метилден-1,4-дигидропиридины широко распространены в природе как бета-лаины и зарекомендовали себя как привлекательные сопряженные системы благодаря разнообразным фотофизическим свойствам. При этом синтетические подходы, направленные на конструирование и модификацию данных структур, являются довольно ограниченными.

В данной работе найден двухстадийный метод для получения новых сопряженных бис(енамино)-замещенных 4-метилден-1,4-дигидропиридинов. На первой стадии происходило взаимодействие пиранов **1** с аминами, приводящее к образованию дигидропиридинов **2**. Полученные 2,6-диметилпиридины **2** вступали в реакцию енаминирования с ДМА-ДМФА по двум метильным группам, давая соединения **3** с хорошими выходами (рис. 1).

Полученные бис(енамино)-замещенные 4-метилден-1,4-дигидропиридины представляют дальнейший синтетический интерес для получения новых флуорофоров 1,4-дигидропиридинового ряда через реакции нуклеофильного замещения диметиламиногрупп.

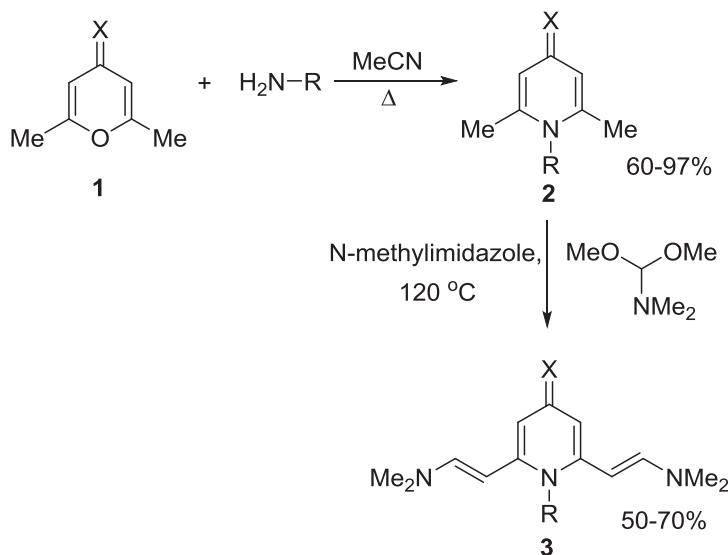


Схема получения сопряженных бис(енамино)-замещенных 4-метилден-1,4-дигидропиридинов **3**

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 18-13-00186.

**ПРОДУКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
(ПЕРФТОРБУТИЛ)МЕТИЛОКСИРАНА С *N*-НУКЛЕОФИЛАМИ
И ИХ ПРИКЛАДНОЕ ЗНАЧЕНИЕ**

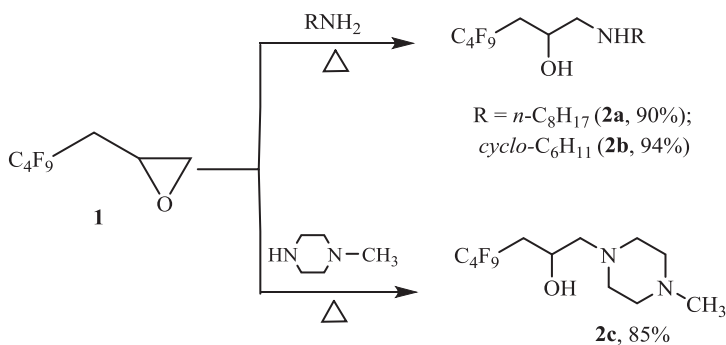
Сайфутдинова Ю.М.⁽¹⁾, Селезнев А.С.⁽²⁾, Горбунова Т.И.⁽²⁾, Салоутин В.И.⁽²⁾

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Полифторсодержащие оксираны являются перспективными строительными блоками для синтеза соединений других классов, многие из которых обладают практически полезными свойствами. Целью настоящей работы является исследование реакционной способности (перфторбутил)метилоксирана **1** во взаимодействиях с высокоосновными аминами различной природы: *n*-гептиламином (рКа 10.6), циклогексиламином (рКа 10.5) и *N*-метилпиперазином (рКа 9.6).

По результатам установлено, что все взаимодействия оксирана **1** протекают по направлению региоселективного раскрытия оксиранового цикла с образованием аминоспиртов **2a-c** (схема).



Аминоспирты **2a-c** обладают высокой растворимостью в среде нефтяных масел. Нами проведены трибологические исследования 2%-ных растворов соединений **2a-c** в индустриальном масле И-20А, измерены коэффициенты трения приготовленных растворов. Результаты всех испытаний являются положительными: показатели коэффициента трения во всех случаях являются более низкими по сравнению с базовым маслом.

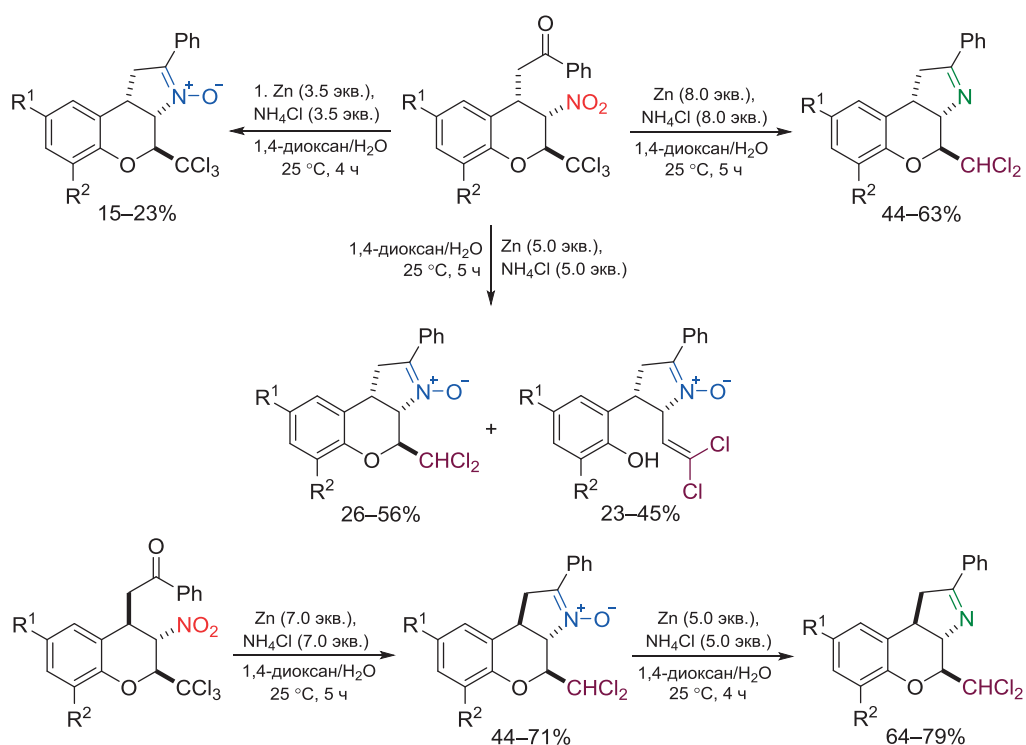
Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (рег. № АААА-А19-119012290116-9) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений».

ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ 3-НИТРО-2-(ТРИХЛОРМЕТИЛ)-4-ФЕНАЦИЛХРОМАНОВ

Санников М.С., Кутяшев И.Б., Кочнев И.А., Барков А.Ю., Зимницкий Н.С.,
Кортаев В.Ю., Сосновских В.Я.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Изучено восстановление *транс-цис*- и *транс-транс*-изомеров 3-нитро-2-(трихлорметил)-4-фенацилхромана системой Zn/NH₄Cl в водном диоксане при комнатной температуре.



R¹ = H, Cl, Br, Me, MeO; R² = H, Cl, OEt

Строение полученных продуктов подтверждено методами двумерной спектроскопии ЯМР и РСА.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 20-03-00716) и в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FEUZ-2020-0052).

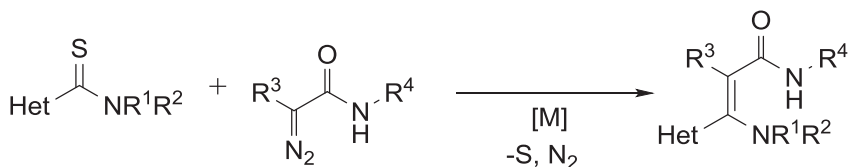
КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ РЕАКЦИИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ТИОАМИДОВ С ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯМИ

Селиверстова Е.А., Илькин В.Г., Филимонов В.О., Бакулев В.А.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Синтез енаминонов методом медь- или рутений-катализируемых реакций алифатических или ароматических тиоамидов с диазокарбонильными соединениями был впервые описан научной группой Хуссайни [1, 2].

Мы решили распространить данный подход на реакции гетероциклических тиоамидов с диазоацетамидами. В результате наших исследований впервые были получены енаминоны с гетероциклическим фрагментом с хорошими выходами.



Heterocyclic thioamides **diazoacetamides**

Het = 1,2,3-triazolyl,
thienyl, isoxazolil,
thiadiazolil, etc.

Enaminones

Het = 1,2,3-triazolyl,
thienyl, isoxazolil,
thiadiazolil, etc.

R³ = acetyl, R⁴ = Ph

R³ = CN, R⁴ = Ph, Bn, H

Реакция гетероциклических тиоамидов с диазосоединениями

Полученные соединения охарактеризованы с помощью масс-спектрометрии, ЯМР- и ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

1. Pal A., Hussaini S. // ACS Omega. 2019. Vol. 4. P. 269–280.

2. Koduri N., Hussaini S. // JOC. 2014. Vol. 79. P. 7405–7414.

Работа выполнена благодаря поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-00047).

НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ СОПРЯЖЕННЫХ 4-МЕТИЛЕН-4*H*-ПИРАНОВ И ИХ ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Симбирцева А.Е., Ширинкин А.С., Обыденнов Д.Л., Сосновских В.Я.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

4-Метилден-4*H*-пираны являются привлекательными push-pull сопряженными структурами, активно применяемыми для создания люминесцентных материалов, хемосенсоров и красителей для солнечных батарей. Основной метод их получения базируется на конденсации альдегидов с метил-замещенными пиранами.

Данная работа посвящена новой стратегии функционализации 4-метилден-4*H*-пиранов, основанной на енаминировании с помощью ДМА-ДМФА, и последующим 1,8-сопряженным присоединением С- или N-нуклеофила с замещением диметиламино группы. В случае 2,6-диметилпиранов **1** трансформации происходят по двум Me группам, что дает выход на симметричные структуры **2**. Варьирование условий (R = Me) или природы заместителя (R = *t*-Bu, Ph) позволяет осуществлять модификацию только одной метильной группы с образованием пиранов **3**.

Таким образом, предложенный в работе метод функционализации 4-метилден-4*H*-пиранов открывает доступ к новым пирановым флуорофорам, фотофизические свойства которых будут подробно приведены в докладе.

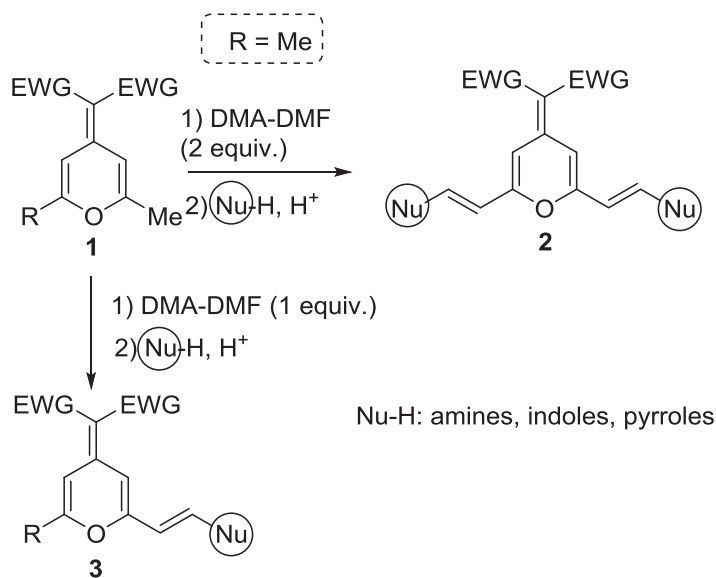


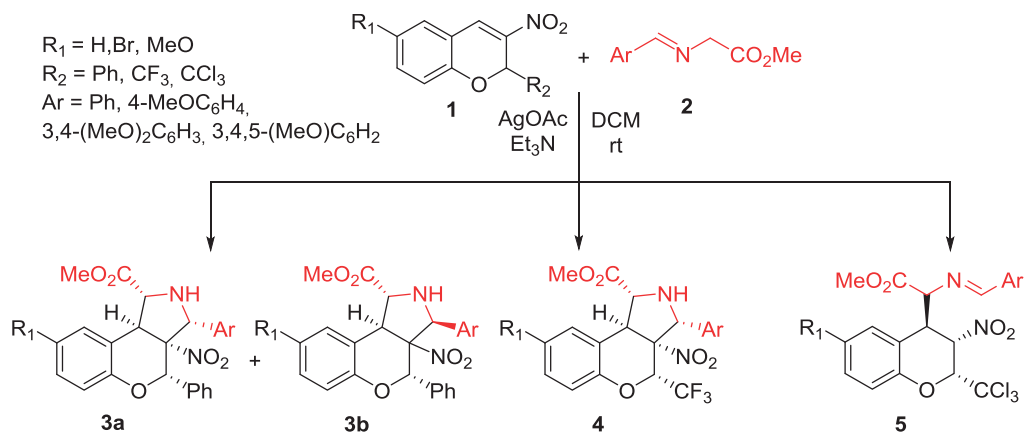
Схема получения сопряженных 4-метилден-4*H*-пиранов

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ №18-13-00186.

СИНТЕЗ ХРОМАН-АННЕЛИРОВАННЫХ 4-НИТРОПРОЛИНАТОВ*Симонов Н.С., Кочнев И.А., Барков А.Ю., Коротаев В.Ю.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Полизамещенные 4-нитропролинаты, получаемые взаимодействием иминоэфиров с нитроалкенами, обладают широким спектром биологической активности, а также находят применение в качестве органокатализаторов и билдинг-блоков.

В данной работе описано взаимодействие иминоэфиров **2** и 3-нитро-2*H*-хроменов **1**, приводящее к образованию единственного диастереомера хроман-аннелированного нитропролината **4** в случае 3-нитро-2-трифторметил-2*H*-хроменов, смеси диастереомеров **3a:3b** в соотношении 2:1 соответственно при использовании 3-нитро-2-фенил-2*H*-хроменов и продукта реакции Михаэля **5** в случае 3-нитро-2-трихлорметил-2*H*-хроменов.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 20-03-00716) и в рамках государственного задания Минобрнауки РФ (проект FEUZ-2020-0052).

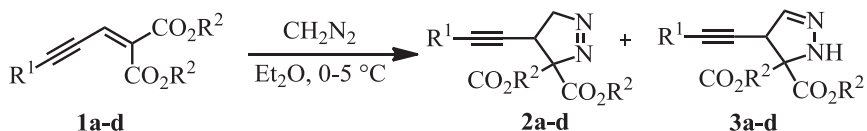
ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ АКТИВИРОВАННЫХ ЕНИНОВ В РЕАКЦИЯХ С ДИАЗОМЕТАНОМ

Соков С.А.^(1,2), Злотский С.С.⁽¹⁾, Голованов А.А.⁽²⁾

⁽¹⁾ Уфимский государственный нефтяной технический университет
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1

⁽²⁾ Тольяттинский государственный университет
445020, г. Тольятти, ул. Белорусская, д. 14

Взаимодействие между диазосоединениями, в частности диазометаном, и ненасыщенными соединениями с образованием гетероциклических фрагментов является хорошо изученной темой. Взаимодействие с полицентрическими молекулами, например с енинами в литературе практически не описано. Нами изучено взаимодействие ениновых производных кислоты Мельдрума (**1a-d**) с эфирным раствором диазометана.



