

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

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

Екатеринбург, 20–23 апреля 2021 года



Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2021

УДК 351
П 781

Печатается по решению
оргкомитета конференции

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

П781 Проблемы теоретической и экспериментальной химии : тез. докл.
XXXI Рос. молодеж. науч. конф. с междунар. участием, посвящ. 90-летию
со дня рожд. проф. В.М. Жуковского, Екатеринбург, 20–23 апр. 2021 г. –
Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2021. – 320 с.
ISBN 978-5-7996-2335-7

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 978-5-7996-2335-7

© Уральский федеральный университет, 2021

ВЛАДИМИР МИХАЙЛОВИЧ ЖУКОВСКИЙ

Владимир Михайлович Жуковский родился 13 мая 1931 года в г. Спас-Деменск, Калужской области. Среднюю школу заканчивал уже на Урале, и затем поступил на первый набор физико-технического факультета УПИ (Свердловск), который окончил в 1955 г., и в 1962 г. - аспирантуру Уральского политехнического института (УПИ). Инженерно-техническую деятельность начинал в атомной промышленности на старейшем в России радиохимическом заводе. В 1957 г. входил в одну и из первых групп ликвидаторов последствий аварии на Урале.

С 1963 его деятельность была связана с химическим факультетом Уральского государственного университета (ныне УрФУ), где он прошел путь от кандидата наук, доцента, до доктора химических наук, профессора. В течение 4 лет (1964 – 1968) он был деканом химического факультета, 11 лет (1977 – 1988) – проректором университета по научной работе, 15 лет (1981 – 1995) – зав. кафедрой аналитической химии.

Владимиром Михайловичем в Уральском университете создана разветвленная научная школа и учебное направление по химии твердого тела. К середине 60-х годов XX века на кафедре физической химии УрГУ сложился активный в научном плане творческий коллектив исследователей. К исследованиям были привлечены студенты, а с середины 60-х гг. и первые аспиранты – А.Н. Петров, Т.М. Янушкевич, С.Ф. Векслер, Н.А. Веселова. В 1964 году были защищены первые дипломные работы по физической химии твердого тела, созданы первые экспериментальные установки термического и термогравиметрического анализа.

В 1970-е годы существенно расширился круг изучаемых в группе оксидных материалов – к ставшим традиционными молибдатам и вольфраматам, добавляются ферриты, ниобаты, ванадаты, а также кобальтиты, никелаты и манганиты РЗЭ и щелочноземельных элементов. За более чем 50-летнюю историю существования этого направления В.М. Жуковским совместно с сотрудниками выполнены фундаментальные исследования термодинамических и структурных характеристик оксидных материалов, сделан существенный вклад в разработку экспериментальных и теоретических подходов к описанию транспортных и электрических свойств индивидуальных химических соединений и твердых растворов. В настоящее время все эти и новые направления исследований продолжают учениками В.М. Жуковского, и последующими поколениями исследователей. Отдавая дань заслугам в становлении научной школы по химии твердого тела, официально признанной в УрФУ, ей присвоено имя В.М. Жуковского. В настоящее время на двух кафедрах (кафедра физической и неорганической химии и кафедра аналитической химии и химии окружающей среды) и в департаменте фундаментальной и прикладной химии Института естественных наук и математики успешно проводятся научные работы по химии твердого тела, обучаются студенты и аспиранты.

Владимир Михайлович был идейным вдохновителем и бессменным руководителем выездной Зимней школы по химии твердого тела, ставшей традиционной и известной далеко за пределами университета. В 2020 году состоялась XXX юбилейная Школа с участием не только российских лекторов, но и ведущих специалистов из Норвегии, Франции, Германии.

В.М. Жуковским разработаны и впервые прочитаны курсы в области физической химии, химической, статистической и неравновесной термодинамики, физикохимии и технологии твердого тела, кристаллохимии, химической метрологии и аналитического контроля, стандартизации и сертификации. За разработку концепции преподавания естествознания для гуманитариев В.М. Жуковский в числе коллектива авторов стал лауреатом Премии президента Российской Федерации в области образования 2000 года.

В начале XXI столетия В.М. Жуковский активно участвует в разработке концепции экологического образования школьников, регулярно читает лекции и доклады для учителей Свердловской области и школьников, неоднократно выступал на научно-практических конференциях учителей г. Екатеринбурга, встречах с журналистами, публикует статьи по проблемам образования и экологии. Он ведущий автор комплекта учебников и вспомогательных материалов для 1-11 классов средней школы по курсу «Наша окружающая среда». В 2002 г этот комплект для 1-9 классов получил гриф Министерства Образования.

В.М. Жуковский награжден медалями «За доблестный труд», «Ветеран труда», орденом «Знак почета» и двумя почетными знаками, ему присвоено Почетное Звание "Заслуженный деятель науки Российской Федерации", он был избран членом-корреспондентом РАЕН.

Владимир Михайлович – блестящий лектор, известный ученый и Учитель с большой буквы, заслуженно снискавший любовь и уважение студентов, аспирантов, многочисленных коллег, и многих знавших его людей. Его богатый духовный мир, человечность, стремление понять и помочь, способность на равных взаимодействовать как с молодыми, так и с маститыми учеными, всесторонняя эрудиция, научная принципиальность и открытость всегда останутся в памяти всех, кому посчастливилось соприкоснуться с ним на своем жизненном пути.

**СЕКЦИЯ ФИЗИКОХИМИИ
ПОЛИМЕРНЫХ И КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ**

**STUDY OF PHYSICAL PROPERTIES OF KUMKOL OIL MIXTURE,
TREATED WITH POLIMERIC POUR POINT DEPRESSANT
ON THE EXAMPLE OF COMMERCIAL PRODUCT – “RANDEP-5102”**

Bekbassov T.⁽¹⁾, Mun G.⁽¹⁾, Dergunov S.⁽²⁾

⁽¹⁾ Kazakh National University

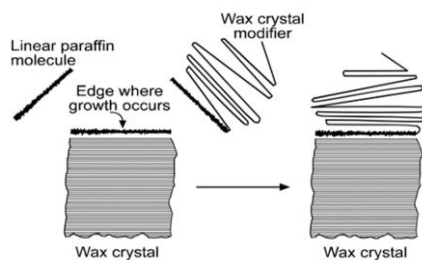
050040, 71 al-Farabi Ave., Almaty, Kazakhstan

⁽²⁾ University of Connecticut

06269, Storrs, Connecticut, USA

Oil transportation is one of the main problems aside from production in oil industry. Kazakhstan oilfields generally have paraffinic oil, that can potentially form deposits, create rheological problems during transportation. There are several approaches to tackle that problem. One approach that is been used for example on the transmission pipeline from Dzhumagalieva pumping station to the south direction (Pavlodar refinery) is the heaters along the pipeline. There is another pipeline going to the south (Shymkent refinery) that is not being heated during wintertime. So, chemical treatment is being used here as the second option for flow assurance.

Pour point depressants are classically polymeric substances that can be considered as paraffin crystal modifier. They form thin layer of polymeric film on wax crystals and inhibit their growth (see the figure below).



Wax grow pattern and inhibition mechanism

“Randep-5102” is the example of polymeric chemical that is used at Kyzilorda region. It is applied on 6 oilfields before shipping out sales oil into main pipeline route “Kumkol-Dzhumagalieva-Shymkent”. It is added in the 200 ppm amount into the sales oil decreasing oil mixture pour point from +12 °C to -3 °C.

Stability of pour point depressant effect was studied within 28 day interval in the lab, as usual oil mixture travelling time from Kumkol pumping station to Shymkent refinery is 20-24 days.

Number of treated and blank oil mixtures were studied with various industrywide accepted methods: pour point, rheology, cold finger test (low shear wax deposition test), wax appearance temperature with differential scanning calorimetry.

Studies showed significant changes in oil mixture parameters treated with polymeric pour point depressant compared with untreated(blank) sample.

**OPTICAL PROPERTIES OF POLYVINYL CHLORIDE FILMS
DOPED WITH MWCNT***Soliman T.S.^(1,2), Vshivkov S.A.⁽¹⁾*⁽¹⁾ Ural Federal University

620002, 19 Mira st., Ekaterinburg, Russia

⁽²⁾ Benha University

13518, Benha, Egypt

Due to the specific physical features of polyvinyl chloride (PVC), which include high-performance production, high stiffness, high chemical resistance and low cost of production, major applications in various fields have also emerged. For instance, cable electrical insulation, vehicles, medical, and packaging. Furthermore, the optical properties of PVC can be modified by addition of small amount of nanoparticles into the polymer matrix and can be used in optical fibers and other different optical applications. Recently, the big attention is paid to carbon nanotubes (CNT) due to their remarkable properties. They are widely used in various applications as individual material or as a filler in nanocomposite material. Polymer nanocomposites based on CNT are of great interest in several applications, such as energy storage, chemical sensors, electromagnetic interference shielding and electronics. The goal of this work is to study the impact of small amounts of CNT on the structure and optical properties of the PVC matrix.

Polyvinyl chloride (PVC) films loaded by different concentration of multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) are prepared through a solution casting method. The change in polymer structure is investigated using X-ray diffraction (XRD) using a SHIMADZU diffractometer with Cu-K α radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). The morphology and the dispersion of the MWCNT in the polymer matrix were studied by a scanning electron microscope (model-JEOL, JAPAN)). The optical properties of the polymer films were analyzed using double beam Spectrometer model-Cary 5000 UV-Vis -NIR, Agilent Technologies-U.S., was used to investigate the optical properties (wavelength range 200 to 800 nm).

It is found that, the optical band gap decreases with increasing the MWCNT content in the PVC matrix. The refractive index, optical dielectric parameters, and optical conductivity of the polymer films are investigated using the optical absorption data. These parameters are enhanced with the increase in the MWCNT concentration in the PVC matrix. The nonlinear optical susceptibility $\chi^{(3)}$ and nonlinear refractive index n_2 are calculated using the Wemple–Di Domenico single oscillator model. The $\chi^{(3)}$ and n_2 values are enhanced with the increase of Ni nanoparticles concentration in polymer films. The prepared PVC-MWCNT films are more promising and extend their usability in different fields like; thermal solar collectors and nonlinear optical devices.

ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ТЕТРАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИСАХАРИДОВ

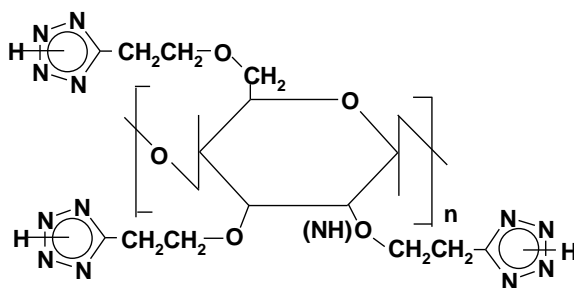
Акамова Е.В., Мясникова В.С., Покатилов Ф.А.

Иркутский государственный университет

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

Создание новых полимерных материалов, сочетающих определенный набор функциональных свойств и экологическую безопасность, является одной из наиболее важных фундаментальных задач в области полимерной химии. Поэтому в последнее время особое внимание уделяется биополимерам, в частности, к полисахаридам и их производным, к свойствам которых относится биосовместимость и биоразлагаемость, а также низкая токсикологическая нагрузка на окружающую среду.

В настоящей работе исследовалась гидролитическая устойчивость ранее полученных искусственных тетразолсодержащих производных целлюлозы, крахмала, арабиногалактана и хитозана.



Наличие тетразольного цикла в составе синтезированных полисахаридов обуславливает проявление слабокислотных свойств (pK_0 5,8÷6), которые в неионизованном состоянии ограниченно набухают в воде, а в солевой форме неограниченно растворимы в ней.

Присутствие тетразольного цикла в составе макроцепей, придающего кислотные свойства приводит к гидролизу полимерных цепей. Наиболее быстро процесс гидролитического разрушения идет с образцами тетразолсодержащего арабиногалактана. За 4 месяца происходит полная деструкция образца, а в случае с модифицированными образцами крахмала и хитозана процесс идет в два раза медленнее. Наибольшей гидролитической устойчивостью обладает образец модифицированной целлюлозы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта для поддержки научно-исследовательской работы аспирантов и Молодых сотрудников ИГУ 2020 № 091-20-309.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАБУХАНИЯ ГИДРОГЕЛЕЙ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛАМИДА И ДИМЕТИЛАКРИЛАМИДА

Альтер А.Д., Мелюхнова М.А., Курилова Н.М., Сафронов А.П.

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

В настоящее время исследование гидрогелей является одним из наиболее активно развиваемых направлений в физике и физической химии полимеров. Структуру гелей формирует сетка гидрофильного полимера, равновесно набухшая в избытке растворителя. Поскольку для гидрогелей средой набухания служит вода, это обеспечивает их биосовместимость и обуславливает широкие перспективы их применения в биотехнологии и различных областях медицины. Наибольший интерес представляют свойства гидрогелей, обусловленные их упругостью и изменением объема под влиянием различных внешних факторов. Данные характеристики гидрогелей в значительной мере определяются величиной их степени набухания, то есть общим количеством воды, которое способна удерживать полимерная сетка без потери своей формы. Степенью набухания можно управлять, изменяя химическую природу полимерной сетки и ее степень сшивки.

Во многих актуальных биомедицинских приложениях используются гидрогели на основе гидрофильной сетки полиакриамида (ПАА). Одной из возможностей управления степенью набухания сеток ПАА является сополимеризация с гидрофобными мономерами. В частности, таким мономером является гомолог акриламида (АА) - диметилакриламид (ДМАА). Задачей настоящей работы был синтез и исследование набухания в воде сетчатых сополимеров АА и ДМАА.

Гели получали методом радикальной полимеризации в 1.6 М водном растворе смеси мономеров. Мольное соотношение АА/ДМАА варьировали от 100/0 до 0/100 с шагом 10%. Сшивающим агентом был метилендиакриламид, взятый в мольном соотношении 1:100 к мономерам. Реакцию полимеризации проводили при комнатной температуре, используя персульфат аммония в качестве инициатора и тетраметилэтилендиамин в качестве катализатора. Синтезированные образцы гидрогелей промывали в дистиллированной воде в течение 2 недель с ежедневной сменой воды. Равновесную степень набухания гидрогелей определяли весовым методом по сухому остатку после высушивания. Набухание высушенных образцов в избытке воды исследовали методом изотермической микрокалориметрии.

Было показано, что степень набухания гидрогелей возрастает по мере увеличения доли ДМАА в составе сополимера. Энтальпия набухания гидрогелей в воде принимает большие отрицательные значения, зависящие от состава сополимера и превышающие -100 Дж/г. Результаты обсуждены с точки зрения баланса гидрофильной и гидрофобной гидратации сетки при ее набухании.

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

ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ МФ-4СК И ВАНАДИЕВОСУРЬМЯНЫХ КИСЛОТ

Беляева Е.А., Сергеев М.Ю., Бурмистров В.А.

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

В последние годы наиболее широко используемыми протонпроводящими мембранами в топливных элементах стали перфторированные сульфокислотные мембраны типа МФ-4СК. Для расширения диапазона рабочих температур мембран и увеличения влагоёмкости в них вводят частицы малорастворимых в воде оксидов и гетерополикислот. В связи с этим целью работы был синтез композиционных мембран на основе МФ-4СК и ванадиевосурьмяных кислот (ВСК) и определение их протонной проводимости.

Введение частиц ВСК в мембраны проводили методом *in situ*, выдерживая в течение суток мембраны МФ-4СК в маточных растворах, содержащих ионы Sb^{+5} и V^{+5} . После чего проводили гидролиз, в результате которого в порах мембраны формировались частицы $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$. Объектами исследования были мембраны МФ-4СК, МФ-4СК+ $H_2Sb_2O_6 \cdot nH_2O$, МФ-4СК+ $H_2Sb_{1,8}V_{0,2}O_6 \cdot nH_2O$. Для исследования проводимости мембраны подвергли кондиционированию: последовательно кипятили в растворах азотной кислоты и перекиси водорода, промыли дистиллированной водой; после чего поместили в ячейку с графитовыми электродами. Сопротивление ячейки, находящейся в контакте с водой, определяли при различных температурах с помощью импедансметра Elins-Z1000J.