$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ (**a**); $\text{R}^1 = \text{Pr}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$ (**b**);

$\text{R}^1 = \text{Pr}$, $\text{R}^2 = \text{Et}$ (**c**); $\text{R}^1 = \text{Bu}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$ (**d**)

Реакция активированных енинов с эфирным раствором диазометана

Согласно спектрам ЯМР ^1H , кроме основных продуктов **2a-d** образуются их минорные изомеры **3a-d**. При взаимодействии диазометана с алкинильными эфирами содержание этих соединений в сырой реакционной смеси не превышает 10%. Следует отметить, что для продуктов **2** и **3** не удается зарегистрировать масс-спектры высокого разрешения, поскольку в условиях электроспрея они разлагаются с выделением азота, образуя при этом соответствующие циклопропановые аддукты. Состав этих продуктов надежно подтверждается количественным элементным микроанализом на углерод и водород. Выходы целевых продуктов **2a-d** составляет 75-90%.

Таким образом, нами показано, что электронодефицитные 1,3-енины, содержащие в первом положении две электроноакцепторные группы, реагируют с диазометаном по двойной углерод-углеродной связи в отсутствие катализатора.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации по соглашению № 075-15-2020-900 в рамках программы развития НЦМУ.

ЭТЕРИФИКАЦИЯ 3-ХЛОРПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

Соловьева Я.В.^(1,2), Пузырев И.С.⁽²⁾, Первова М.Г.⁽²⁾, Кузнецов В.А.⁽²⁾,
Власов И.А.⁽²⁾, Артемьев Г.А.⁽²⁾, Пестов А.В.^(1,2)

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

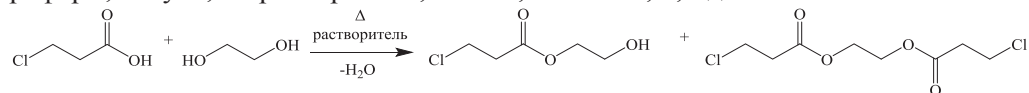
В настоящее время для используемых полиэтиленов или других типов полимеров на нефтяной основе чрезвычайно трудно протекает процесс разложения после захоронения на суше или на побережье. Для решения данной проблемы в последние годы большое внимание было уделено разработке биоразлагаемых полимеров из возобновляемых ресурсов. Одним из способов получения биоразлагаемых полимеров является модификация виниловых полимеров биоразлагаемыми химическими группами. Свободно-радикальная сополимеризация виниловых мономеров с циклическими сомономерами, содержащими биоразлагаемые функции, может представлять собой возможный способ удовлетворить это требования к разложению для современных пластиков.

Получение циклических сложных эфиров осуществляется окислением кетон по Байеру-Виллигеру, окислением диолов, а также внутримолекулярной этерификацией спирта и кислоты. В литературе известен один способ получения этиленгликолевого эфира 3-хлорпропионовой кислоты, который заключается в реакции этерификации этиленгликоля с 2-хлорпропионилхлоридом. Недостатком данного метода является общая токсичность и лакриматорные свойства 2-хлорпропионилхлорида.

Целью данной работы является разработка метода синтеза этиленгликолевого эфира 3-хлорпропионовой кислоты как дальнейшего сырья для получения 4-оксакапролактона.

Реакция этерификации проводилась путем азеотропной перегонки. Смесь кислоты и спирта подвергалась кипячению в растворителе с использованием насадки Дина-Старка. В результате синтеза была получена смесь моно и ди(3-хлорпропионата) этиленгликоля.

Реакционную массу анализировали методом газовой хроматографии с масс-спектрометрической идентификацией. Синтез проводили при различном соотношении кислоты и спирта. В качестве растворителей использовали гексан, хлорформ, толуол, тетрахлорметан, бензол, п-ксилол, 1,4-диоксан.



В результате данные хроматографии демонстрируют конверсию в интервале от 25 до 97 %, что позволяет использовать данный метод для получения этиленгликолевого эфира 3-хлорпропионовой кислоты.

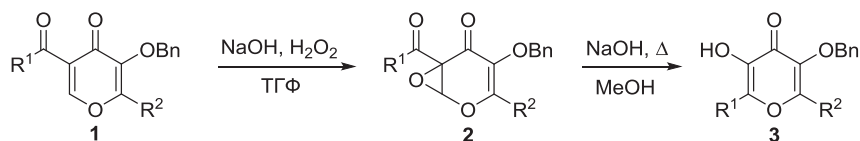
ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ 3-АЦИЛ-4-ПИРОНОВ КАК МЕТОД СИНТЕЗА 3-ГИДРОКСИ-4-ПИРОНОВ

Степарук Е.В., Обыденнов Д.Л., Улитко М.В., Сосновских В.Я.

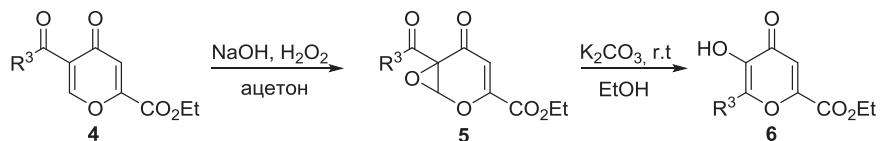
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

3-Гидрокси-4-пироны широко используются в медицинской химии как вещества с различными видами полезной биологической активности (противовирусная, противогрибковая, противоопухолевая), но и выступают важными субстратами для органического синтеза.

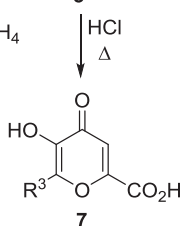
В данной работе предложен новый метод окислительной перегруппировки 3-ацил-4-пиронов для получения 3-гидрокси-4-пиронов (рис. 1). Исходные 4-пироны **1,4** под действием пероксида водорода приводили к образованию эпоксидов **2,5**. Обработка соединений **2** щелочью давала продукты перегруппировки, 3-гидрокси-4-пироны **3**. При взаимодействии эпокси-4-пиронов **5** с карбонатом калия в этаноле были получены этиловые эфиры **6**, а в присутствии соляной кислоты образовывались карбоновые кислоты **7**. Цитотоксические и некоторые химические свойства полученных структур будут представлены в докладе.



$R^1 = \text{Ph}, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 4\text{-PhC}_6\text{H}_4$
 $R^2 = \text{Ph}, \text{furan-2-yl}$



$R^3 = \text{Ph}, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$
 $2\text{-C}_{10}\text{H}_7, 2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S}, t\text{-Bu}$



Синтез 3-гидрокси-4-пиронов **3,6,7**

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 18-13-00186.

**ДИЗАЙН НОВЫХ *d*- КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ
(ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНОВ САЛЕНОВОГО ТИПА
В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЕ**

Стрельникова Ю.В.^(1,2), *Агарков А.С.*^(1,2), *Князева М.В.*^(1,2),
Овсянников А.С.^(1,2), *Исламов Д.Р.*^(1,2), *Губайдуллин А.Т.*⁽¹⁾, *Соловьева С.Е.*^(1,2),
Антипин И.С.^(1,2)

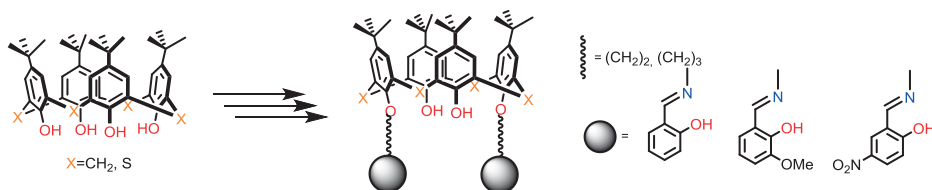
⁽¹⁾ Институт органической и физической химии КазНЦ РАН
420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8

⁽²⁾ Казанский федеральный университет
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

(Тиа)каликс[4]арены характеризуются способностью принимать различные пространственные конфигурации (конус, частичный конус, 1,2-альтернат и 1,3-альтернат), возможностью введения различных по природе координационных центров за счет функционализации нижнего и/или верхнего обода, а также варьированием природы связующих групп между фенольными звеньями (-CH₂- или -S мостиковых групп). Эти факторы делают эту платформу привлекательной основой для создания координационных супрамолекулярных ансамблей различной размерности.

Известно, что соединения саленового типа способны образовывать комплексы с катионами железа (II/III), кобальта (II/III) проявляющих свойства спин-кроссовера, что может быть использовано для получения новых бистабильных магнитных материалов, применяемых для записи и обработки информации, молекулярных сенсор и датчиков. Более того, варьирование координационной сферы иона металла и наличие множества супрамолекулярных взаимодействий внутри кристалла играют важную роль в настройке спинового перехода. В связи с этим получение саленовых производных (тиа)каликс[4]аренов – предорганизованных лигандов для создания комплексов с контролируруемыми свойствами спин-кроссовера является актуальной задачей.

В настоящей работе представлен синтез полидентатных оснований Шиффа саленового типа и *d*-металлокомплекс на их основе, потенциально обладающие спин-кроссовера.



Предорганизованные целевые лиганды на основе саленовых производных
(тиа)каликс[4]аренов в конфигурации конус

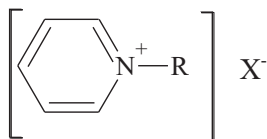
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 19-73-20035.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПИРИДИНИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ПРОЦЕССЫ АССОЦИИИ В РАСТВОРАХ АЦЕТОНИТРИЛА

Суратова Е.С.

Тверской государственный университет
170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33

Ионные жидкости (ionic liquids, ИЖ) – это органические соли, находящиеся в жидком состоянии при температурах ниже 100 °С. Большой интерес представляют электрохимические свойства ионных жидкостей. В данной работе синтезированы ионные жидкости на основе четвертичных солей пиридиния.



Структура исследуемых четвертичных солей пиридиния,
где R: CH₃-, C₄H₉-, C₆H₅CH₂-, C₈H₁₇-, C₁₀H₂₁- ;
X: I-, Br-, Cl-, BF₄⁻, PF₆⁻

На основе кондуктометрических измерений были рассчитаны константы – ионной ассоциации (K_a), предельные молярные электропроводности (λ_0), а также энергия Гиббса ассоциации ΔG методом Ли – Уитона. В качестве теоретических зависимостей для коэффициентов активности и электропроводности использовали второе приближение теории Дебая – Хюккеля и уравнение Ли – Уитона:

$$\lambda = \alpha \left\{ \lambda_0 \left[1 + C_1 \beta k + C_2 (\beta k)^2 + C_3 (\beta k)^3 \right] - \frac{\rho k}{1+t} \left[1 + C_4 \beta k + C_5 (\beta k)^2 + \frac{1}{12} \right] \right\},$$

где λ – молярная электропроводность электролита, См·см²/моль; λ_0 – предельная молярная электропроводность; α – степень диссоциации электролита.

Энергию Гиббса ассоциации рассчитывали по формуле: $\Delta G = -RT \ln K_a$.

Значения констант ассоциации ионных жидкостей с одноименным катионом увеличивается в ряду $\text{BF}_4^- \approx \text{PF}_6^- < \text{Na}^+$. Значение ΔG лежат в пределе от –9,4 до –12,0 кДж/моль. Для галогенидов N-алкилпиридиния наблюдается уменьшение констант ассоциации с увеличением длины алкильного заместителя в катионе. Для тетрафторборатов N-алкилпиридиния такой зависимости не прослеживается. Эти различия свидетельствуют о том, что значение K_a зависит не только от размера и природы катиона, но и от размера и природы аниона в структуре ионных жидкостях.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-20084, <https://rscf.ru/project/22-23-20084/>.

СИНТЕЗ

3-(6Н-ИНДОЛО[2,3-В]ХИНОКСАЛИН-3-ИЛ)-1-ФЕНИЛПРОП-2-ЕН-1-ОНА

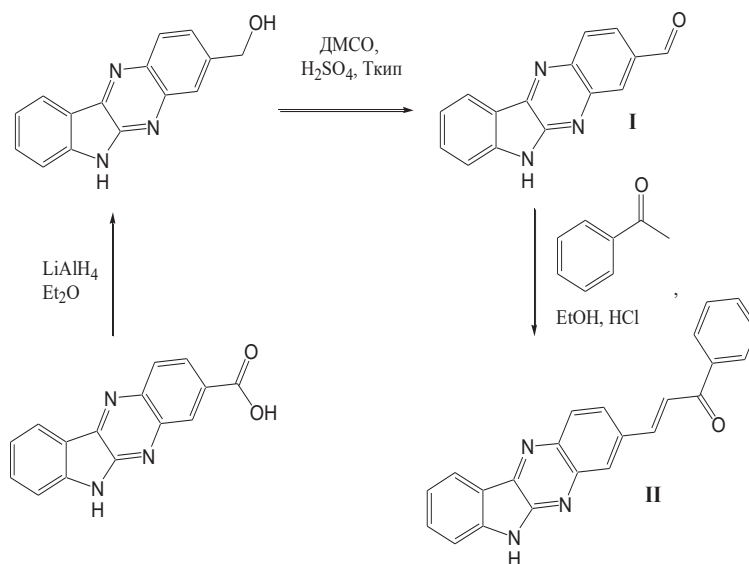
Суржикова К.Д., Мельниченко В.Э., Кудрявцева Т.Н., Кометиани И.Б.

Курский государственный университет

305000 г. Курск, ул. Радищева, д. 33

В продолжение наших исследований по поиску новых биологически активных соединений в ряду производных 6Н-индоло[2,3-в]хиноксалина нами был осуществлен синтез ранее неизвестных 6Н-индоло[2,3-в]хиноксалин-3-карбальдегида (I) и 3-(6Н-индоло[2,3-в]хиноксалин-3-ил)-1-фенилпроп-2-ен-1-она (II) на его основе, которые представляют интерес для дальнейшего изучения их химических и биологических свойств.

Синтез конечного продукта осуществляли в несколько этапов. На первой стадии получали (6Н-индоло[2,3-в]хиноксалин-3-ил)метанол из соответствующей кислоты, который далее окисляли диметилсульфоксидом в присутствии серной кислоты до альдегида (I). На второй стадии полученное кристаллическое соединение желтого цвета конденсировали с ацетофеноном в кислой среде.



Структура полученных соединений подтверждена методами ИК-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии и спектроскопии ЯМР H^1 и C^{13} .

ЦИКЛИЗАЦИЯ ПОЛИФТОРАЛКИЛ-3-ОКСОЭФИРОВ, 1,3-ДИАМИНОВ И НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АЛЬДЕГИДОВ В ПИРИДО[1,2-А]ПИРИМИДИНЫ

Сурнина Е.А.^(1,2), Куц С.О.⁽²⁾, Горяева М.В.⁽²⁾, Бургарт Я.В.⁽²⁾, Салоутин В.И.⁽²⁾

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

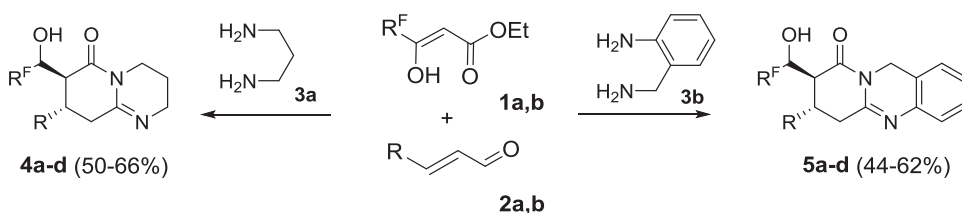
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Производные пиридо[1,2-*a*]пиримидина активно используются в качестве лекарственных препаратов, среди которых наиболее известны антипсихотическое средство Рисперидон, антагонист серотониновых рецепторов Пиреперон, антиаллергический агент Пемиролас, а также ингибитор ГМГ-КоА-редуктазы Роместин. В связи с этим разработка новых методов к синтезу пиридо[1,2-*a*]пиримидинов является перспективной.