Годографы импеданса представляли собой прямые линии в выбранном диапазоне частот (2МГц-100Гц). По высокочастотной отсечке на ось активных сопротивлений определили величину активного сопротивления и с учётом геометрии ячейки нашли удельную проводимость мембран (см. таблицу).

Значения удельной проводимости мембран [См/м] при различных температурах

Мембрана	Температура, °С		
	35	65	95
МФ-4СК	0,154	0,181	0,199
МФ-4СК+ $H_2Sb_2O_6 \cdot nH_2O$	0,332	0,403	0,391
МФ-4СК+ $H_2Sb_{1,8}V_{0,2}O_6 \cdot nH_2O$	0,332	0,460	0,462

Согласно полученным данным, введение частиц ВСК приводит к значительному уменьшению сопротивления мембраны. В докладе обсуждаются возможные механизмы транспорта протонов в исследуемых мембранах.

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ
БИСЛОЙНЫХ АНИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН
НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ДМДААХ И ЭТИЛМЕТАКРИЛАТА**

Бондарев Д.А., Алейникова В.А., Беспалов А.В.

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

Промышленные гетерогенные анионообменные мембраны в условиях высокоинтенсивного электродиализа подвергаются электрохимической деструкции, в результате которой образуются третичные и вторичные аминогруппы, ускоряющие реакцию диссоциации воды. Совокупность данных процессов приводит к снижению срока эксплуатации электродиализных аппаратов, повышению энергозатрат на переработку растворов и нежелательному подщелачиванию камер концентрирования промышленных электродиализаторов.

Ранее авторами было показано, что модификация промышленной анионообменной мембраны МА-41 сополимером N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида (ДМДААХ) и этилметакрилата, приводит к существенному увеличению полезного массопереноса соли и снижению интенсивности диссоциации воды на границе мембрана/раствор. Для подтверждения электрохимической стабильности, полученной бислоистой мембраны, были проведены её ресурсные испытания на установке с вращающимся мембранным диском. Испытания мембраны проводились при сверхпредельных токовых режимах, плотность электрического тока в два раза превышала предельный ($i > i_{lim}$).

После 50 часов ресурсных испытаний, бислоистая анионообменная мембрана продемонстрировала высокую электрохимическую стабильность четвертичных аммониевых групп (звеньев ДМДААХ) и низкую каталитическую активность в реакции диссоциации воды, однако сложноэфирные группы, входящие в состав сополимера, подвергаются щелочному гидролизу в условиях высокоинтенсивного электродиализа (см. рисунок). Данный процесс приводит к повышению гидрофильности поверхности мембраны и снижению вклада электроконвективной составляющей в сверхпредельный массоперенос.

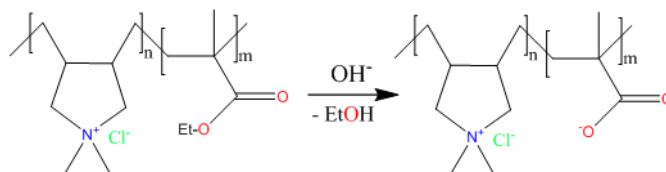


Схема деструкции сложноэфирных групп
сополимера ДМДААХ и этилметакрилата в щелочных растворах

**РАДИКАЛЬНАЯ МАТРИЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С ПЕРЕНОСОМ
АТОМА ТРИМЕТИЛМЕТАКРИЛОИЛОКСИЭТИЛАММОНИЙ
МЕТИЛСУЛЬФАТА В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ
ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ**

Быков Д.С., Шулевич Ю.В., Навроцкий А.В.

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

В современной химии высокомолекулярных соединений для получения узкодисперсных полимеров используют различные варианты контролируемого синтеза, такие как RAFT-, ATRP полимеризация и др. ATRP полимеризация является наиболее подходящим способом получения узкодисперсных полиэлектролитов. Однако, полиэлектролиты, получаемые ATRP полимеризацией имеют невысокую молекулярную массу, что существенно ограничивает возможные области практического применения полученных полимеров.

Другим возможным способом синтеза полиэлектролитов, позволяющим контролировать молекулярно-массовые характеристики полимеров, является матричная полимеризация. Проведение матричной полимеризации в мицеллярных растворах ПАВ позволяет решить проблему выделения полученных полиэлектролитов. Кроме этого, синтезированные полимеры характеризуются пониженным коэффициентом полидисперсности в сравнении с полимерами, полученными свободнорадикальной полимеризацией, сохраняя при этом высокую молекулярную массу.

Представляется перспективным изучить закономерности синтеза полиэлектролитов, сочетая принципы матричного синтеза и ATRP полимеризации. Поскольку ATRP полимеризация крайне чувствительна к значению pH реакционной среды и успешный контроль молекулярно-массовых характеристик возможен при нейтральных значениях pH, в качестве растворителя целесообразно использовать буферный раствор со значением $\text{pH} = 7$.

Таким образом, целью данной работы является изучение закономерностей матричной полимеризации ионогенных мономеров с использованием в качестве матриц мицелл ПАВ в буферном растворе.

На данном этапе работ осуществлена радикальная матричная полимеризация триметилметакрилоилоксиэтиламмоний метилсульфата в фосфатном буферном растворе. Синтез полиэлектролитов проводился в широком интервале концентраций ПАВ при эквимольном соотношении мономер/ ПАВ. Характеристическая вязкость полиэлектролитов, измеряемая в 1М NaCl при 25 °С, возрастает с 0.69 дл/г до 2.04 дл/г при увеличении концентрации ПАВ с 0.1 до 0.3 моль/л.

Обсуждается специфическое влияние буферного раствора на закономерности взаимодействия мономер/ПАВ и молекулярно-массовые характеристики полученных полиэлектролитов.

ГЕЛИ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРА КАК СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ

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

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

На сегодняшний день биополимеры находят широкое применение в биомедицине и фармакологии. В данной работе получены гели на основе биосовместимого и многофункционального биополимера хитозана (Chit) и молочной кислоты (LA). Системы исследованы методами поляризационной оптической микроскопии (ПОМ), вискозиметрии, проведена оценка высвобождения рибофлавина. Эксперименты проводились при температуре 25 °С.

Исследование систем методом ПОМ позволило выявить концентрационные области формирования гелей при варьировании содержания хитозана от 5 до 10 мас. % и изменения концентрации молочной кислоты от 2 до 11 мас. %.

Важной характеристикой транспортных систем доставки лекарственных препаратов является вязкость. Реологических свойства систем исследовались на программируемом вискозиметре Брукфильда DV-II+PRO с измерительной системой конус/плита, угол конуса 0,8 град, радиус конуса 2,4 см. Для бинарных гелеобразных систем Chit/LA с увеличением содержания Chit от 5 до 10 мас. % вязкость систем возрастает во всем исследуемом диапазоне скоростей сдвига. При увеличении концентрации молочной кислоты в геле от 2 до 11 мас. % наблюдалось понижение значений вязкости.

С целью установления характера и моделей течения бинарных систем, были построены зависимости скорости сдвига от напряжения сдвига. Анализ кривых течения показал, что для исследуемых систем характерно неньютоновское течение нелинейного пластичного тела. Оценка реологического поведения гелей проводилось в рамках моделей Гершеля-Балкли, Оствальда, Бингама и Кэссона. Высокий коэффициент корреляции экспериментальных данных и рассчитанных параметров при описании поведения гелеобразных систем Chit/LA наилучшая корреляция наблюдается при использовании модели Оствальда.

Для систем Chit/LA изучен процесс массопереноса рибофлавина, используя модель пассивной диффузии (диффузионная ячейка Франца). Кинетика массопереноса оценивалась спектрофотометрически. Для систем Chit/LA, в зависимости от концентрации биополимера, время полного высвобождения составляло от 210 до 320 минут.