В докладе обсуждается эффективный синтетический подход к гетероциклам этого ряда, основанный на трехкомпонентной реакции полифторалкилсодержащих 3-оксоэфиров **1** с α,β -непредельными кротоновым **2a** и коричным **2b** альдегидами и 1,3-диаминными **3a,b** (схема). Найдено, что циклизация полифторалкил-3-оксоэфиров **1** с альдегидами **2a,b** и 1,3-диаминопропаном **3a** приводит к гексагидропиридо[1,2-*a*]пиримидин-6-онам **4a-d**, а с 2-аминометиланилином **3b** - к тетрагидропиридо[2,1-*b*]хиназолин-9-онам **5a-d**. Образование гетероциклов **4, 5** протекает селективно в мягких условиях и приводит в каждом случае к формированию одного *транс*-диастереомера, образующегося при участии этоксикарбонильного заместителя и *мезо*-положения оксоэфирной компоненты **1a,b**. При использовании несимметричного диамина **3b** образование второго региоизомера не наблюдалось.



$R^F = CF_3$ (**1a, 4a, 4b, 5a, 5b**) $R^F = C_2F_5$ (**1b, 4c, 4d, 5c, 5d**);

$R = Me$ (**2a, 4a, 4c, 5a, 5c**), Ph (**2b, 4b, 4d, 5b, 5d**);

Условия: 1,4-диоксан, 25°C.

Строение синтезированных соединений **4a-d**, **5a-d** подтверждено методами ИК-, ЯМР 1H -, ^{19}F -, ^{13}C -спектроскопии и масс-спектрами высокого разрешения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-33-90261.

СИНТЕЗ НОВОГО НИДО-КАРБОРАНСОДЕРЖАЩЕГО ПРОИЗВОДНОГО (S)-МЕТИОНИНА

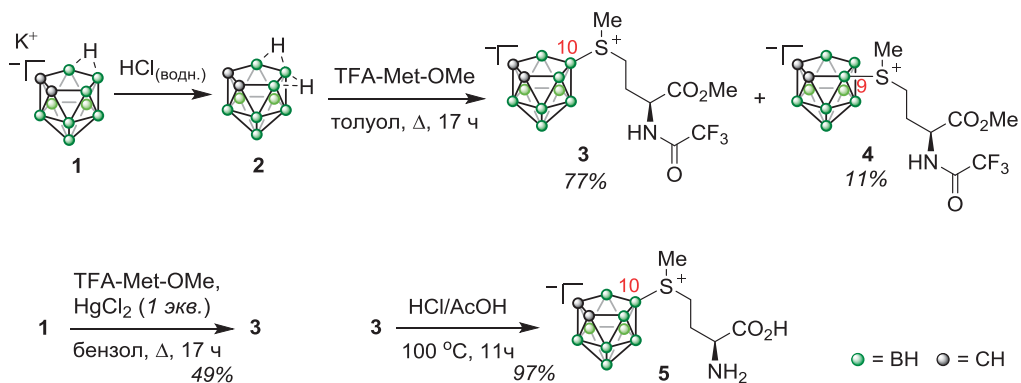
Телегина А.А., Груздев Д.А., Левит Г.Л., Краснов В.П.

Институт органического синтеза УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

В последние годы возрос интерес к разработке и исследованию соединений на основе полиэдрических соединений бора для применения в области материаловедения и медицины. В частности, борсодержащие препараты изучаются в качестве ингибиторов различных рецепторов и агентов для бор-нейтронозахватной терапии раковых заболеваний [1].

В настоящей работе предложен метод получения производного метионина, содержащего остаток 7,8-дикарба-нидо-ундекаборана (нидо-карборана), связанной с атомом серы. В литературе известно несколько подходов к созданию связи В—S [2]. Один из них основан на кислотно-катализируемой реакции нуклеофильного замещения. Так, взаимодействие протонированного нидо-карборана (2), полученного из калиевой соли 1, с метиловым эфиром *N*-трифторацетил-(*S*)-метионина (TFA-Met-OMe) в толуоле приводило к образованию смеси продуктов замещения при атомах В(10) и В(9) карборанового кластера 3 и 4 с выходом 77 и 11% соответственно. Взаимодействие нидо-карборана 1 с TFA-Met-OMe в присутствии хлорида ртути(II) позволяло селективно получать 10-замещенное производное 3 с умеренным выходом. Удаление защитных групп соединения 3 в щелочных условиях приводило к его разложению и образованию сложной смеси продуктов реакции. Обработка соединения 3 смесью соляной и уксусной кислот гладко приводила к свободному *S*-(10-нидо-карборанил)-(*S*)-метионину (5).



1. Chen Y., Du F., Tang L. et al. // Mol. Ther. Oncolytics. 2022. Vol. 24. P. 400–416.

2. Frank R., Auer H., Hey-Hawkins E. // J. Organomet. Chem. 2013. Vol. 747. P. 217–224.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 21-73-10073).

МОДИФИКАЦИЯ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ Fe_3O_4 МОНОГЛИЦЕРОЛАТОМ ЖЕЛЕЗА(III)

Тишин Д.С.⁽¹⁾, Демин А.М.⁽¹⁾, Никитина Е.Ю.⁽¹⁾, Хонина Т.Г.⁽¹⁾,
Краснов В.П.⁽¹⁾, Ларионов Л.П.⁽²⁾

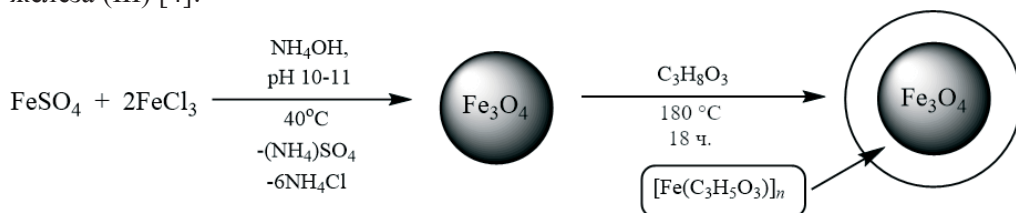
⁽¹⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

⁽²⁾ Уральский государственный медицинский университет

620028, г. Екатеринбург, ул. Репина, д. 3

Магнитные материалы на основе наночастиц Fe_3O_4 (МНЧ) с биологически совместимым покрытием представляют большой интерес для биологии и медицины [1,2]. Ранее нами впервые была показана возможность формирования оболочки из глицеролата железа на поверхности МНЧ Fe_3O_4 простым и воспроизводимый методом – взаимодействием наночастиц с глицерином при 220 °С в течение 40 ч [3]. Целью данной работы являлась оптимизация условий синтеза и исследование острой и хронической токсичности МНЧ Fe_3O_4 с оболочки из глицеролата железа (III) [4]:



Комплексом современных физических методов, включая РФА, ПЭМ и мессбауэровскую спектроскопию, исследован состав и структурные особенности модифицированных МНЧ. Установлено, что модифицированные МНЧ Fe_3O_4 имеют структуру “ядро-оболочка” со средним размером ядра 10 нм и оболочки из моноглицеролата железа (III) толщиной 2-4 нм.

Исследована острая и хроническая токсичность (кожно-резорбтивное, кожно-раздражающее, местно-раздражающее и сенсибилизирующее действие) модифицированных МНЧ Fe_3O_4 и показана безопасность их применения.

1. Thorat N.D., Townley H.E., Patil R.M. et al. // Drug Discovery Today. 2020. Vol. 25. P. 1245–1252.

2. Demin A.M., Pershina A.G., Minin A.S. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. Vol. 13. P. 36800–36815.

3. Демин А.М., Хонина Т.Г., Шадрина Е.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2019. Т. 6. С. 1178–1182.

4. Khonina T.G., Nikitina E.Yu., Germov A.Yu. et al. // RSC Adv. 2022. Vol. 12. P. 4042–4046.

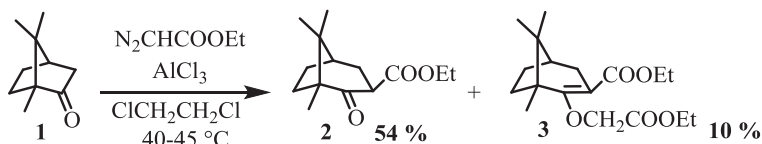
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (грант 075-15-2020-777).

**ГОМОЛОГИЗАЦИЯ КАМФОРЫ КАК КЛЮЧ К СИНТЕЗУ
ПОЛИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
БИЦИКЛО[3.2.1]ОКТАНОВОГО РЯДА**

Минигулова К.Р., Ткаченко И.М., Иванова Н.А., Климочкин Ю.Н.

Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

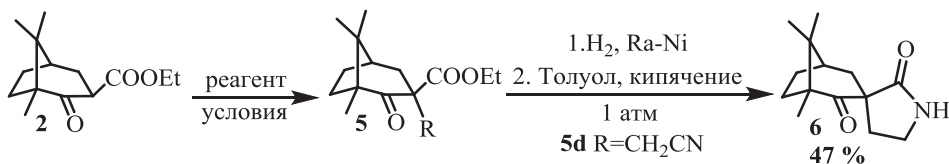
Одним из представителей каркасных β -дикарбонильных соединений выступает β -кетозфир **2**, который удалось получить из камфоры (**1**) по реакции гомологизации по Бухнеру – Курциусу – Шлоттербеку с диазоуксусным эфиром. Установлено, что ходе реакции, наряду с **2**, с более высоким выходом образуется эфир енола **3**.



На этапе выделения продукта также было зафиксировано образование продукта **4**, который может быть результатом термического превращения целевого кетозфира **2**. Продукт димеризации **4**, также как и эфир енола **3** с легкостью были превращены в кетозфир **2** в ходе их кипячения в 95%-ом этаноле.



На основе синтезированного соединения **2** был осуществлен синтез серии α -замещенных β -кетозфиров (**5a-5c**), а также синтез α -функциональных производных (**5d-5g**). Примечательно, что в большинстве продуктов данных реакций – **5a-5e** новый заместитель оказывался в *экзо*-положении, тогда как в продуктах реакции Михаэля **5f-5g** была получена смесь *экзо*- и *эндо*-аддуктов. Нитрил **5d** подвергали гидрированию, в результате чего был получен спироциклический пирролидон **6**.



R=OH (**5a**), Cl (**5b**), Br (**5c**), CH₂CN (**5d**), CH₂COOEt (**5e**), CH₂CH₂CN (**5f**), CH₂CH₂COOEt (**5g**)

ВЛИЯНИЕ ОСНОВНЫХ И ГИДРОФИЛЬНЫХ СВОЙСТВ АМИНОПОЛИМЕРОВ НА МОРФОЛОГИЧЕСКИЙ И БИОХИМИЧЕСКИЙ ПРОФИЛЬ *E. PURPUREA*

Тобышева П.Д.^(1,2), Хамидуллина Л.А.^(1,2), Пузырев И.С.⁽¹⁾, Пестов А.В.^(1,2)

⁽¹⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Биотехнологические подходы к выращиванию лекарственных растений, предполагающие использование росторегуляторов, способны значительно повышать продукцию биологически активных веществ.

Одним из известных росторегуляторов растений является полиаминосахарид хитозан, обладающий иммуномодулирующей активностью. Перспективным направлением становится его функционализация. Обогащение структуры хитозана аминокислотными фрагментами позволяет получать производные с повышенными абсорбционными и биоактивными свойствами, выражающимися в большей влагоудерживающей способности и более эффективном вовлечении биополимера в метаболизм растений. На роль такого соединения может претендовать N-карбоксиэтилхитозан, высокомолекулярный структурный аналог β -аланина.

Целью данной работы является анализ влияния основных, абсорбционных и биоактивных свойств ацетата хитозана (АХ), N-карбоксиэтилхитозана (КЭХ), и полиакриамида (ПАА), широко применяемого в агробиологии в качестве влагоудерживающего агента, на прорастание семян, рост и развитие проростков, а также метаболизм лекарственного растения *Echinacea purpurea*.

Перед посадкой семена праймировали растворами исследуемых соединений. Эхинацею выращивали в грунте в нормальных и засушливых условиях, производя периодическое опрыскивание проростков теми же растворами.



Эксперимент показал положительный эффект N-карбоксиэтилхитозана на морфологический и биохимический профиль растения *E. purpurea*, обусловленный оптимальным соотношением основных, гидрофильных, абсорбционных, пленкообразующих и биоактивных свойств производного.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-26-20068.

СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ 6-МЕТИЛ-5-ФЕНИЛ-1-(БЕНЗО[d]ТИАЗОЛ-2-ИЛ)-3- АРИЛ/ГЕТАРИЛВЕРДАЗИЛОВ

Тунгусов В.Н.⁽¹⁾, Федорченко Т.Г.⁽²⁾, Цмокалюк А.Н.⁽¹⁾, Липунова Г.Н.⁽²⁾,
Волобуева А.С.⁽³⁾, Зарубаев В.В.⁽³⁾

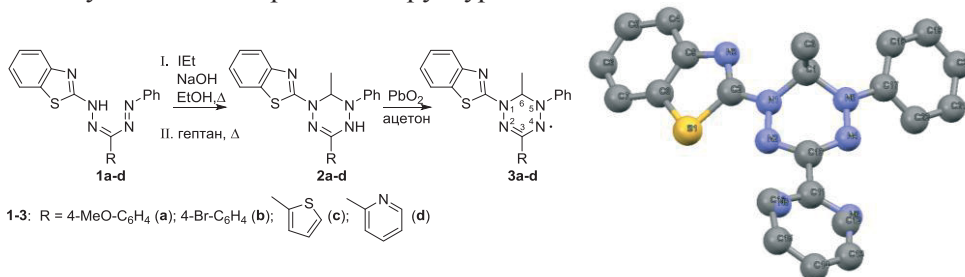
⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

⁽³⁾ Санкт-Петербургский научно-исследовательский институт
эпидемиологии и микробиологии
197101, г. Санкт-Петербург, ул. Мира, д. 14

Стабильные свободные вердазильные радикалы привлекают внимание исследователей благодаря высокой химической стабильности, структурному разнообразию, магнитным свойствам и способности образовывать металлокомплексы с сильным магнитным обменом.

Недавно мы сообщали о новых гетероциклических вердазилах, содержащих бензотиазольный заместитель [1]. В данной работе мы представляем синтез новых 6-метил-5-фенил-1-(бензо[d]тиазол-2-ил)-3-арил/гетарилвердазилов, содержащих разные по электронным и пространственным эффектам заместители в третьем положении вердазильного цикла. Синтез осуществляли алкилированием соответствующих формазанов с последующими циклизацией при кипячении в гептане и окислении избытком оксида свинца.[1] Строение полученных соединений подтверждено спектральными методами анализа, данными элементного анализа. Для 6-метил-5-фенил-1-(бензо[d]тиазол-2-ил)-3-(2-пиридил)вердазила **3d** получены данные рентгеноструктурного анализа.