Таким образом, показано, что гелеобразные системы Chit/LA обладают замедленным релизингом, с возможностью его контроля путем варьирования состава. Полученные результаты релизинга хорошо коррелируют с реологическими данными. Предложенные среды являются привлекательными как эффективные системы транспорта лекарственных средств.

**МЕЗОПОРИСТЫЕ МАГНИТООТДЕЛЯЕМЫЕ ОКСИДЫ В СИНТЕЗЕ
БИОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ГЛЮКОЗООКСИДАЗЫ***Гребенникова О.В., Сульман А.М.*Тверской государственный технический университет
170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22

В последние годы, во многих промышленных процессах, начиная от производства пищевых продуктов и заканчивая синтезом фармацевтических препаратов, используют ферменты в качестве катализатора. Востребованность ферментов в многочисленных каталитических процессах, привела к увеличению числа исследований, ведущих к значительному улучшению свойств ферментов. Одним из широко используемых методов является иммобилизация ферментов, при которой они прикрепляются к твердому носителю, нерастворимому в реакционной смеси. В качестве носителя для иммобилизации ферментов можно использовать самые разнообразные материалы различного происхождения. Эти материалы, как правило, можно разделить на органические, неорганические и гибридные или композитные. Носитель должен защищать структуру фермента от суровых условий реакции и, таким образом, помогать иммобилизованному ферменту сохранять высокую каталитическую активность. Выбор правильного метода иммобилизации может привести к улучшению стабильности фермента в жестких условиях реакции, таких как экстремальный pH, высокая температура или присутствие органических растворителей, что облегчает, в том числе, отделение фермента от реакционной среды. Одним из перспективных направлений в этой области биокатализа, является использование магнитоотделяемых мезопористых оксидов. Такие биокатализаторы позволяют осуществлять легкое магнитное разделение, обеспечивать экономию энергии, а также получать более дешевые и более чистые целевые продукты.

В данной работе были синтезированы биокатализаторы на основе глюкозооксидазы, иммобилизованной на магнитоотделяемые мезопористые SiO_2 и Al_2O_3 . Магнитоотделяемые носители были синтезированы путем образования наночастиц магнетита в порах оксидов кремния и алюминия в результате термического разложения нитрата железа, инкорпорированного пропиткой. Для модификации поверхности функциональными аминогруппами использовали 3-аминопропилтриэтоксисилан. Для ковалентного связывания фермента с магнитоотделяемыми оксидами их поверхность обрабатывалась глутаровым диальдегидом. Синтезированные образцы биокатализаторов были протестированы в реакции окисления D-глюкозы до D-глюконовой кислоты, которая может применяется, например, для получения глюконо-1,5-лактона и глюконата кальция. Установлено, что биокатализатор на основе глюкозооксидазы, иммобилизованной на магнитоотделяемый оксид кремния, проявил большую каталитическую активность (95 % от нативного фермента) по сравнению с остальными биокатализаторами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ 19-79-00134.

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Грехнева Е.В., Гераськина Е.А.

Курский государственный университет
305000, г. Курск, ул. Радищева, д. 33

Успех многих хирургических операций во многом зависит от послеоперационного ухода за раной. Одними из наиболее перспективных типов раневых покрытий являются покрытия на основе синтетических и натуральных полимеров. Исходя из этого, задача создания полимерных пленок, обладающих лечебным действием, содержащих антимикробные или гемостатические вещества, уже на протяжении многих лет остается актуальной [1].

Пленки медицинского назначения должны обладать хорошей адгезией, постепенно высвобождать действующее вещество, обладать способностью к набуханию и быть эластичными. Такие качества полимерной пленки во многом зависят от природы полимера, лекарственного вещества, а также вспомогательных компонентов, таких как кросс-линкер, пластификатор и др.

В качестве полимера для пленок медицинского назначения нами был выбран поливиниловый спирт (PVA) с разной молекулярной массой (Merck). Такой выбор обусловлен тем, что PVA является стабильным, механически прочным и нетоксичным полимером. На его основе была разработана рецептура полимерных композиций с добавлением глицерина или ПЭГ-400 (в качестве пластификатора), глутарового альдегида (кросс-линкер) и широко используемых лекарственных веществ – офлоксацина или дицинона. Были получены два вида пленок: гемостатические - содержащие дицинон и антимикробные с офлоксацином.

В ходе работы было исследовано влияние на свойства пленок (эластичность, растворимость в воде, скорость выхода действующего вещества и др.) количества и соотношения компонентов, а также программы сушки. Показано, что программа сушки, предусматривающая постепенное повышение температуры, позволяет из растворов поливинилового спирта получать тонкие, прочные, прозрачные и эластичные пленки. Добавление в пленку глицерина, как пластификатора, лучше всего повышает ее эластичность. А введение кросс-линкера в различных соотношениях позволяет получать пленки с регулируемой скоростью растворения.

1. Сорока В.В., Грехнева Е.В., Ефанов С.А., Кудрявцева Т.Н., Северинов Д.А., Липатов В.А. Возможности получения губок медицинского назначения на основе полисахаридов // Химия и технология материалов: тез. докл XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. В 6 т. Т. 2б. Санкт-Петербург, 2019 г. С. 453.

**СИНТЕЗ СУСПЕНЗИОННОГО ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИМЕРНЫХ
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

Грицкова И.А., Гнездилова Н.С., Пилюкова Ю.А., Зезюлина О.А.

МИРЭА – Российский технологический университет

119571, г. Москва, пр. Вернадского, д. 78

Суспензионная полимеризация является распространенным способом проведения полимеризации и сополимеризации различных виниловых и акриловых мономеров. Важной проблемой в процессе проведения суспензионной полимеризации является исключение побочного процесса эмульсионной полимеризации, протекающей в высокодисперсной фракции частиц. Образование полимера высокой молекулярной массы (ММ) негативно отражается на средней молекулярной массе полимера и его физико-механических свойствах. Для получения полимера заданной ММ в первую очередь необходимо найти условия, исключаящие образование высокодисперсной фракции капель. Для этого необходимо выбирать ПАВ, которые образуют эмульсии мономера определенной степени дисперсности. Данных по изучению влияния природы ПАВ на дисперсность исходной эмульсии мономера в литературе нет. И это понятно, поскольку устойчивость эмульсии, полученной при невысокой концентрации ПАВ, низкая. Известно, что в суспензионной полимеризации ПМЧ образуются из капель и дисперсность капель изучали по дисперсности конечной полимерной суспензии.

Цель данной работы состояла в изучении влияния дисперсности ПММА на его среднюю ММ. В качестве стабилизаторов использовали сополимер винилпирролидона с винилацетатом (PVP-VA), который ранее не применялся в суспензионной полимеризации ПММА, и его смеси с кремнийорганическим ПАВ α, ω -бис[3-метилсилокси]полидиметилметил-(10-карбоксихецил)-силоксаном (U-851). Выбор PVP-VA был обусловлен его нетоксичностью, высокой поверхностной активностью и образованием межфазных адсорбционных слоев большой толщины; U-851 – способностью формировать в межфазных слоях частиц структурно-механический барьер и обеспечивать высокую устойчивость полимерной дисперсии при проведении гетерофазной полимеризации.

В работе изучены коллоидно-химические свойства данных ПАВ, проведена суспензионная полимеризация в присутствии разных концентраций PVP-VA и его смеси с U-851. Измерены размеры частиц полученных полимеров, молекулярная масса полимера, полученная в частицах разного диаметра.

Установлено, что при полимеризации в присутствии 0,75 % PVP-VA 80% частиц имеет диаметр больше 100 мкм и средняя ММ составляет 40000 г/моль. Это значение ММ позволяет предполагать отсутствие высокодисперсной фракции частиц.

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИГЕКСИЛМЕТАКРИЛАТА И ПОЛИСТЕАРИЛМЕТАКРИЛАТА

*Ершова С.А., Микушева Н.Г., Лезов А.А., Перевязко И.Ю.,
Подсевальникова А.Н., Цветков Н.В.*

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

В рамках данного исследования выполнено определение конформационных и гидродинамических параметров макромолекул полигексилметакрилата (ПГМА) и полистеарилметакрилата (ПСМА) - полимера с самыми длинными боковыми цепями среди полиалкилметакрилатов. Полученные характеристики сопоставлены между собой и с литературными данными.

Анализ образцов был проведен в разбавленных растворах в органических растворителях методами вискозиметрии, скоростной седиментации, динамического рассеяния света, денситометрии, рефрактометрии, а также с использованием компьютерного моделирования без учета растворителя. По совокупности полученных данных были выполнены построения Марка-Куна-Хаувинка (МКХ). Для полимера ПСМА, равновесная жесткость которого заметно выше, в большой степени проявляются эффекты протекания, что видно по значительному показателю степени в уравнении МКХ для вязкости (0.96). При этом показатели в уравнениях для коэффициентов седиментации и диффузии соответствуют показателям, характерным для полимеров в θ -растворителе. Для полимера с более короткими боковыми цепями (ПГМА) превалируют эффекты набухания, которые связаны с отклонением показателей степеней в уравнениях МКХ от 0.5.

Путем расчета величины гидродинамического инварианта была проведена проверка внутренней согласованности экспериментальных данных. Полученные значения соответствуют величинам, характерным для полимеров в хороших и θ -растворителях.

С помощью построения Грея-Блюмфельда-Хирста было оценено значение равновесной жесткости цепей. Наблюдаемое возрастание данной величины для ПСМА по сравнению с ПГМА может объясняться возрастанием стерических взаимодействий между боковыми цепями с увеличением объема бокового заместителя.

Визуализации конформации боковых цепей молекул ПГМА и ПСМА была сделана с применением программного пакета NupurChem.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-33-20013-а. Авторы выражают благодарность Центру диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники Научного парка СПбГУ.

**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ***Ефанова А.А., Русинова Е.В., Вишников С.А.*Уральский федеральный университет
620000, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Известно, что полиэтиленгликоль (ПЭГ) способен образовывать в водном растворе интерполимерный комплекс (ИПК) с полиметакриловой кислотой (ПМАК) за счет водородных связей между карбоксильными группами кислоты и атомами эфирного кислорода ПЭГ. Комплексы гелей ПМАК с ПЭГ являются объектами, конформационное состояние которых может изменяться при изменении pH, концентрации ПЭГ, температуры и других параметров. Комплексы ПМАК с ПЭГ являются перспективными в качестве носителей ферментов и лекарственных препаратов, а также могут использоваться для изготовления селективных мембран. Цель настоящей работы – изучение реологических свойств водных растворов линейной ПМАК и ПЭГ в зависимости от молекулярной массы ПЭГ (от 6000 до 35000 Да).

Реологические свойства растворов изучали в режиме сдвигового течения в зазоре между коаксиальными цилиндрами (система Z10) и в режиме гармонических колебаний на реоскопе Haake MARS с рабочим узлом конус – плоскость (измерительная система С60/1°) в диапазоне температур 298 – 318 К. Частоту колебаний задавали в диапазоне 0,1 – 100 с⁻¹. Амплитуду колебаний (напряжение) варьировали в зависимости от результатов предварительных испытаний растворов в режиме развертки по амплитуде при частоте 0,1 Гц. Получали зависимости комплексной вязкости (η^*), модуля накопления (G') и модуля потерь (G'') от частоты. Обнаружено, что водные растворы линейной ПМАК и водные растворы ПЭГ в диапазоне концентраций 3,0-5,0 масс.% являются вязкими ньютоновскими средами. Показано, что динамические характеристики растворов неоднозначно зависят от длины нейтральных макромолекул. Рассчитаны концентрационные зависимости энтальпий активации вязкого течения растворов.

**ТЕРМОДИНАМИКА МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
В КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНКАХ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ
И ДИСПЕРСНЫХ МАГНИТНЫХ ПОРОШКОВ РАЗНОЙ ПРИРОДЫ***Земова Ю.С., Терзиян Т.В., Сафронов А.П., Русинова Е.В.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В настоящее время композиционные полимерные материалы являются актуальными объектами исследования в различных областях науки. Повышенный интерес обусловлен тем, что в таких материалах сочетаются разнообразные свойства полимерной матрицы и наполнителя. Особое место занимают магнитные полимерные композиционные материалы, где полимерная матрица сочетается с частицами магнитного наполнителя. Выбор полимерной матрицы для таких материалов определяется целями их использования. Так, для использования в медицине полимерная матрица должна быть нетоксичной, экологически безопасной, биоразлагаемой и биосовместимой. Таким требованиям отвечают биополимеры, в частности альгинат натрия. Альгинат натрия является полисахаридом, получаемым из красных и бурых водорослей и состоящим из Na-замещенных звеньев α -L-гулуруновой и β -D-маннуруновой кислот. Наполнение магнитными частицами такого полимера, позволяет получить магнитоуправляемые биосовместимые композитные материалы, которые могут применяться в медицине, например для доставки лекарств. Для таких полимерных композитных материалов одним из факторов, определяющих их свойства, является взаимодействие на границе раздела фаз. Такое взаимодействие можно оценить методом изотермической микрокалориметрии посредством экспериментального измерения тепловых эффектов растворения полимерных композитов.

Целью работы стало получение композитов на основе альгината натрия и магнитных порошков магнетита Fe_3O_4 и Fe с удельной поверхностью $9 \text{ м}^2/\text{г}$ и $6,9 \text{ м}^2/\text{г}$, соответственно. Изучение межфазного взаимодействия в полученных композитах методом изотермической калориметрии.

Образцы композитных пленок с массовым содержанием наполнителя от 10% до 90% были получены методом полива из водного раствора. Удаление растворителя производили в термостате при температуре 50°C .

Экспериментальные данные были получены с использованием микрокалориметра типа Тиана-Кальве. Измерены энтальпии растворения композитных пленок и энтальпии смачивания магнитных порошков водой. С использованием термохимического цикла рассчитаны энтальпии смешения компонентов композитов. На основе полученных данных была рассчитана энтальпия адгезионного взаимодействия. Для системы альгинат натрия – магнетит величина энтальпии адгезии составила $-11,7 \text{ Дж}/\text{м}^2$.

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

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОТВЕРЖДЕНИЯ НАПОЛНЕННЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

Ильинова К.О., Сафронов А.П., Бекетов И.В.

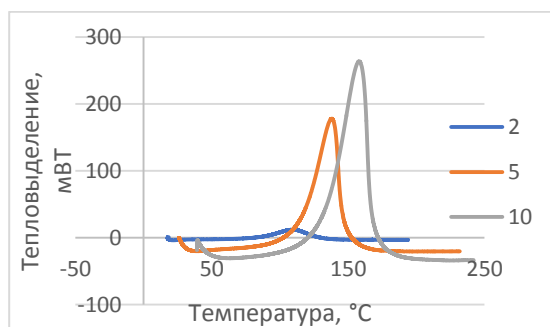
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В качестве полимерной матрицы композиционных материалов широко применяют эпоксидные смолы (ЭС). Необходимым этапом получения материалов на их основе является проведение реакции отверждения.

Целью данной работы являлось calorиметрическое исследование процесса отверждения эпоксидных композитов наполненных наночастицами металлического железа.

Исследование проводилось методом дифференциальной сканирующей calorиметрией (ДСК). Были взяты эпоксидная смола ЭД-20 и отвердитель метафенилендиамин (МФДА) в соотношении (ЭС:МФДА) – 5:1. В качестве наполнителя был взят нанопорошок железа с удельной поверхностью $9,0 \text{ м}^2/\text{г}$, полученный методом электрического взрыва проволоки в Институте электрофизики УрО РАН. Наночастицы железа были сферической формы со средним диаметром 97 нм. Содержание наполнителя в композите составляло 5, 10, 20, 30 и 40 %. Отверждение проводили на сканирующем calorиметре SETARAM DSC-131 в режиме линейного нагрева со скоростями 2, 5 и 10 К/мин в температурном интервале от 20 до 250 °С.