Установлено, что промежуточные 2-[5-фенил-6-метил-3-арил/гетарил-5,6-дигидро-4Н-[1,2,4,5]тетразин-1-ил]бензотиазолы представляют интерес как вещества, потенциально обладающие противовирусной активностью.

1. Fedorchenko T.G., Lipunova G.N., Shchepochkin A.V., Tsmokalyuk A.N., Slepukhin P.A., Chupakhin O.N. // Mendeleev Commun. 2018. Vol. 28. P. 297.

Работа выполнена в рамках проекта госзадания АААА-А19-119011790130-3.

ТЕТРАЗОЛИЛСОДЕРЖАЩИЕ АЗОЛОПИРИМИДИНЫ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

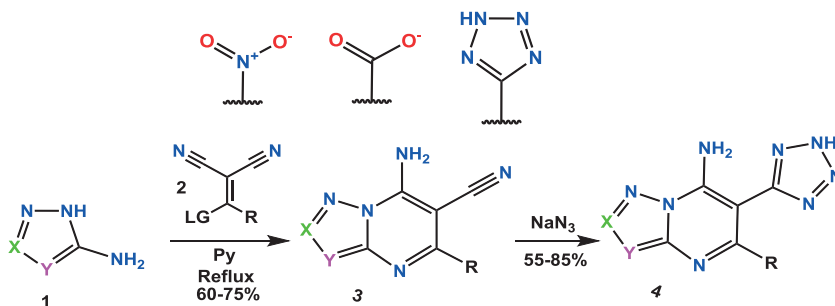
Ураков Г.В., Саватеев К.В., Русинов В.Л.

Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Известно, что нитросодержащие азолоазины проявляют широкий спектр полезной биологической активности [1]. В свою очередь, близким структурным аналогом нитрогруппы является карбоксильный фрагмент, следовательно, он может оказывать схожее влияние на биологическое действие соответствующих карбоксиазолоазинов. С другой стороны, известно, что тетразольный цикл является изостерным карбоксильной группе и имеет ряд преимуществ перед последней с точки зрения медицинской химии.

Так, было показано, что соответствующие тетразольные производные на порядок липофильнее, чем карбоксилсодержащие молекулы [2].



Нами была предложена схема синтеза соответствующих 6-тетразол-5-илазоло[1,5-а]пиримидинов **4**, исходя из коммерчески-доступных аминоазолов **1**. Оптимизирована стадия получения нитрильных производных **3** и показано, что кипячение исходных реагентов **1** и **2** в пиридине приводит к целевым гетероциклам **3** с высокими выходами. Последующая стадия заключалась в циклоприсоединении азиды к нитрильной группе, в результате чего были получены 6-тетразол-5-ил-7-аминотриазоло[1,5-а]пиримидины **4** с хорошими выходами.

1. *Rusinov V.L., Charushin V.N., Chupakhin O.N.* Biologically active azolo-1,2,4-triazines and azolopyrimidines // *Russian Chemical Bulletin*. 2018. Vol. 4. P. 573–599.

2. *Malik M.A., Wani M.Y., Shiekh R.A., Al-Thabaiti S.A.* Tetrazoles as carboxylic acid isosteres: chemistry and biology // *J. of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*. 2013. Vol. 78. P. 15–37.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Государственный контракт № FEUZ-2020-0058 (H687/42Б.223/20).

ПОЛУЧЕНИЕ СОПОЛИМЕРОВ КОЛЛАГЕНА И БУТИЛАКРИЛАТА ПОД ДЕЙСТВИЕМ РАЗНЫХ ИНИЦИАТОРОВ

Уромичева М.А., Семенычева Л.Л.

Национальный исследовательский

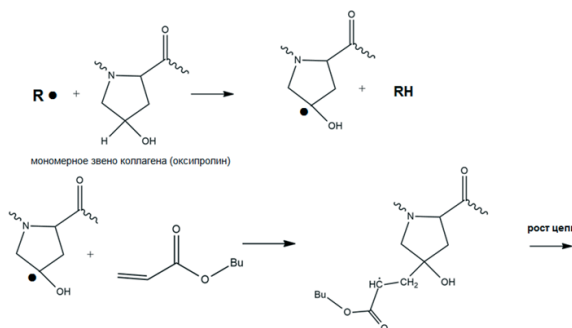
Нижегородский государственный университет

603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23

В настоящее время одной из проблем переработки рыбного сырья является образование большого количества отходов, являющихся потенциальным источником ценных белков, например коллагена, который имеет целый ряд преимуществ по сравнению с аналогом животного происхождения.

Целью данной работы является синтез привитого сополимера рыбного коллагена с бутилакрилатом (БА) в присутствии инициаторов: динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК), иницирующей системы триэтилборан(ТЭБ)-кислород, перовскитоподобного оксида $RbTe^{4+}_{0.5}(Te^{6+}W^{6+}_{0.5})O_6$.

Получение гибридных материалов проводили на основе рыбного коллагена, предварительно выделенного в виде раствора в 3%-ной уксусной кислоте по методике, описанной в патенте РФ №2567171. Синтез осуществляли при 50⁰С в атмосфере аргона при интенсивном перемешивании смеси коллагена с БА с инициатором в течение определенного времени. После окончания перемешивания реакционная смесь расслаивалась. В органической фазе методом ИК-спектроскопии и МАЛДИ идентифицировали гомополимер бутилакрилата. В водной фазе по данным ИК-спектроскопии, ГПХ, гравиметрии, элементного анализа и РЭМ образуется привитой сополимер БА-коллаген по схеме (см. рисунок):



Предположительная схема полимеризации коллагена и бутилакрилата

Установлены грибостойкие и бактерицидные свойства полученных графт-сополимеров, инициированных ДАК и системой ТЭБ-кислород и способность к биоразложению графт-сополимера коллагена и БА, инициированного перовскитоподобным оксидом $RbTe^{4+}_{0.5}(Te^{6+}W^{6+}_{0.5})O_6$. Предположены механизмы протекания сополимеризации в зависимости от инициатора.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» (ННГУ им. Лобачевского).

МЕТОДЫ СИНТЕЗА НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЗОЛОАЗИНОВОГО РЯДА

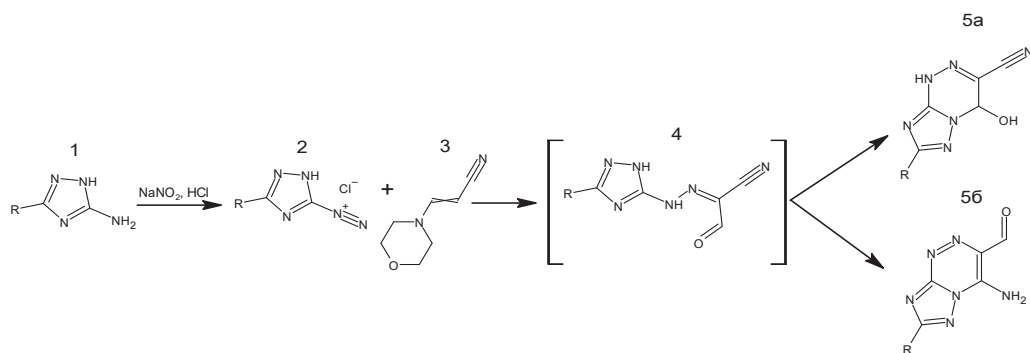
Фесенко Е.А., Дрокин Р.А., Русинов В.Л.

Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Азолазины – группа веществ, обладающих широким спектром биологической активности. Среди азола[1,2,4]триазинов есть вещества с доказанной противовирусной активностью, в частности, в отношении возбудителей ОРВИ, гриппа и клещевого энцефалита. Перспективно исследование производных триазолотриазинов и пиразолотриазинов в качестве веществ с полезной биологической активностью – от противомикробных и противогрибковых препаратов, до антидиабетических и противоопухолевых.

Предложенная ниже методика синтеза основана на аннелировании триазинового цикла к азольному, посредством получения соли азолилдидазония и последующего азосочетания ее с различными синтетическими эквивалентами 2-х углеродных СН-кислот.



Аминотриазол **1** в присутствии соляной кислоты диазотируется нитритом натрия, после чего с полученным хлоридом триазолилдидазония **2** проводят реакцию азосочетания с 1-морфолино-2-цианоэтиленом **3**. Промежуточный продукт замещения – гидразон **4** в течение нескольких часов на воздухе самостоятельно циклизуется в триазолотриазин **5a**. Также возможно выделить и гидразон **4**, и продукт циклизации по положению цианогруппы – **5b**. Соединения, циклизованные по CN-группе, ранее синтезированы не были и представляют теоретический и практический интерес.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № FEUZ-2020-0058 (H687.42Б.223/20).

БИ- И ТРИЦИКЛИЧЕСКИЕ ПИРРОЛИДИНОНЫ НА ОСНОВЕ ЦИКЛИЗАЦИИ ЭТИЛТРИФТОРПИРУВАТА И АЦЕТОНА С ДИАМИНАМИ

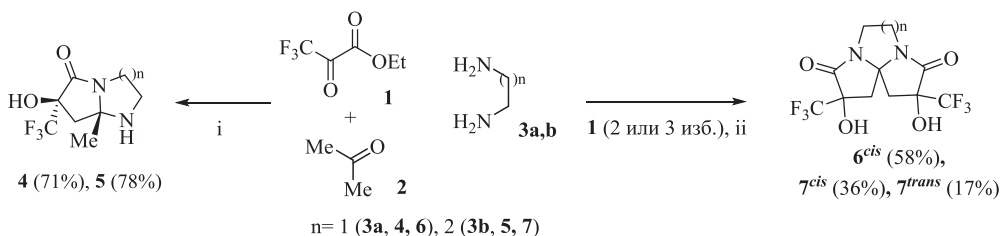
Фефелова О.А.^(1,2), Горяева М.В.⁽²⁾, Бургарт Я.В.⁽²⁾, Салютин В.И.⁽²⁾

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Мультикомпонентные реакции являются эффективным, экономичным и экологичным способом получения новых органических соединений из коммерчески доступных реагентов, в связи с этим развитие таких подходов весьма перспективно.

В докладе обсуждается найденная нами трехкомпонентная циклизация этил трифторпирувата **1**, ацетона **2** и этилендиамина **3a** или 1,3-диаминопропана **3b** в новые производные пирролидинона. Обнаружено, что использование эквимольных количеств реагентов **1-3** в мягких условиях приводит к формированию гексагидро-5*H*-пирроло[1,2-*a*]имидазол-5-она **4** или гексагидропирроло[1,2-*a*]пиримидин-6(2*H*)-она **5** (см. схему). Однако введение избытка пирувата **1** в реакции с ацетоном **2** и диаминами **3a,b** в условиях микроволнового синтеза способствует формированию трициклических продуктов: дипирроло[1,2-*a*:2',1'-*b*]имидазол-3,8-диона **6** и дипирроло[1,2-*a*:2',1'-*b*]пиримидин-3,9-диона **7**. Отметим, что реакция с этилендиамином **3a** проходит диастереоселективно и приводит к одному изомерному продукту **6^{cis}**, тогда как с 1,3-диаминопропаном получают два диастереомера **7^{cis}** и **7^{trans}** с преобладанием *цис*-формы.



В докладе обсуждается оптимизация условий реакции, механизм формирования и особенности строения новых производных пирролидинона **4-7** на основании данных ИК-, ЯМР ¹H-, ¹⁹F-спектроскопии и элементного анализа.

Отдельное внимание уделено рассмотрению биологических свойств полученных продуктов **4-7**.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания АААА-А19-119011790132-7.

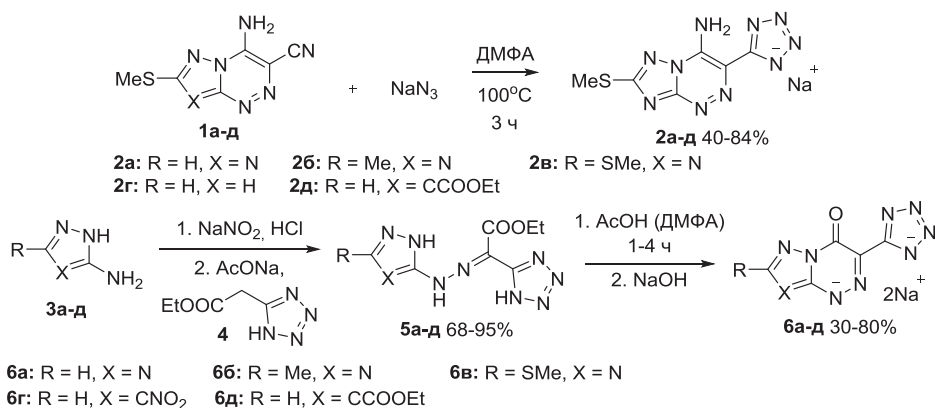
СИНТЕЗ ТЕТРАЗОЛ-5-ИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛО[5,1-С][1,2,4]ТРИАЗИНОВ

Фоос Е.А., Сапожникова И.М., Русинов В.Л.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Азолоазины, благодаря их сходству с природными пуринами и пиримидинами, широко используются в качестве скаффолдов для дизайна новых противовирусных и противоопухолевых соединений. Также перспективным фрагментом для введения в структуру молекулы является тетразольный цикл, производные которого проявляют различную биологическую активность. В медицинской химии тетразол обычно используется в качестве биоизомера карбоксильной группы, так как является метаболически стабильным ко многим биологическим превращениям, которым подвержены карбоновые кислоты. Замена карбоксила на тетразол может повышать липофильность и биодоступность соединений, а также уменьшать побочные эффекты.

Нами было установлено, что азоло[5,1-с][1,2,4]триазины **1а-д** достаточно легко вступают во взаимодействие с азидом натрия без применения катализатора с образованием соединений **2а-д** с хорошими выходами. Модификация нитрильной группы 1,2,4-триазоло[5,1-с][1,2,4]триазин-4-онов протекает значительно труднее, использование катализаторов в данном случае или не дает результата, или значительно усложняет очистку целевых продуктов. Поэтому был реализован другой путь получения тетразольных производных **6а-д**, заключающийся в азосочетании этил-2-(тетразол-5-ил)-ацетата **4** с солями диазония **3а-д** с образованием гидразонов **5а-д**. Установлено, что для циклизации гидразонов **5а-в** достаточно кипячения в уксусной кислоте в течение 1 часа, однако, циклизация гидразонов **5г,д** в тех же условиях не протекает, но идет в более жестких условиях (ДМФА, 150°C, 3 ч).



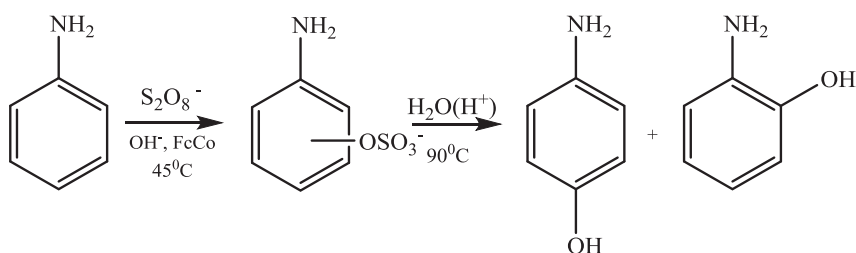
Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № FEUZ-2020-0058 (H687.42Б.223/20).