В ходе температурного сканирования были получены термограммы (см. рисунок), из которых видно, что реакция отверждения сопровождается экзотермическим пиком в интервале температур 100–150 °С. С увеличением скорости нагрева экзотермические пики смещаются в область более высоких температур, а значения максимума тепловыделения резко увеличиваются. Было показано, что введение наночастиц железа в эпоксидный композит приводит к снижению температуры максимума тепловыделения в среднем на 10 градусов.



Термограмма отверждения ЭД-20:МФДА (5:1) с 5 % наночастиц Fe при разных скоростях нагрева

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ18-19-00090.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ БИСФЕНОЛА А И ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ В КАМЕННОУГОЛЬНОМ ПЕКЕ

Кабак А.С.^(1,2), Андрейков Е.И.^(1,2), Диковинкина Ю.А.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

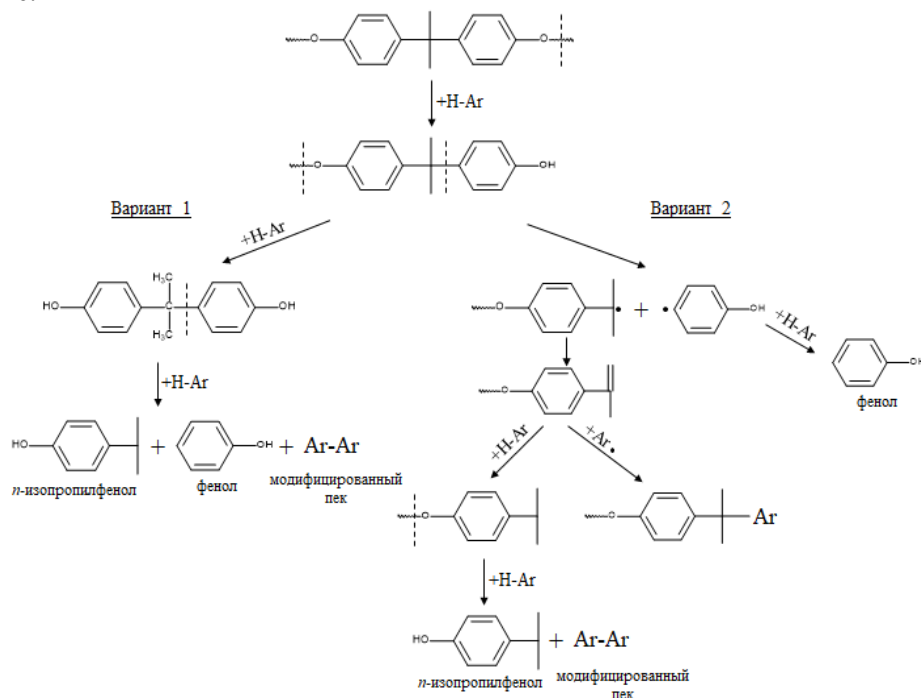
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

⁽²⁾ АО «Восточный научно-исследовательский углехимический институт»

620990, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта, д. 14

Эпоксидные смолы на основе Бисфенола А широко используются в производстве термореактивных полимеров, в том числе полимерных матриц углепластиков и стеклопластиков. Исследование деструкции эпоксидной смолы необходимо для разработки методов утилизации полимерных изделий на ее основе.

Перенос водорода от соединений каменноугольного пекa, используемого в качестве активного растворителя, приводит к повышенному выходу фенольных продуктов при термической деструкции эпоксидной смолы. Показано, что бисфенол А в среде каменноугольного пекa при 320-400°C более реакционноспособен по сравнению с эпоксидной смолой и может быть промежуточным продуктом (вариант 1) для образования моноядерных фенолов, как показано на рисунке.



Механизм деструкции эпоксидной смолы в среде каменноугольного пекa
(H-Ar – полиароматические соединения каменноугольного пекa)

**ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СМЕСЯХ ПОЛИЭТИЛЕНОВ
С РАЗНЫМИ МОЛЕКУЛЯРНЫМИ МАССАМИ***Киселев Н.К.⁽¹⁾, Русинова Е.В.⁽¹⁾, Ключин Е.С.⁽²⁾, Вишнев С.А.⁽¹⁾*⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620000, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19⁽²⁾ Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров
606000, г. Дзержинск, Автозаводское ш., д. 11

Получение смесей полимеров и создание на их основе новых конструкционных материалов является магистральным направлением современной технологии переработки полимеров. Образование совместных кристаллов в смеси полимеров, которое может наблюдаться при наличии изоморфизма смешиваемых полимеров – явление крайне редкое. На сегодня отсутствуют достоверные данные об образовании подобных кристаллов полимеров. Кристаллизация полимеров в бинарных смесях изучена недостаточно. Вместе с тем представляется важным изучение закономерностей кристаллизации полимеров в вязкой среде другого полимера, способного оказывать влияние на структуру расплава и кристаллическую структуру первого полимера, а также установление влияния кристаллизации одного из компонентов смеси на ее механические свойства. Разнообразие свойств фазового разделения смесей полимеров по сравнению с таковыми для бинарных систем полимер-растворитель приводит к тому, что до сих пор не все особенности фазового разделения полимерных смесей поддаются теоретическому обоснованию. На сегодняшний день не опубликовано данных о систематическом исследовании процессов кристаллизации двух кристаллизующихся полимеров. Смеси двух полимергомологов полиэтилена являются удобными модельными системами в данном плане. В этой связи целью работы явилось исследование фазовых переходов в бинарных смесях полиэтиленов с разными молекулярными характеристиками.

Для получения смесей использовали образцы ПЭ с молекулярной массой в диапазоне 10^4 - 10^6 Да. Молекулярную массу ПЭ определяли вискозиметрическим методом из растворов в *o*-ксилоле при 378 К. Степень кристалличности ПЭ определяли методом РСА. Смеси полимеров разного состава готовили методом смешения в растворе *o*-ксилола с последующим испарением растворителя. Температуры плавления и кристаллизации смесей определяли методом точек помутнения в воздушном термостате. Скорость изменения температуры составляла 10 К/час. Получены фазовые диаграммы смесей полиэтиленов. Обнаружен релаксационный характер процессов плавления и кристаллизации смесей: кривая плавления лежит выше кривой кристаллизации, что закономерно и экспериментально подтверждено для кристаллизующихся полимеров. Проведены расчеты термодинамического параметра взаимодействия Флори-Хаггинса (χ). Показано, что величины χ во всей области составов меньше его критического значения.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ МЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Киселева И.А., Русинова Е.В., Вишивков С.А.

Уральский федеральный университет
620000, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Смешение растворов полимеров используется для направленного регулирования их свойств. Структура и свойства интерполимерных комплексов, образованных кооперативной системой водородных связей между сильно-различающимися по пространственному строению и (или) жесткости макромолекулами активно исследуются разными методами. Цель настоящей работы – изучение реологических свойств растворов гибкоцепного слабозаряженного полиэлектролита – полиакриловой кислоты (ПАК) и полужесткоцепного неионогенного полимера – метилцеллюлозы (МЦ).

Реологические свойства растворов изучали в режиме гармонических колебаний на реоскопе Haake MARS с рабочим узлом конус – плоскость (измерительная система С60/1°) в диапазоне температур 298 – 318 К. Частоту колебаний задавали в диапазоне 0,1 – 100 с⁻¹. Амплитуду колебаний (напряжение) варьировали в зависимости от результатов предварительных испытаний растворов в режиме развертки по амплитуде при частоте 0,1 Гц. Получали зависимости комплексной вязкости (η^*), модуля накопления (G') и модуля потерь (G'') от частоты. Обнаружено, что водные растворы ПАК и водные растворы МЦ являются вязкоупругими средами в изученном диапазоне концентраций (5,0 – 15,0 масс. %). Важно отметить, что происходит смена реологического поведения для растворов ПАК и МЦ на гелеподобное: наблюдается так называемый кроссовер при определенной частоте колебаний. При малых значениях частоты величина модуля накопления меньше модуля потерь, с увеличением частоты G' возрастает сильнее, чем G'' . При этом может сложиться ситуация, когда при превышающей определенное значение частоте величина G' , в конце концов, становится больше G'' , и, таким образом, имеет место преимущественно упругое поведение раствора. Если принять, что модуль накопления пропорционален частоте в степени (n), а модуль потерь пропорционален частоте в степени (m), то по их отношению можно сделать вывод о характере системы. Известно, что для растворов отношение n/m превышает 1,20; для гелеобразных систем оно находится в пределах 0,80-1,20. Причем в данном случае принимают во внимание лишь интервал значений частот от 0,1 до (2-3) с⁻¹. В работе проведены расчеты реологических характеристик растворов ПАК и МЦ. Показано, что динамические характеристики растворов МЦ определяется еще и степенью удаленности температуры проведения реологических измерений от области фазового разделения по типу гелеобразования с НКТР. Диаграмма состояния системы МЦ-вода, построенная методом точек помутнения в данной работе, согласуется с литературными данными (НКТР=328 К).