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АМИНОФЕНОЛОВ*Хазимуллина Ю.З., Гимадиева А.Р.*

Уфимский институт химии УФИЦ РАН

450054, г. Уфа, пр. Октября, д. 71

Для введения гидроксильной функции в ароматические амины используется реакция Бойланда – Симса, заключающаяся в окислении ариламина персульфатом с последующим гидролизом. Известно, что при окислении анилина преимущественно образуется *o*-аминофенол [1]. Нами изучено персульфатное окисление анилина, катализируемое металлофталоцианинами (фталоцианин кобальта):

**Зависимость выхода орто- и пара-продуктов от времени реакции**

Условия реакции	Выход аммонийсульфатанилина – промежуточного вещества, %	Выход <i>o</i> -аминофенола, %	Выход <i>p</i> -аминофенола, %
3 h, 45°	46	38	18
5 h, 45°	48	32	26
10 h, 45°	85	12	58
20 h, 45°	83	11	64

Установлено, что при каталитическом окислении анилина выход и соотношение образующихся *o*- и *p*-аминофенолов варьируется в зависимости от продолжительности реакции. При увеличении времени реакции до 10–20 часов наблюдается преимущественное образование пара-изомера.

1. Behrman E.J. The Elbs & Boyland-Sims oxidations: reactions of peroxydisulfate-an updated literature survey // Mini-Reviews in Organic Chemistry. 2021. Vol. 18. P. 621–625. DOI:10.2174/1570193X179992008131153655.

**ПРИМЕНЕНИЕ АНИОНИТОВ
В КАЧЕСТВЕ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗАТОРА
В РЕАКЦИИ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ ФОСФАТИДИЛХОЛИНА
ПРИ ПОЛУЧЕНИИ α -ГЛИЦЕРИЛФОСФОРИЛХОЛИНА**

Харламов В.А., Дементьев К.В.

Курский государственный университет
305000, г. Курск, ул. Радищева, д. 33

Переэтерификация триглицеридов – актуальная задача для современных исследователей, так как это основной процесс для получения биодизеля – биоразлагаемого топлива, получаемого из возобновляемого растительного сырья, обладающего низкой токсичностью и минимизирующего выбросы углекислого газа в атмосферу, а также выделение биологически активных соединений из растительного сырья, таких как α -глицерилфосфорилхолин (α -GPC) – вещества, способного уменьшать когнитивные нарушения при дегенеративных и сосудистых поражениях головного мозга.

Одним из перспективных способов получения биодизеля и α -глицерилфосфорилхолина является переэтерификация с использованием межфазного катализатора – анионообменной смолы. Преимущество использования межфазных катализаторов по отношению к жидким реагентам (метилат натрия, алифатические амины) заключается в исключении возможности загрязнения целевого продукта катализатором или его производными.

С целью обеспечения экономической безопасности разрабатываемой технологии было принято решение в качестве межфазного катализатора использовать отечественную анионообменную смолу АВ-17-8. Смолу предварительно переводили в OH^- -форму и уравнивали спиртом.

Спиртовой раствор фосфатидилхолина (РС) был получен экстракцией из соевого лецитина ГОСТ 32052-2013.

Реакцию переэтерификации проводили при перемешивании спиртового раствора со смолой (900 об./мин.) в течение 6 ч при температуре 25 °С и при температуре 40 °С. Контроль конверсии РС в α -GPC вели методом ВЭЖХ.

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что отечественная анионообменная смола АВ-17-8 может быть использована в качестве межфазного катализатора для проведения реакции переэтерификации РС в α -GPC, установлено, что при температуре 40 °С реакция протекает исчерпывающе.

**ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ N-АЦИЛИРОВАНИЯ
ПРОЛИНА В БИНАРНЫХ СРЕДАХ***Цивинская М.Н., Дорофеева Ю.С.*Ивановский государственный университет
153025, г. Иваново, ул. Ермака, д. 39

Интерес к изучению реакции N-ацилирования α -аминокислот связан с их уникальной биологической ролью и широким применением в различных отраслях деятельности человека. Проведенные ранее исследования кинетических закономерностей реакции N-ацилирования глицина, DL- α -аланина, DL-валина замещенными фенилбензоатами показали, что использование бинарных сред (вода – 2-пропанол, вода – этанол, вода – диоксан, вода – ацетонитрил) существенно увеличивает значение константы скорости реакции изученных систем.

В данной работе изучено влияние состава среды вода – этанол на кинетику N-ацилирования L-пролина замещенными фенилбензоатами при 298, 308, 318 К. Эксперимент проводился спектрофотометрическим методом. Установлено, что по мере увеличения содержания воды в бинарном растворителе константа скорости реакции растет, что объясняется образованием сольваток комплексов анионной формы α -аминокислоты (более реакционноспособной формы по сравнению с нейтральной – в условиях эксперимента) с молекулами воды. Кроме того, молекулы органического растворителя также способны образовывать сольваток комплексы реагент – растворитель посредством водородных связей. Конкурентный характер сольватации реагентов молекулами смешанного водно-органического растворителя приводит к сложной зависимости логарифма константы скорости реакции от мольной доли воды в бинарном растворителе. По температурной зависимости рассчитаны энергетические параметры реакции и сопоставлены с ранее изученными системами в аналогичных условиях.

Результаты работы представляют интерес для продолжения развития теории реакционной способности, для решения проблемы влияния среды на скорости реакции.

ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ И ФОТОСТАБИЛЬНОСТЬ 1*H*-ТИЕНО[3,4-*d*]1,2,3-ТРИАЗОЛИЙ-ОЛАТОВ

Чернышева Н.В., Елтышев А.К., Бельская Н.П.

Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Низкомолекулярные флуорофоры широко применяются в биологии для визуализации клеток, в флуоресцентных датчиках, оптоэлектронных устройствах, при конструировании органических светодиодов [1].

Ранее был осуществлен синтез серии новых бициклических мезоионных тиенотриазолатов, изучены их фотофизические свойства и установлены закономерности влияния структуры на характеристики поглощения и эмиссии [2]. В продолжении этих исследований мы осуществили дизайн и синтез новых бигетероциклических производных **4**, обладающих интенсивной красно-оранжевой флуоресценцией, и изучили их фотостабильность.

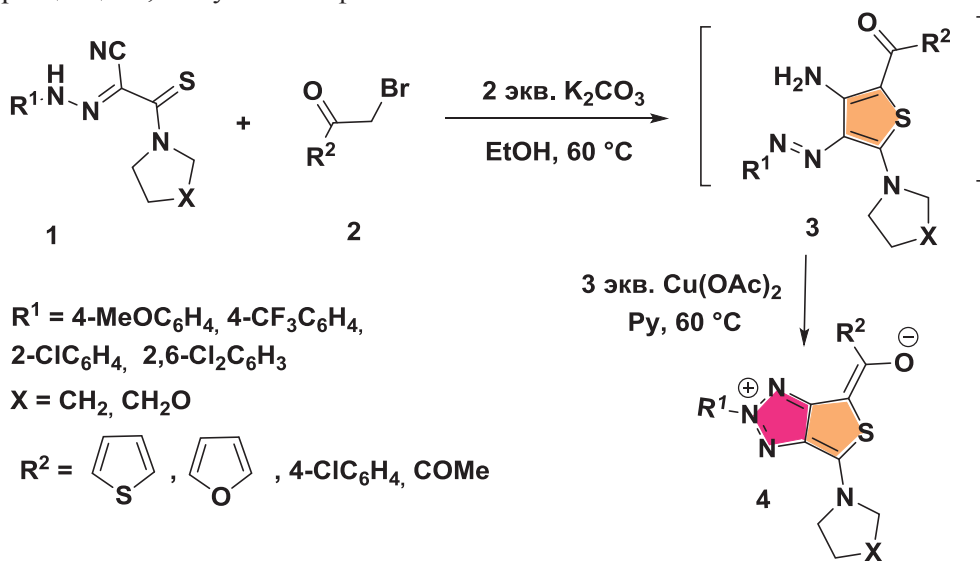


Схема синтеза

Структуры соединений подтверждены комплексом спектральных данных (ЯМР ^1H -, ^{13}C -, масс-, ИК-), изучены их оптические свойства.

1. Cinar M.E., Ozturk T. // Chem. Rev. 2015. Vol. 115. P. 3036–3140.

2. Eltyshv A.K., Chernysheva N.V., Minin A.S., Pozdina V.A., Slepukhin P.A., Benassi E., Belskaya N.P. // Dyes Pigm. 2022. Vol. 199. P. 109777.

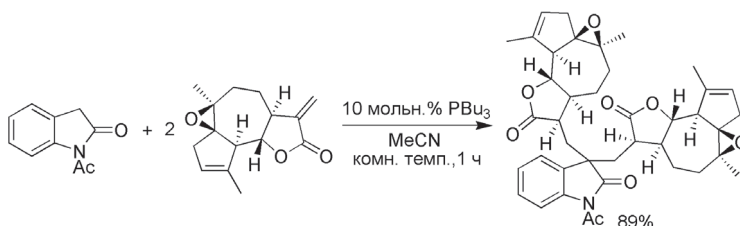
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 20-13-00089.

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ОКСИНДОЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРИБУТИЛФОСФИНА В КАЧЕСТВЕ ОРГАНОКАТАЛИЗАТОРА

Шабанов А.А., Салин А.В.

Казанский федеральный университет
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

Производные оксиндола широко распространены в природе и обладают разнообразной биологической активностью. Особый интерес представляют конформационно жесткие 3,3-дизамещенные производные, имеющие четвертичный атом углерода, который присутствует в составе обширной группы оксиндолных алкалоидов. Разработка эффективных методов синтеза таких соединений является непростой и актуальной задачей. Ранее в нашей группе была обнаружена повышенная реакционная способность α -метиленлактонов в реакциях с третичными фосфинами за счет эффекта анхимерного содействия, обусловленного фиксированной *s-cis*-геометрией данных алкенов, что позволило в мягких условиях проводить функционализацию α -метиленлактонов в условиях органокатализа третичными фосфинами. В настоящей работе данный эффект был использован для синтеза новых производных оксиндола на основе α -метилен- γ -бутиролактона, α -метилен- δ -валеролактона, а также сесквитерпенового лактона арглабина, выделяемого из *Artemisia glabella* (полыни гладкой). Реакции α -метилен- γ -бутиролактона и арглабина с *N*-ацетилксиндолом в присутствии PBU_3 дают исключительно продукты двойного присоединения по Михаэлю. Реакция с арглабином протекает стереоселективно без эпимеризации возникающих в реакции стереоцентров, которым по аналогии с другими ранее синтезированными производными данного лактона была приписана *S*-конфигурация.



Мезо- и диастереомерные формы, полученные из α -метилен- γ -бутиролактона, были разделены при помощи колоночной хроматографии и идентифицированы по отдельности. α -Метилен- δ -валеролактон отличается меньшей реакционной способностью в фосфин-катализируемых реакциях, и при взаимодействии с *N*-ацетилксиндолом наблюдалось образование смеси продуктов моно- и бисприсоединения, которые были разделены с помощью колоночной хроматографии. Строение синтезированных соединений доказано методами одно- и двумерной спектроскопии ЯМР, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения, а также рентгеноструктурного анализа.

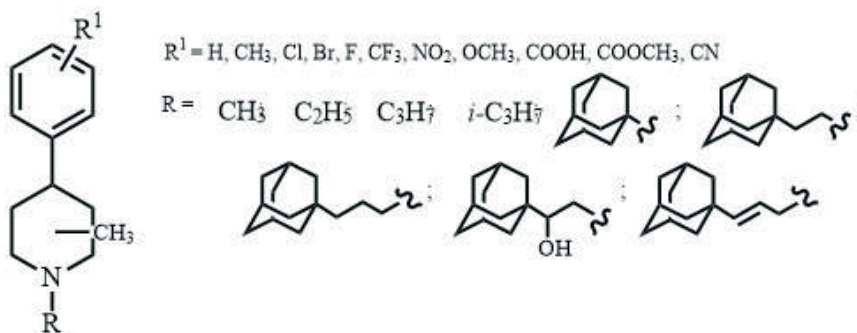
ДИЗАЙН БИБЛИОТЕКИ ВИРТУАЛЬНЫХ СТРУКТУР, ОБЛАДАЮЩИХ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ПРОТИВОТУБЕРКУЛЕЗНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Шадрикова В.А., Михеева М.М., Ширяев В.А., Климочкин Ю.Н.

Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

Туберкулез – хроническая инфекция, вызываемая бактериями *Mycobacterium tuberculosis complex*. Туберкулез является одной из 10 ведущих причин смерти в мире. За последние 20 лет были обнаружены структуры, ингибирующие ключевой фермент метаболизма микобактерий MmpL3. Обязательными структурными элементами соединений-лидеров оказываются пиперидиновый, полициклический, например, адамантановый, арильный и этилендиаминовый фрагменты. Было установлено, что фермент MmpL3 (отвечает за трансмембранный транспорт одного из основных липидных компонентов микобактериальных клеток – мономиколата трегалозы, и что антитуберкулезная активность ряда соединений ассоциирована именно с ингибированием этого фермента.

В качестве основы для составления библиотеки виртуальных структур нами выбран пиперидиновый остов, содержащий метильные группы, углеводородный фрагмент R при атоме азота и ароматическую систему R¹ с электроноакцепторными и электронодонорными заместителями. В результате была составлена виртуальная библиотека, содержащая 684 структуры.



Структуры замещенных пиперидинов были оптимизированы при помощи молекулярной механики в силовом поле MMFF94 с использованием программного пакета Avogadro 1.2.0. Полученная библиотека соединений была использована для проведения молекулярного докинга с использованием программного обеспечения Smina. Для визуализации взаимодействия белок-лиганд использовалась программа Discovery Studio. Для сравнения прочности связывания веществ с белком использовалось оценочное значение аффинности соединения SQ109. В результате было отобрано 40 структур-лидеров, являющихся перспективными с точки зрения синтеза и исследования противотуберкулезной активности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 20-53-04035).

ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ ТРИАРИЛСУРЬМЫ С ДИГИДРОКСИБЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ

Шарутин В.В., Шарутина О.К., Белов В.В.

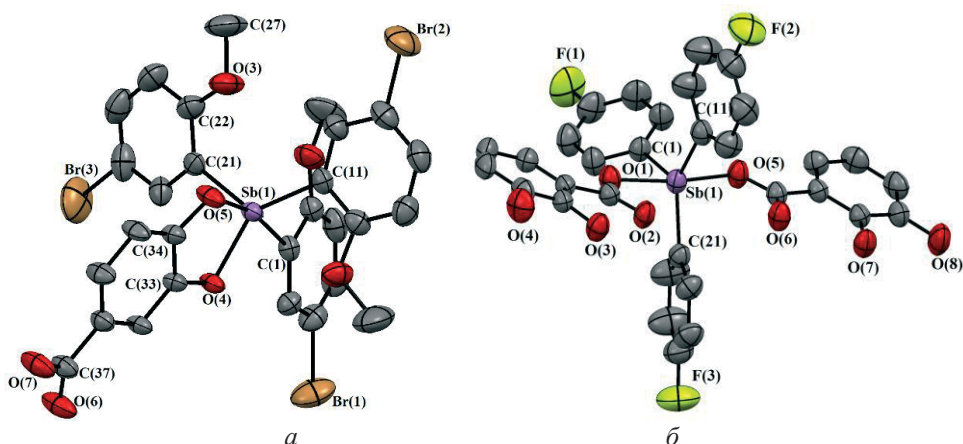
Южно-Уральский государственный университет

454080, г. Челябинск, пр. Ленина, д. 76

В настоящей работе исследовано взаимодействие *трис*(4-фторфенил)-, *трис*(3-фторфенил)-, *трис*(5-бром-2-метоксифенил)- и *трис*(2-метоксифенил)сурьмы с дигидроксибензойными кислотами в присутствии *трет*-бутилгидропероксида (мольн. соотношение 1:2:1) в диэтиловом эфире.