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ ПЛЮРОНИКА RPE 3110

Ковтун И.Д., Романенко Г.А., Цыганов Н.С., Голубков И.В., Сотникова В.И.

МИРЭА – Российский Технологический университет

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

Полимерные частицы с узким распределением частиц по диаметрам нашли применение во многих областях науки и техники. Особый интерес представляют полимерные микросферы с диаметром 0,5-5 мкм. Потребность в полимерных частицах такого диаметра обусловлена возможностью их использования в качестве замены эритроцитов при изготовлении медицинских диагностических тест-систем. Однако, существующие процессы получения таких частиц, такие как затравочная полимеризация и полимеризация с дробной подачей мономера технологически сложны и трудно воспроизводимы. Поэтому задача синтеза полимерных суспензий с узким распределением частиц по размерам в данном интервале размеров крайне актуальна.

В данной работе в качестве способа получения полимерных суспензий с узким распределением предложена гетерофазная полимеризация акриловых мономеров в присутствии нерастворимых в воде ПАВ. Проведение полимеризации в таких условиях позволило исключить возможность образования полимерных частиц из мицелл ПАВ, по механизму гомогенной нуклеации, из микрокапель мономера и обеспечить образование полимерных частиц только по одному механизму, из капель эмульсии. В качестве нерастворимого в воде ПАВ был использован оксиэтилированный полипропиленгликоль, плуроник типа RPE – 3110. В его присутствии была проведена полимеризация акриловых мономеров – метилметакрилата, бутилакрилата и 2-этилгексилакрилата. Использование относительно небольшого количества данного ПАВ позволило получить полимерные суспензии с диаметрами частиц 0,85-1,3 мкм и узким распределением частиц по размерам (см. таблицу).

Характеристики полимерных суспензий, полученных при объемном соотношении фаз мономерный раствор ПАВ/вода 1:4

Соотношение фаз	Содержание ПАВ, %	Скорость полимеризации V, %/мин	Средний диаметр частиц, мкм	Коэффициент полидисперсности, D_w/D_n	Коагулюм
Метилметакрилат	2,0	1,90	1,30	1,04	–
Бутилметакрилат	2,0	0,75	0,85	1,11	–
2-этилгексилат	3,0	0,59	1,03	1,07	–

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2020-794).

**КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ РАЗМЕРОВ
МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В РАСТВОРАХ***Кондрашин А.В., Вишневков 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). Полиэлектролиты в водных растворах обладают рядом специфических свойств, например, полиэлектролитным набуханием, приводящим к увеличению вязкости растворов при уменьшении концентрации полимера. Это связано с изменением размеров макромолекул.

Целью настоящей работы явилось: исследование концентрационной зависимости размеров макромолекул полиметакриловой кислоты в растворах.

Полиметакриловую кислоту (ПМАК) получали методом радикальной полимеризации в водной среде в присутствии инициатора – персульфата аммония. В стеклянный реактор объемом 1 л, снабженный мешалкой, обратным холодильником и термометром для регистрации температуры, загружали указанные в таблице количества воды, 1/2 часть метакриловой кислоты, 1/3 часть персульфата аммония и нагревали до 80 °С. При достижении температуры 80 °С реакционную массу выдерживали 30 мин, при этом наблюдался самопроизвольный подъем температуры до 90-105 °С. Затем загружали следующие порции метакриловой кислоты (1/2 часть), персульфата аммония (1/3 часть), снова выдерживали в течение 30 мин. После снижения температуры в реакторе до 80 °С в реактор вводили оставшуюся часть инициатора и реакционную массу выдерживали 2 часа при заданной температуре, затем охлаждали до 30-40 °С. Полученную кислоту отделяли и сушили в вакууме до постоянной массы.

Исследовали два образца ПМАК с молекулярными массами $M=3.4 \cdot 10^4$ и $2.8 \cdot 10^4$. Растворы ПМАК в воде и 0.02 М HCl готовили при 25 °С в течение 7 суток. Величины pH растворов составляли pH=2 и pH=6. Время истечения растворов определяли с помощью вискозиметра Оствальда при 25 °С.

Были определены характеристические вязкости, концентрационные зависимости относительной и приведенной вязкости. Рассчитаны концентрационные зависимости гидродинамического объема и размеров макромолекул ПМАК и их ассоциатов.

**ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ
И КОМПОЗИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ ЖЕЛЕЗА,
НА ОСНОВЕ КОЛЛАГЕНА**

Кочева А.Н., Терзиян Т.В.

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

Коллаген – белок, который входит в состав кожи человека и животных. Из многих биополимеров, в том числе из коллагена, можно получать плёнки, гели, волокна и композитные материалы. Композиты представляют собой систему из двух разных веществ, где одно из веществ, полимер, формирует сплошную среду, а другое – дискретные частицы, равномерно распределенные в объёме первого вещества. В настоящее время композиты на основе биополимеров находят широкое применение в медицине, поэтому изучение коллагена и композитных материалов на его основе представляет научный интерес. Для изучения взаимодействий на границе раздела фаз в композитных материалах можно использовать термохимические методы, такие как калориметрия. Методом калориметрии измеряется энтальпия разбавления раствора и энтальпия растворения композитов в различных растворителях. Эти величины характеризуют взаимодействия в композитном материале.

Целью данной работы стало измерение энтальпий разбавления растворов коллагена и энтальпий растворения железосодержащих композитных плёнок на основе коллагена. В работе использовался промышленный коллаген фирмы Neocell и магнитные дисперсные порошки. Удельная поверхность порошка Fe $S_{уд}=7,5 \text{ м}^2/\text{г}$, удельная поверхность порошка Fe_3O_4 $S_{уд}=6,9 \text{ м}^2/\text{г}$.

Измерение энтальпий было проведено методом изотермической микрокалориметрии с использованием микрокалориметра типа Тиана-Кальве. Композитные плёнки получали с использованием водной суспензии частиц магнитного порошка и коллагена. Компоненты перемешивались в диссольвере в течение 20 минут со скоростью 1000 об/мин. Плёнки сушили при температуре 40 °С. Коллаген и композитные плёнки помещались в термостат на час при температуре 100 °С для удаления избытка адсорбированной влаги. Затем брали навески образцов и помещали их в тонкостенные стеклянные ампулы. Для измерения энтальпии разбавления растворов в ампулу добавляли предварительно рассчитанное количество воды. Ампулы запаивали, после чего помещали в наполненные водой камеры калориметра. После разбивания ампулы о дно камеры, компьютерная программа фиксировала тепловой эффект процесса.

Результаты калориметрических измерений растворов коллагена позволили рассчитать термодинамические параметры сродства биополимера к воде, а также параметры стеклообразной структуры полимера. Данные измерения энтальпии растворения композитов были использованы для оценки энтальпии адгезии коллагена к поверхности частиц железа и магнетита.