Установлено, что 2,3- и 3,4-дигидроксибензойные кислоты реагируют с *трис*(3-фторфенил)-, *трис*(2-метоксифенил)- и *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмой как 1,2-дигидроксибензолы с образованием продуктов, содержащих пятичленные металлоциклы со свободными карбоксильными группами в бензольном кольце кислотного остатка (например, рисунок, а). По данным РСА, в молекулах карбоксипирокатехolato-O,O'-триарилсурьмы атомы сурьмы имеют координацию сильно искаженной тригональной бипирамиды с большим вкладом квадратной пирамиды. Длины связей Sb–O в металлоциклах близки к сумме ковалентных радиусов атомов сурьмы и кислорода (2,05 Å).

В аналогичной реакции *трис*(4-фторфенил)сурьмы с 2,3-дигидроксибензойной кислотой образуется *бис*(2,3-дигидроксибензоат) *трис*(4-фторфенил)сурьмы (рисунок, б), в молекуле которого атом сурьмы характеризуется тригонально-бипирамидальной координацией, искажение которой проявляется, главным образом, в отклонении экваториальных углов (111.19(14)°, 113.85(14)°, 134.95(12)°) от теоретического значения 120°.



Строение 4-карбоксипирокатехolato-O,O'-*трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы (а); строение *бис*(2,3-дигидроксибензоата) *трис*(4-фторфенил)сурьмы (б)

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА СТАРТОВЫХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ*Шеховцова Ю.С.^(1,2), Ролдугина В.А.⁽²⁾, Ермолаева Т.Н.⁽¹⁾*⁽¹⁾ Липецкий государственный технический университет

398055, г. Липецк, ул. Московская, д. 30

⁽²⁾ ПАО "Новолипецкий металлургический комбинат"

398040, г. Липецк, пл. Металлургов, д. 2

Стартовые смеси применяются в металлургии для теплоизоляции сталеразливочного и промежуточного ковшей, изложниц, заполнения выпускного канала сталеразливочного ковша. Методики многоэлементного анализа стартовых смесей в настоящее время отсутствуют.

Разработана методика рентгенофлуоресцентного анализа стартовых смесей ССТ-Х, ССТ-2, Vorstart, Interfull CR 33С, Start-RMK-SSC, Theramer Fill 135, наиболее часто используемых на металлургическом производстве. Изучены условия пробоподготовки стартовых смесей методами прессования пробы на подложке из борной кислоты (гидравлический пресс Herzog НТР 40, Германия) и сплавления (печь Katanax X-300 X-FLUXER, Канада). Определены условия сплавления литых дисков: рассчитано оптимальное соотношение флюса, образца и окислителя. Показано, что полное сплавление происходит при 700-1050 °С в течении 40 мин с повторением программы после переворота диска. Сравнение результатов пробоподготовки показало преимущество метода сплавления.

Определение нормируемых компонентов (SiO_2 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и MgO) в стартовых смесях осуществляли с применением рентгенофлуоресцентного волнодисперсионного спектрометра ZSX Primus II и ZSX Primus IV (Rigaku, Япония). Вследствие отсутствия стандартных образцов стартовых смесей для градуировки спектрометра и проверки правильности определения нормируемых компонентов использовали ГСО руды железной, шлака сталеплавильного и руды хромовой, имеющих близкий химический состав. Установлено, что вследствие значительного влияния матричных эффектов градуировочные зависимости для определения отдельных элементов индивидуальны для различных марок стартовых смесей. Диапазон линейности градуировочных зависимостей 5,00–50,0 % – для SiO_2 ; 0,100 до 50,0 % – для Cr_2O_3 ; 0,50 до 20,0 % – для Al_2O_3 ; 5,00 до 50,0 % – Fe_2O_3 ; 0,50 до 50,0 % – для MgO . Значения коэффициентов корреляции градуировочных функций для определяемых компонентов свидетельствуют о линейном характере зависимости в представленном диапазоне концентраций. Проверку правильности определения нормируемых компонентов в стартовых смесях по разработанной методике проводилась с применением ГСО и путем сравнения с результатами, полученными альтернативными методами анализа. Показано отсутствие систематической погрешности между концентрациями компонентов, установленными по разработанной и стандартной методикам, а также с аттестованными значениями в ГСО по критерию Стьюдента.

ОЦЕНКА РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТИ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ НИТРИЛОКСИДОВ К АЛКЕНАМ МЕТОДАМИ DFT

Шилова А.Н.^(1,2), Кондрашов Е.В.⁽¹⁾

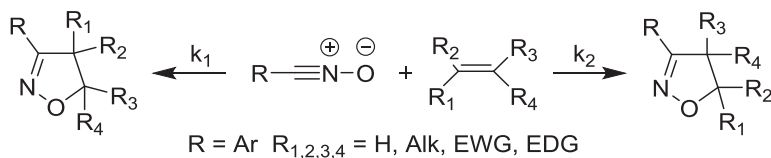
⁽¹⁾ Иркутский институт химии СО РАН

664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1

⁽²⁾ Иркутский государственный университет

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

Циклоприсоединение нитрилоксидов к алкенам является одним из наиболее распространенных и удобных способов получения изоксазолинов и изоксазолов. Реакция с терминальными алкенами всегда региоселективна, независимо от электронной природы заместителя при двойной связи. Однако, в случае интернальных алкенов регионаправленность циклоприсоединения не очевидна и будет определяться результирующим влиянием стерических и электронных эффектов. *A priori* нельзя утверждать какой из факторов окажется преобладающим.



Можно ли применить вычисленные квантово-химически барьеры переходных состояний для предсказания региоселективности реакции и определения ожидаемого соотношения изомеров? В настоящей работе для ряда систем мы сравнили экспериментальное χ_{exp} и расчетное χ_{calc} (DFT, Gaussian 09) мольное соотношение изомеров, используя формулу:

$\chi_{\text{calc}} = \frac{k_1}{k_2} = e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$	ΔG^\ddagger , ккал/моль	χ_{calc}	χ_{exp}
χ_{calc} -мольное соотношение изомеров k_1, k_2 – константы скорости конкурирующих реакции ΔG^\ddagger – разница энергий Гиббса переходных состояний	0.46	68:32	60:40
	0.75	78:22	66:34
	3.74	99.8:0.2	99:1
	3.90	99.9:0.1	Минорный изомер не обнаружен
	7.81	100:0	

Как видно из таблицы, при $\Delta G^\ddagger < 1$ ккал/моль – селективность низкая (мольная доля минорного изомера 0.2-0.3), тогда как при $\Delta G^\ddagger > 3$ ккал/моль – реакция региоспецифична. Из набора протестированных DFT методов B3LYP/6-31+G* оказался достаточным для хорошего воспроизведения экспериментальных результатов, являясь при этом малозатратным.

СИНТЕЗ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ α -ГИДРОКСИФОСФОНАТОВ

Шнигурев Р.Б.^(1,2)

⁽¹⁾ Иркутский государственный университет

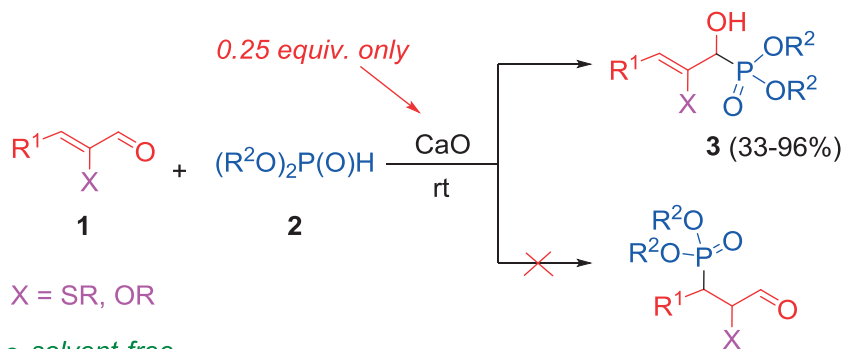
664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, д. 1

⁽²⁾ Иркутский институт химии СО РАН

664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1

α -Гидроксифосфонаты – важный класс фосфорорганических соединений, вызывающий большой интерес у исследователей в области органической и медицинской химии. Так, производные α -гидроксифосфонатов хорошо известны как ингибиторы ферментов, антиоксиданты, антибиотики и анти-ВИЧ агенты. Они также проявляют антибактериальные, противовирусные, противораковые и фунгицидные свойства. Кроме того, α -гидроксифосфонаты являются ценными прекурсорами различных производных фосфоновой кислоты. Неудивительно, что поиск новых методов синтеза полифункциональных α -гидроксифосфонатов до сих пор очень востребована.

Нами разработан экологичный метод синтеза α -гидроксифосфонатов **3** из α -халькогененалей **1** и диалкилфосфитов **2**. Реакция протекает при комнатной температуре без растворителя в присутствии 25 мол.% CaO. Процесс характеризуется высокой хемоселективностью: образуется исключительно продукт 1,2-присоединения. Выходы целевых α -гидроксифосфонатов близки к количественным, но зависят от алкильного заместителя в диалкилфосфите **2**. С диалкилфосфитами, содержащими объемный алкоксильный заместитель, выходы продуктов реакции снижаются.



- solvent-free
- eco-friendly catalyst
- mild conditions
- excellent chemoselectivity
- high yield
- available starting materials

Структура полученных соединений надежно подтверждена методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и данными элементного анализа.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫХ ДИКЕТОНОВ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

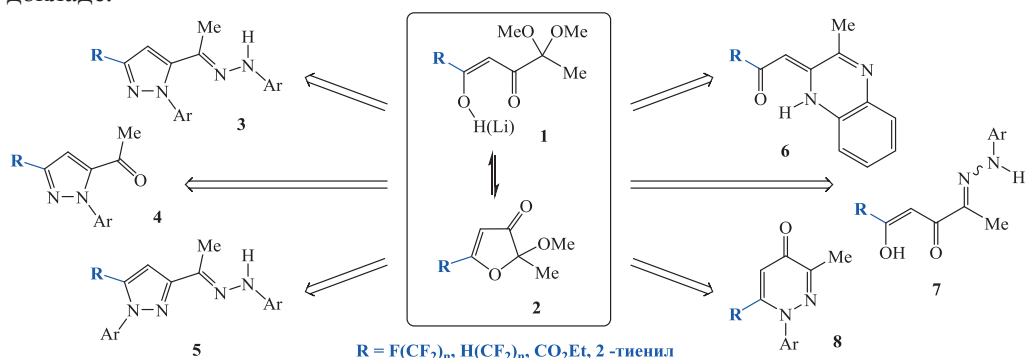
Эдилова Ю.О.^(1,2), Кудрякова Ю.С.⁽²⁾, Бургарт Я.В.⁽²⁾,
Салоутин В.И.⁽²⁾, Бажин Д.Н.⁽²⁾

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Многообразие подходов к дизайну биологически активных соединений включает стадию построения гетероциклического ядра, что может быть осуществлено с применением таких поликарбонильных систем, как β-дикетоны и их функционализированные аналоги. Вместе с тем модификация β-дикетонного остова фторсодержащими фрагментами открывает возможность к получению гетероциклических систем с уникальным набором свойств.

С этой целью в качестве удобных конструкционных блоков нами предложены фторалкилированные ацеталь-замещенные β-дикетоны **1**, существующие также в форме фуран-3(2H)-онов **2**, и их нефторированные производные (см. рисунок). Подход к данным объектам заключается в вовлечении в конденсацию Кляйзена 3,3-диметоксибутан-2-она и фторсодержащих сложных эфиров или диэтилоксалата, а также 2-ацетилтиофена и моноацеталя этил пирувата. Синтетические возможности рассматриваемых аналогов 1,2,4-трикетонов продемонстрированы в ходе взаимодействия с бинуклеофилами, способными атаковать три неэквивалентных электрофильных центра **1,2**. При этом путь реакции определяется природой растворителя, что приводит к различным азгетероциклическим **3-6,8** и ациклическим **7** системам (см. рисунок). Подробные особенности гетероциклизации представлены в докладе.



Продукты конденсации **1-3** с бинуклеофилами

Работа выполнена в рамках комплексной программы УрО РАН (гос. рег. АААА-А19-119012290117-6).

БИГЕТЕРОАРИЛЬНЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ БОРСОДЕРЖАЩИЕ КОМПЛЕКСЫ

Ялунина В.А.⁽¹⁾, Немытов А.И.⁽¹⁾, Чупахин О.Н.^(1,2), Утепова И.А.^(1,2)

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Тетракоординированные *N,O*-хелатные борорганические комплексы демонстрируют перспективные фотофизические свойства, которые позволяют применять их в качестве органических флуорофоров. Координационное насыщение бора обеспечивает повышенную химическую стабильность и структурную жесткость соединений, что часто сопровождается высокими квантовыми выходами флуоресценции.

Нами был получен ряд новых тетракоординированных борных комплексов **2a-d**, **4a-h** на основе синтезированных ранее бигетероарильных *N,O*-лигандов (см. схемы 1 и 2). Полученные комплексы демонстрируют интенсивную флуоресценцию в растворе и в твердом состоянии.

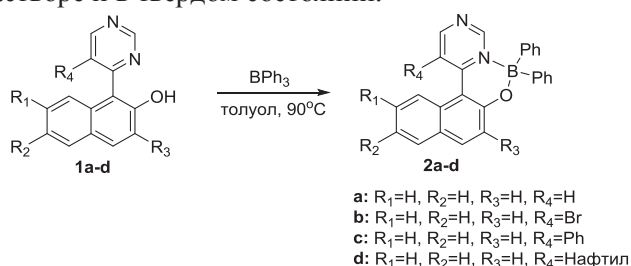


Схема 1. Синтез *N,B,O*-комплексов, содержащих пиримидин

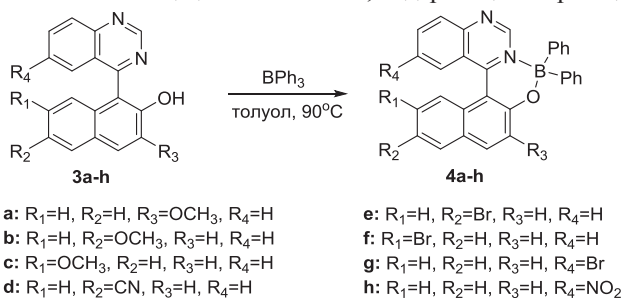


Схема 2. Синтез *N,B,O*-комплексов, содержащих хиназолин

Для *N,B,O* – комплексов получены электронные абсорбционные и эмиссионные спектры, структура подтверждена ЯМР-, РСА-, ИК-спектроскопией и масс-спектрометрией.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Свердловской области в рамках научного проекта № 20-43-660054.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Abdullayeva F.A.*, 288
Abu El-Soad A.M., 287
Ahamuefule C.C., 135
Bakhtiyarly I.B., 178
Cavallaro G., 287
Efendi A.J., 288
Galhoum A.A., 287
Guliyev F.A., 288
Ivanova N.K., 55
Kovaleva E.G., 287
Lazzara G., 287
Locke R., 160
Mammadov S.I., 288
Mammadov V.S., 178
Mansurova K.A., 288
Mukhtarova Z.M., 178
Musayeva K.Sh., 288
Okechukwu Q.N., 135
Pestov A.V., 287
Rustamova J.T., 288
Schleid Th., 160
Sergeyev V.G., 55
Soliman T.S., 33
Vshivkov S.A., 33
Yaremchenko A., 162
Zakharchuk K., 162
Абакумова Е.В., 207
Абашев Р.М., 143
Абдуллаева Л.А., 17
Абдуллаева Ф.А., 323
Абдуллаева Ш.С., 141
Абдурахманов М.Г., 18, 27
Абилова У.М., 289
Абсалямов Д.З., 290
Агарков А.С., 310, 375
Агафонова И.А., 291
Агафонова Н.А., 345, 364
Агеева Т.А., 42
Адамова Л.В., 21, 29, 36
Азаренкова А.И., 133
Азев Ю.А., 292
Айрбабамянц Ю.А., 142
Акамова Е.В., 19
Акелин П.А., 293
Акопян М.Т., 225
Аксенова Т.В., 146, 173, 180
Акулов Д.А., 143
Алентьев Д.А., 316
Алиева Н.А., 323
Алифханова Л.М., 75, 97
Альхамова А.Д., 144
Алябышева И.В., 257
Амдур А.М., 229
Амелина Н.С., 243
Амшеев Д.Ю., 208, 218
Андреев Р.Д., 244
Андреева В.В., 328
Андреева В.Д., 170
Андреева М.А., 145
Андрейков Е.И., 338
Андропова А.И., 20
Анимица И.Е., 207, 209, 221, 223,
244, 249, 251, 255, 265, 280
Анохина И.А., 209
Антипин И.С., 310, 375
Антонов Г.А., 47, 48
Антонов С.В., 53, 54
Антонова М.М., 340
Антропова А.Н., 146
Ануфриева В.П., 294
Артёмкина С.Б., 171
Артёмьев Г.А., 373
Архипцев И.С., 295
Аскерова Т.Н., 17
Ахмедова Г.Н., 17
Бабенко И.А., 297

- Бажал В.В.*, 90, 245
Бажин Д.Н., 400
Базилин А.В., 132
Базуева М.В., 147, 153
Бакулев В.А., 11, 369
Балкина Ю.А., 21
Банников В.В., 148
Барабанов М.А., 351
Баранова А.С., 126
Баратов С.А., 210, 277
Барков А.Ю., 293, 296, 304, 337, 348, 368, 371
Барковский С.В., 296
Басалаев И.Д., 149
Бастрон И.А., 150, 167
Батманова Т.В., 211
Бахманова Ф.Н., 127, 130
Бахтиярлы И.Б., 141
Безбородов В.А., 297
Безбородова П.А., 298
Беззаботнова А.Н., 151
Безкревная О.С., 216
Безруков Н.П., 53, 54
Белая Е.А., 176
Белов В.В., 396
Белова К.Г., 221, 255, 266
Бельская Н.П., 291, 302, 312, 329, 332, 339, 393
Бельцева А.В., 152
Беляева Е.А., 246
Беляева М.В., 147, 153
Белятова В.А., 247
Бервицкая О.С., 216
Бердников Р.А., 22, 212
Бердюгин С.Н., 163
Бермешев М.В., 316
Бермешева Е.В., 316
Берснева Е.В., 299
Бехбудова С.К., 323
Бизина Е.В., 116
Бирюков А.И., 211, 243
Бирюкова Е.Г., 300, 301
Бобова А.И., 51
Бобро М.С., 216
Бондаренко И.А., 341
Борисова Е.С., 154
Боровикова Ю.А., 155
Бороздин И.А., 22
Боталов А.А., 302
Бочарникова М.Ю., 232
Бочаров Ф.Р., 132
Бояршинова А.А., 248
Брюзгина А.В., 157, 170, 189
Бубнова П.О., 281
Буев Е.М., 390
Бузина А.Ф., 209
Булатова М.А., 303
Бургарт Я.В., 298, 343, 344, 345, 353, 361, 364, 378, 387, 400
Бурмистров В.А., 246
Бурмицкий А.А., 241
Бухаринова М.А., 128
Бучина П.В., 75, 97
Бушкова О.В., 14
Бушуев А.Н., 35
Буянова Е.С., 169, 179, 182, 199
Быкова Л.С., 304
Валетова Н.Б., 46
Ваниев М.А., 41
Ванина А.С., 305
Ваньшина П.А., 156
Васенева В.А., 137
Васильева Е.Е., 96
Васильева О.С., 334
Васильюк К.С., 76
Вахрушев А.В., 306
Введенский А.В., 276
Вдовин Г.К., 227
Вепрева А.И., 213, 215
Вербицкий Е.В., 325

- Веретенникова Е.А.*, 307
Веринкина Е.М., 249
Вигоров А.Ю., 12
Визнер А.С., 157
Викулова Е.С., 158, 250
Вильмс А.И., 297
Висурханова Я.А., 236
Вихирева А.Д., 23
Власов И.А., 373
Власова М.А., 159
Вовкотруб Э.Г., 327
Воинков Е.К., 299
Волкова Н.Е., 144, 147, 150, 153,
159, 167, 193, 196, 200, 203
Волкова П.А., 308
Волобуева А.С., 383
Володин А.А., 309
Волокитина Е.А., 262
Воротников В.А., 216, 224
Вшивков С.А., 20, 26, 28, 32, 38,
52, 63, 67
Вылков А.И., 226
Габитова Э.Р., 310
Габов И.С., 311
Гаврилова Д.А., 75, 97
Гаврилова Л.Я., 144, 153, 200
Гагарин А.А., 312, 329
Гагарин И.Д., 145, 284
Гаджиева С.Р., 127
Газизуллина Е.Р., 98, 104, 118
Газизянова А.Р., 278
Гайнеев А.М., 313
Галеева А.И., 24
Галимов Д.И., 76
Галицкая О.А., 99
Галишева А.О., 207, 251, 253,
266, 280
Галкина И.В., 313
Галяметдинов Ю.Г., 24
Галяс А.Г., 28, 52, 63
Гаркушин И.К., 175
Гасанова В.А., 141
Гаспарян М.Н., 123
Гасымов М.М., 25
Гафурова А.А., 22
Гевел Т.А., 252
Герасимова Е.Л., 98, 104, 118
Герасимова М.С., 125
Гибадуллина Ю.У., 100
Гилев А.Р., 183, 191
Гимадиева А.Р., 389
Глухарева Т.В., 294, 308, 319
Гнатовский Г.Р., 314
Голдобин Е.Э., 232
Голованов А.А., 372
Головачев И.Б., 193, 203
Головин И.А., 264
Гомзяк В.И., 34
Горбунова Т.И., 103, 367
Городилова А.И., 101
Горяева М.В., 343, 344, 378, 387
Гофман И.В., 47, 48
Графкова А.С., 26
Грибанова Я.А., 315
Григорьев М.В., 160
Григорьева А.О., 23, 39
Грицкова И.А., 34
Гришин И.Д., 326
Гробовой И.С., 161
Груздев Д.А., 306, 379
Губайдуллин А.Т., 375
Гуляев С.А., 250
Гусева А.Ф., 247, 248, 271
Гусева Е.М., 162
Гусева М.А., 316
Гусейнов Э.Р., 323
Гырдасова О.И., 143
Гюлахмедов Р.Р., 18, 27
Давлетбаев К., 253
Давлетишин Р.Р., 313, 317

- Давлетишина Н.В., 313, 317
Даринцева А.Б., 273
Дворянкин Д.Ю., 102
Девятова М.И., 136
Деева Ю.А., 90, 245
Дементьев К.В., 391
Демин А.М., 306, 380
Демина М.А., 233
Денисова Т.П., 124
Дерингер С.А., 318
Джуманиязов Т.Х., 329
Дмитриев Д.Н., 131
Дмитриев Д.С., 234
Дмитриенко Д.Д., 254
Добринская М.Н., 303
Долгова Д.Р., 317
Долуда В.Ю., 356
Доровских С.И., 235
Дорофеева Ю.С., 392
Дорошева И.Б., 214
Дрокин Р.А., 363, 386
Дрябина С.С., 41
Дубовик А.И., 325
Дубовцев Д.Ю., 213, 215
Дягилева П.Д., 103
Евсеев Г.С., 158
Евчик В.С., 319
Егорова А.В., 221, 255
Егорова Д.О., 103
Егорова Е.М., 175
Елохов А.М., 112
Елтышев А.К., 291, 393
Ёлишина Л.А., 327
Елькин О.В., 35
Елькина Н.А., 298, 361
Ельцов О.С., 292
Ельчищева Ю.Б., 80, 86, 89
Еняшин А.Н., 13
Еремеев Н.Ф., 165
Еремеева А.А., 163
Еретнова Е.В., 28
Ермакова Е.А., 317
Ермолаев И.М., 25
Ермолаева К.О., 320
Ермолаева Т.Н., 116, 125, 397
Ермолин Д.В., 321
Ефанов С.А., 321
Ефременко Ю.А., 77
Ефремов А.Н., 322
Жабирова З.Д., 301
Жарков Г.П., 91, 92, 105, 109
Жилина Е.Ф., 325
Жорина Л.А., 71
Жук С.И., 252
Завиралова В.Д., 251
Зайдуллина Р.А., 107, 137
Зайков Ю.П., 228, 230, 252, 259
Зайцев С.Д., 23, 39
Закирова А.А., 303
Закирьянов П.О., 164, 202
Замятин О.А., 270
Зарубаев В.В., 383
Захаров М.Д., 196
Звонарева И.А., 225
Зейналов Э.Б., 323
Землякова Е.О., 324
Земцова М.Н., 336
Зен Еддин М., 325
Зими́на А.М., 326
Зими́на М.В., 24
Зимницкий Н.С., 293, 296, 348, 368
Злотский С.С., 372
Зорин И.М., 58, 66
Зубков В.Г., 13, 263
Зуев А.Ю., 164, 202
Зырянова Е.Ю., 327
Иванов А.В., 94, 216
Иванов Д.А., 78
Иванов Е.А., 259

- Иванов И.Л.*, 159, 164, 202
Иванова А.В., 98, 104, 111, 118, 121
Иванова А.С., 165
Иванова Е.С., 328
Иванова Н.А., 381
Ивкова Г.А., 309, 320
Ивойлова А.В., 111, 121
Ившин К.А., 313
Игдисанова Д.И., 104
Игольников А.А., 56
Ильин А.Н., 212
Ильина Е.А., 256
Ильинова К.О., 31, 57
Илькин В.Г., 369
Илькина А.А., 273
Иорданский А.Л., 71
Исаев О.Ю., 212
Исидоров В.А., 85
Исламов Д.Р., 375
Ичетовкин З.Н., 217
Ишиметова Р.И., 342
Кабакова А.В., 329
Кадников М.В., 58
Кадырова Н.И., 245
Казакова Е.Д., 330
Казанцев Д.А., 331
Каймиева О.С., 155, 179, 195
Калашникова А.С., 168
Калинина Е.Г., 187, 201
Калинина Т.А., 294, 308, 319
Калинкин М.О., 143
Канаа А., 332
Канакина С.А., 257
Карасев М.О., 166
Карасева И.Н., 166
Карашина А.А., 29
Карпенко Ю.А., 167
Карфидов Э.А., 209, 259, 275
Касаикина О.Т., 333
Касткова К., 27
Касьянова А.В., 168
Катаев А.А., 268
Кашевский А.В., 208, 218
Кашкой А.М., 333
Келлерман Д.Г., 143
Кижняев В.Н., 19, 96, 114
Килина А.А., 203
Кириллова В.И., 118
Кириллова Е.М., 79
Киселев Е.А., 183, 191
Климова А.В., 169
Климочкин Ю.Н., 336, 350, 381, 395
Клюжин Е.С., 34
Князева М.В., 375
Князева Н.А., 326
Ковалева Е.А., 334
Коваленко Л.Ю., 246
Ковтун И.Д., 34
Кожуркин К.Д., 335
Козицина А.Н., 107, 111, 121, 136, 137
Козлова Ж.Б., 105
Козлова М.М., 30
Колесникова С.А., 196
Коломиец Е.С., 170
Колосницын В.С., 242
Кольчугин А.А., 177
Колясников А.М., 283
Комаров В.Ю., 171
Комбаров В.Д., 31
Кометиани И.Б., 377
Кондаков Г.Л., 59
Кондина А.И., 258
Кондрашин А.В., 32
Кондрашов Е.В., 398
Коновалова М.А., 98
Коптяева О.С., 292

- Коржикова-Влах Е.Г.*, 47, 48, 62, 352
Коркина Е.Р., 336
Корона Д.В., 223, 249, 265, 281
Кортаев В.Ю., 293, 296, 304, 337, 348, 368, 371
Коротина А.В., 335
Короткова П.Ю., 334
Корякина А.В., 117
Костерина М.Ф., 84
Костюк А.В., 53, 54
Кочева А.Н., 60
Кочелаков Д.В., 158
Кочетова Н.А., 281
Кочнев И.А., 296, 304, 337, 368, 371
Кравченко Т.А., 264
Краева И.С., 35
Крайнова Д.А., 213, 215
Красикова А.П., 338
Красильников В.А., 339
Краснов В.П., 12, 306, 379, 380
Кремеш Х., 265, 280
Крижановская А.И., 340
Кропачева О.И., 50
Кропачева Т.Н., 78, 239
Крупенко Н.Р., 171
Крыгина Н.А., 98
Кудрявцев Т.А., 295, 321, 341
Кудрявцева Т.Н., 295, 305, 321, 341, 377
Кудюков Е.В., 284
Кудякова В.С., 156
Кудякова Ю.С., 400
Кузнецов В.А., 373
Кузнецов Н.О., 313
Кузнецова А.В., 259, 275
Кузнецова Е.А., 342
Кузнецова Е.Д., 21, 36, 52
Кузнецова О.П., 25
Кузнецова Т.А., 256
Кузнецова Ю.В., 172
Кузьмин А.В., 213, 215, 216, 217, 224
Кузьмина Е.В., 242
Куклина П.О., 208
Кулатина Е.Г., 123
Кулик Н.П., 261
Куликова Е.Ю., 82
Курбанова Р.Дж., 141
Курилова Н.М., 29, 37
Курляндская Г.В., 110
Кустова М.С., 343
Кутяшев И.Б., 368
Куц С.О., 344, 378
Лакиза Н.В., 43, 100, 106, 113, 119, 122
Лапина Ю.В., 38
Лапшин Л.С., 345
Ларионов Л.П., 303, 380
Латыпова Л.Р., 346
Лахтина Н.С., 80
Лебедев И.И., 347
Лебедев О.А., 39
Лебедева Е.Л., 83
Левин И.С., 53
Левина А.А., 182, 199
Левит Г.Л., 12, 379
Легонькова В.С., 173
Леденева И.В., 315
Лезов А.А., 66
Леоновец А.А., 174
Лепаков А.Ю., 348
Липин В.А., 64, 69
Липина О.А., 13, 151, 263
Липунова Г.Н., 383
Литвинов И.А., 310
Лихачев М.Д., 40
Лихачева С.С., 175
Лобанова Н.А., 106

- Ломакин С.М., 25
Лузянина П.А., 81
Львова Е.В., 218
Лягаева Ю.Г., 168, 227
Лялин Е.Д., 256
Магомедова А.Г., 219
Мазур А.В., 107
Мазурин М.О., 164
Маклакова А.В., 159
Макогон А.Г., 176
Максимова А.Г., 61
Максимова Ю.А., 108
Максимчук Т.Ю., 165, 177, 284
Маленьких Н.А., 349
Мальшев А.Н., 82
Мальшева Н.Н., 137
Мальшикин Д.А., 181, 202
Мамедова Г.А., 260
Маннанова Е.О., 109
Мансуров Р.Р., 45
Манькова П.А., 350
Маркелова Н.И., 261
Марков А.А., 282
Марков В.Ф., 30, 40, 149, 174, 186, 188, 192
Мартынов А.Э., 264
Мартьянов Г.С., 351
Марыгина Ю.В., 238
Марьясов М.А., 328
Маскаева Л.Н., 30, 149, 151, 152, 154, 185, 186, 188
Маслакова Т.И., 102
Матвеев Е.С., 283
Матвиенко В.Д., 62, 352
Маякова А.С., 179
Медведев Д.А., 168, 210, 225, 226, 227, 262, 277
Медведева М.В., 107
Медянкина И.С., 222
Меленцова А.А., 263
Мелкозера М.А., 13
Мельник Е.А., 95
Мельников Г.Ю., 110
Мельников О.Э., 353, 358
Мельниченко В.Э., 295, 305, 341, 377
Меньшиков С.Ю., 82
Меркулов О.В., 282
Механошина Е.С., 354
Мещерякова Е.А., 355
Минаков П.И., 264
Минигулова К.Р., 381
Минко К.Д., 101
Минченко Л.А., 212
Мирзорахимов А.А., 245
Миронов В.Ф., 320
Миронова М.А., 332
Михайлов С.П., 356
Михайлова М.А., 158
Михайловская З.А., 142, 169, 190
Михеева М.М., 395
Мишина А.П., 357
Мкртчян А.А., 292
Можаровская П.Н., 111, 121
Мороз А.Д., 41
Морозова М.В., 81
Морозова Н.Б., 276
Морозова О.Т., 340
Морхова Е.А., 255
Морцинин И.В., 137
Мохнаткин И.В., 329
Мошкин В.С., 390
Мубинов А.А., 265
Мурашова Н.М., 68
Мусихина А.А., 327, 330
Мустафаева Н.А., 323
Мустафин А.Г., 346
Муфтахутдинов А.Р., 90
Мухамед А.Х., 328
Мухамеджанова А.К., 236

- Мушеникова А.Е., 266
Мысик Д.К., 180
Набойщикова Н.А., 42
Нагорный Д.А., 63
Надымова И.А., 112
Наливайко К.А., 267
Насакин О.Е., 328
Нейн Ю.И., 84
Немытов А.И., 401
Неудачина Л.К., 75, 77, 81, 83, 87,
91, 92, 97, 101, 105, 109, 133,
134
Неупокоева М.М., 268
Нефедова А.А., 310
Нигаматова Д.И., 358
Низова И.А., 12
Никитин В.С., 269
Никитина Е.В., 209, 259, 275
Никитина Е.Ю., 303, 380
Никитина М.М., 43
Никифоров А.А., 62, 352
Новаков И.А., 41
Новиков А.Ю., 181
Носов З.К., 270
Нохрин К.А., 44
Нохрин С.С., 223, 254, 265
Нуйкин С.А., 138
Нургалиев А.М., 359
Нурмухаметова К.Р., 83
Образцова З.А., 113
Обыденнов Д.Л., 355, 358, 366,
370, 374
Обыденнов К.Л., 308
Овсянников А.С., 310, 375
Одинаева А.А., 182
Ожиганов М.Э., 177, 183
Омарова В.П., 360
Орел В.Б., 314
Орехова Ю.Н., 125
Оруджев Ф.Ф., 18, 27
Осипенко А.А., 220
Осипова А.И., 114
Осипова В.А., 77, 87, 95
Осмнин А.Э., 361
Останина Т.Н., 269, 273
Остроглядов Е.С., 334
Остроушко А.А., 145, 184, 284
Охохонин А.В., 136
Павленко О.Б., 209, 228
Павлов П.Т., 80, 86, 89
Павлова И.А., 45, 187
Пазникова Ю.А., 362
Панкрушина Е.А., 190
Пантелеева В.В., 240
Пархамович В.Д., 363
Пасечник Л.А., 13, 222
Патрина А.Н., 307, 359
Пачина С.П., 221
Пегеев Н.Л., 46
Первова И.Г., 102
Первова М.Г., 103, 338, 373
Перепелица Е.В., 271
Перминова А.Н., 364
Пермякова А.Е., 184, 284
Пестерева Н.Н., 247, 248, 271
Пестов А.В., 92, 105, 307, 311,
324, 331, 349, 351, 359, 360,
373, 382
Петрова М.С., 115
Петрова С.А., 199
Петрова Ю.А., 64
Петрова Ю.С., 75, 83, 91, 92, 97,
105, 109
Пикалова А.А., 283
Пикалова Е.Ю., 162, 165, 177,
187
Пикалова Н.С., 177
Пимина А.В., 185
Плеханов М.С., 217
Плисс К.Ю., 176

- Погорелова В.В., 272
Подкорытов А.Л., 161
Поздин А.В., 40, 152, 185, 186
Покатилов Ф.А., 19
Политов Б.В., 161
Полосина А.А., 116
Полтарак П.А., 171
Пономаренко И.А., 218
Попов И.Д., 172
Попова А.Ю., 117
Портнов И.С., 254
Потапов А.Ю., 315
Поцелеев В.В., 65
Пошвина Т.А., 64
Протасова И.В., 238, 241, 272
Пряхина В.И., 327
Пузанова И.Г., 237
Пузырев И.С., 134, 373, 382
Пушкин Д.В., 166
Пчельников М.О., 272
Рабаданова А.А., 18, 27
Рабчинский М.К., 47, 48
Радостева Е.Р., 118
Рамазанов Ш.М., 18, 27
Распутина Е.В., 208
Рассказова Н.Ю., 365
Резников А.Н., 350
Ремпель А.А., 214
Рихтер Э.А., 158
Роговина С.З., 25, 71
Рогозин В.И., 174, 192
Родионова А.П., 360
Роженцев Д.А., 258
Рожина И.В., 366
Ролдугина В.А., 397
Романенко Г.А., 34
Романенко Л.А., 273
Романова Д.О., 275
Романюк Е.В., 238
Руденко А.В., 268
Русакова Д.С., 187, 201
Русейкина А.В., 160
Русинов В.Л., 111, 121, 299, 363, 384, 386, 388
Русинов Г.Л., 325, 335, 342, 357
Русинова Е.В., 20, 26, 38, 67
Русских О.В., 184, 284
Рыжков С.А., 47, 48
Рылкина М.В., 274, 279
Рютин С.Б., 56
Рябова Д.В., 84
Саватеев К.В., 384
Савин Г.А., 300, 301
Саева Н.С., 213, 215
Сайфутдинова Ю.М., 367
Салин А.В., 394
Салоутин В.И., 103, 298, 343, 344, 345, 353, 361, 364, 367, 378, 387, 400
Сальникова Ю.Д., 274
Самигуллина Р.Ф., 198
Санина М.Ю., 126
Санников М.С., 368
Сапожникова И.М., 388
Сарапульцева П.Ю., 85
Сафонова М.Е., 102
Сафронов А.П., 14, 21, 29, 31, 36, 37, 44, 45, 57, 59, 110
Сафронов А.Ю., 208
Сафронов Н.Е., 302, 339
Свалова Т.С., 107, 137
Светлакова К.И., 222
Светлов Д.А., 131, 138
Селезнев А.С., 367
Селиванова Н.М., 24
Селиверстов К.Е., 259, 275
Селиверстова Е.А., 369
Селимов Д.А., 18, 27
Селянин И.О., 188
Селянина А.Д., 149, 188

- Семеньчева Л.Л., 385
Серебренникова П.О., 362
Середа В.В., 164, 202
Сидорук А.Р., 119
Сидякина Л.Е., 276
Симбирцева А.Е., 370
Симонов Г.А., 240
Симонов Н.С., 304, 337, 371
Ситников Л.В., 261
Ситникова А.А., 300
Скрипов П.В., 56
Скрипченко С.Ю., 267
Слепухин П.А., 342
Смелов А.О., 223
Смирнова Е.П., 269
Смирнова Н.М., 53, 54
Собола Д.С., 18, 27
Соболева Е.А., 236
Созинова О.М., 86
Соков С.А., 372
Соловьёва С.Е., 310, 375
Соловьёва Я.В., 373
Соломаха О.А., 47, 48
Соломахина Е.Е., 189
Солунина А.А., 66
Сосновских В.Я., 293, 296, 348, 355, 358, 366, 368, 370, 374, 390
Софронов Р.Г., 224
Старостин Г.Н., 225
Степанова М.А., 47, 48, 62, 352
Степарук Е.В., 355, 374
Стихина Е.Э., 108, 115, 120
Стожко Н.Ю., 128, 129
Стрельникова Ю.В., 375
Стрельцова Х.И., 87
Строева А.Ю., 216, 217, 224
Судакова А.Ю., 190
Суздальцев А.В., 228, 230, 252
Сулдина Ж.И., 67
Сульман М.Г., 356
Сунцов А.Ю., 156, 161, 198
Сурат Л.Л., 13
Суратова Е.С., 376
Суржикова К.Д., 377
Сурнина Е.А., 378
Суханов К.С., 191
Сухих А.С., 158
Сюрдо А.И., 143
Талан М.С., 309
Тарасов Е.А., 281
Тарасова Д.А., 239
Тарасова Н.А., 207, 251, 253, 266, 280
Тараченкова М.Н., 69
Тарутин А.П., 210, 226, 277
Тарутина Л.Р., 227
Телегина А.А., 379
Терехова А.А., 121
Терещенко М.Д., 88
Терзиян Т.В., 43, 49, 60, 61
Тимофеев К.А., 262
Титова С.М., 267
Тишин Д.С., 380
Ткачев Н.К., 258, 261
Ткачева О.Ю., 268
Ткаченко И.М., 350, 381
Тобышева П.Д., 382
Токарева Т.С., 68
Толстобров И.В., 35
Толстых А.А., 192
Толчев А.В., 194
Толицина С.Г., 335, 357
Тонкушина М.О., 145
Тресцова М.А., 318
Третьякова В.В., 240
Тронов А.П., 194
Трофимчук Е.С., 65, 70
Трушников А.А., 193
Тунгусов В.Н., 383

- Тюкалов А.В., 278
Тютюнник А.П., 13, 263
Уланова С.И., 89
Улитко М.В., 374
Уломский Е.Н., 299
Упорова А.М., 90, 245
Ураков Г.В., 384
Уромичева М.А., 385
Урусова А.С., 157, 170
Усманова Г.С., 346
Успенский С.А., 65
Устинова Ю.А., 228
Утепова И.А., 318, 327, 330, 362, 401
Фадеев В.В., 194
Фарафонова О.В., 116
Федерова Л.Л., 346
Федоров С.А., 229
Федорова А.В., 197
Федорова В.П., 195
Федорова И.С., 266
Федорченко Т.Г., 383
Федоскин И.А., 69
Федотовских Е.А., 177
Фесенко Е.А., 386
Фетин П.А., 58, 66
Фетисов А.В., 165
Фефелова О.А., 343, 387
Филатов А.А., 230
Филимонов В.О., 369
Филимонова И.Г., 241
Филимонова О.В., 91
Филонова Е.А., 162, 165, 177
Финкельштейн Е.Ш., 316
Фомин Е.О., 70
Фомин С.В., 35
Фомин Т.О., 302, 339
Фомина В.А., 166
Фомина Т.М., 122
Фоос Е.А., 388
Фролова В.Н., 209
Хазимуллина Ю.З., 389
Хамзина Е.И., 129
Хамидуллина Л.А., 382
Харанжеевский Е.В., 278
Хардина П.А., 390
Харламов В.А., 391
Хименко Л.Л., 51, 212
Химичева Д.В., 157
Холмогорова А.С., 77, 87, 95, 101, 133, 134
Хонина Т.Г., 303, 380
Хохрякова В.А., 279
Худина О.Г., 298
Цветков Д.С., 164, 181, 202
Цветкова М.М., 49
Цвинкинберг В.А., 162
Цивинская М.Н., 392
Цмокалюк А.Н., 292, 383
Чареев Д.А., 237
Чарушин В.Н., 325
Часова В.О., 46
Часткова К., 18
Чекушина Я.В., 196
Червякова П.Д., 47, 48
Чердакова Е.Н., 123
Черемисина П.В., 280
Черепанов В.А., 144, 147, 150, 159, 183, 189, 191
Черепанова В.А., 35, 281
Черетаева А.О., 231
Черкасов Р.А., 317
Черменин А.Д., 134
Чернышева Н.В., 393
Чернюк С.Д., 14
Чернявская Я.В., 124
Чувило Ю.Д., 197
Чукин А.В., 198
Чупахин О.Н., 318, 327, 330, 362, 401

- Чупахина Т.И., 90, 245
Чусовитина М.А., 92
Чуфаров А.Ю., 13, 263
Чырагов Ф.М., 127, 289
Шабадров П.А., 59
Шабанов А.А., 394
Шадрикова В.А., 395
Шадрина Е.В., 303
Шадрина М.А., 189
Шаламова А.М., 198
Шамсутов И.В., 282
Шарафанов Е.С., 50
Шарифова С.К., 323
Шарутин В.В., 322, 354, 396
Шарутина О.К., 322, 354, 396
Шархиева Л.Р., 199
Шаулина Л.П., 96, 114
Шацких Т.С., 125
Шевченко В.Г., 25
Шеин А.Б., 240
Шеховцова Ю.С., 397
Шибанова О.С., 294
Шилова А.Н., 398
Шильковская Д.О., 93
Ширинкин А.С., 370
Широкова Е.С., 35
Ширяев В.А., 395
Шихалиев Х.С., 315
Шнигирёв Р.Б., 399
Штин С.А., 79, 108, 115, 120
Штин Т.Н., 108, 115, 120
Шуайбов А.О., 18, 27
Шулаева Е.В., 200
Шуров Н.И., 258
Шутилов Р.А., 250
Щегольков Е.В., 345, 353, 361, 364
Щемелев И.С., 94
Щербаков Н.Е., 52
Щербинин П.А., 95
Щеренкова И.С., 125
Эдилова Ю.О., 400
Эрнандес Гарсиа Д.Д., 69
Юнусов Н.Н., 283
Юсупова А.Р., 242
Яковлева В.А., 340
Якупова С.М., 76
Ялунина В.А., 401
Яхина А.Р., 71
Яшкин С.Н., 131, 132, 138
Яшкина Е.А., 131, 132, 138

СОДЕРЖАНИЕ

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ ПРИГЛАШЕННЫХ УЧАСТНИКОВ	9
СЕКЦИЯ ФИЗИКОХИМИИ ПОЛИМЕРНЫХ И КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ	15
СЕКЦИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ХИМИИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ	73
СЕКЦИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ И СТРУКТУРЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ	139
СЕКЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	205
СЕКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	285
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	402

Научное издание

ПРОБЛЕМЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ХИМИИ

Тезисы докладов XXXII Российской молодежной научной конференции
с международным участием, посвященной 110-летию
со дня рождения профессора А.А. Тагер
Екатеринбург, 19–22 апреля 2022 года

Ответственный за выпуск
Волкова Надежда Евгеньевна

Оригинал-макет – В.В. Серeda
Тезисы не редактировались

Электронное сетевое издание
размещено в архиве УрФУ
<http://elar.urfu.ru>

Подписано в печать 23.06.2022. Формат 70×100¹/₁₆.
Уч.-изд. л. 34,17. Объем данных 10,3 Мб.

Издательство Уральского университета
620000, Екатеринбург-83, ул. Тургенева, 4
Гарнитура Таймс.

Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-90-13, 358-93-22, 350-58-20
Факс: +7 (343) 358-93-06
E-mail: press-urfu@mail.ru
<http://print.urfu.ru>