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

**ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ПОЛИДИАЛЛИЛДИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА
С ПОЛИАКРИЛАМИДОМ**

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

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

В настоящее время полиэлектролиты стали объектом повышенного внимания исследователей. Области применения полиэлектролитов постоянно расширяются и, следовательно, растет интерес к их изучению. За последние годы появилось большое число работ, посвященных полиэлектролитам с отрицательной заряженной цепью. Значительно меньше изучены полиэлектролиты с положительно заряженной цепью (катионные полиэлектролиты). Среди них полимерные соединения четвертичного аммония являются наиболее важными и широко используемыми. К числу таких соединений относится полидиаллилдиметиламмоний хлорид ПДАДМАХ. Высокогидрофильные четвертичные аммониевые группы ПДАДМАХ обеспечивают полимеру высокую растворимость в воде, для уменьшения которой его можно модифицировать неионными полимерами путем сополимеризации или получением смесей. Для этой цели может быть использован полиакриламид ПАА. Свойства таких систем в значительной степени определяется термодинамическим взаимодействием их компонентов.

В связи с этим целью данной работы является исследование термодинамических параметров взаимодействия сополимеров ДАДМАХ и АА, а также ПДАМАХ и ПАА с водой, и полимеров друг с другом.

Образцы индивидуальных полимеров и сетчатых сополимеров получены радикальной полимеризацией при $T=90$ °С. Инициатором для сетчатых сополимеров и ПДАДМАХ служил персульфат аммония (ПСА), для ПАА - пероксид водорода. Для сетчатых сополимеров в качестве сшивающего агента использовали метилendiакриламид (МДАА) в мольном соотношении 1:100. Смесей готовили путем смешивания 1%-ых водных растворов индивидуальных полимеров в необходимом соотношении. Удаление воды из образцов проводили сначала сушкой на воздухе при температуре 90 °С, а затем при остаточном давлении 10^3 Па, при 25 °С. Полноту удаления воды контролировали гравиметрически.

На всех образцах изучена равновесная изотермическая сорбция паров воды объемным методом с использованием автоматического анализатора пористости и поверхности ASAP 2020 фирмы Micromeritics. Рассчитаны разности химических потенциалов воды $\Delta\mu_1$, полимерного компонента $\Delta\mu_2$, средние удельные энергии Гиббса смешения полимеров с водой Δg_m . С помощью термодинамического цикла определены энергии Гиббса полимеров друг с другом Δg_x . Для смесей линейных полимеров измерены теплоты смешения с водой и рассчитаны средние энтальпии взаимодействия компонентов смесей Δh_x . По разности величин Δh_x и Δg_x рассчитаны энтропии смешения ПДАДМАХ с ПАА.

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

ЭНТАЛЬПИЯ РАЗБАВЛЕНИЯ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ В ВОДЕ*Курилова Н.М.⁽¹⁾, Нохрин К.А.⁽¹⁾, Манас Кызы А.^(1,2), Сафронов А.П.⁽¹⁾*⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

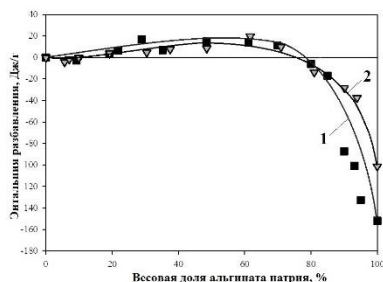
⁽²⁾ УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

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

Альгинат натрия (АН) – полисахарид природного происхождения, получаемый из бурых водорослей. АН представляет собой блок-сополимер, состоящий из Na-замещенных звеньев D-маннуриновой и L-гулуриновой кислот, соотношение которых определяет физико-химические свойства полисахарида.

Однако термодинамические характеристики АН с водой практически не изучены. В связи с этим целью работы являлось определение энтальпии разбавления в воде образцов АН в виде порошка и пленок.

Объектом исследования являлся АН фирмы SigmaAldrich с молекулярной массой 190 кДа. Проведены измерения энтальпии растворения АН в воде и энтальпии разбавления его водных растворов разной концентрации – от 5 до 95% (вес.) АН в растворе. Измерены тепловые эффекты растворения навески порошкообразного АН, а также пленок, приготовленных из 1% водных растворов при 298 К, в избытке воды на калориметре типа Кальве ДАК-1-1. На основании экспериментальных данных были построены концентрационные зависимости энтальпии разбавления растворов АН в воде (см. рисунок).



Концентрационная зависимость энтальпии разбавления пленок (кривая 1) и порошка (кривая 2) альгината натрия в воде при 298 К

Видно, что в обоих случаях концентрационные зависимости имеют знакопеременный характер, что характерно для стеклообразных полимеров. Разбавление растворов с концентрацией менее 10% АН экзотермично, от 10 до 80% – тепловой эффект эндотермичен для обеих систем. Установлено, что тепловой эффект разбавления АН в виде пленок более экзотермичен, чем для порошкообразного АН при содержании АН более 80%. Сложный характер концентрационной зависимости энтальпии разбавления АН связан с разрушением неравновесной структуры полимера и диссоциацией звеньев АН в процессе разбавления раствора.

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

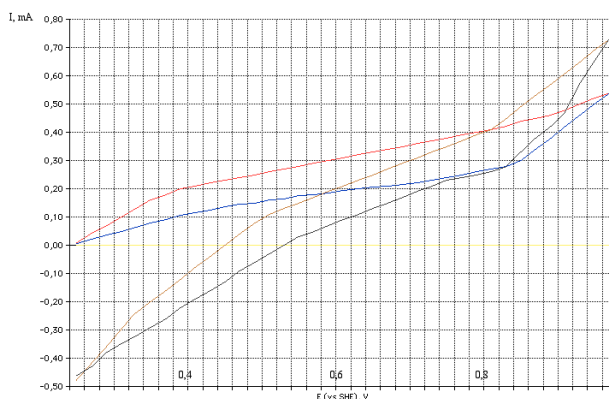
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЛЬТАМПЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ОПТИМИЗИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ ЭЛЕКТРОДОВ БИТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Лакина Н.В., Долуда В.Ю., Сульман М.Г., Лакина М.Е.

Тверской государственный технический университет

170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22

В данной работе проведены электрохимические исследования стабильности и активности модифицированных графитовых электродов с помощью полимерных матриц поливинилпирролидона, ацетилцеллюлозы и полианилина. В полимерные композиты были включены окислительно-восстановительные ферменты путем иммобилизации с использованием хитозана и сшивающего агента глутарового диальдегида. Для измерения вольтамперометрических характеристик использовалась трехэлектродная электрохимическая ячейка с разделенным катодным и анодным пространством. Измерения проводились с помощью потенциостата-гальваностата Р-40Х. Циклические вольтамперограммы электродов представлены на рисунке.



Вольтамперометрическая характеристика биоэлектродов

На рисунке циклической вольтамперограммы, изображенные красной и синей линией, сняты в атмосфере аргона, оранжевая и черная линия, изображение вольтампрограммы снятой в атмосфере кислорода. Очевидно, что оба фермента способны производить значительные количества окислителя H_2O_2 , на что указывают выраженные каталитические волны в условиях оборота. Потенциал, при котором происходит видимое восстановление H_2O_2 , существенно не изменяется для системы HRP:GOx. Более того, изменяя концентрацию глюкозы, можно контролировать выходной ток на биокатоде и доводить его до уровня биоанода. Хроноамперометрические эксперименты, проведенные с системой HRP:GOx, не теряют своей активности в течение 6 часов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №19-08-00186.

**ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЁНОК НА ОСНОВЕ
ПОЛИ(3-ГИДРОКСИБУТИРАТА-со-3-ГИДРОКСИВАЛЕРАТА)
С ДЕПОНИРОВАННЫМ ОРГАНИЧЕСКИМ ПЕРОКСИДОМ**

Липайкин С.Ю., Дорохин А.С., Владимирова А.В.

Сибирский федеральный университет
660041, г. Красноярск, пр. Свободный, д. 79

Циклические органические пероксиды (ЦОП) активно изучаются в качестве эффективных антипаразитарных и противоопухолевых препаратов. Однако ввиду их высокой реакционной способности ЦОП могут обладать существенными системными побочными эффектами, для снижения которых разрабатываются системы контролируемого высвобождения и таргетированной доставки данных лекарственных препаратов. Актуальным направлением в таких работах является использование полимерных плёночных носителей на основе полигидроксиалканоев – сложных полиэфиров гидроксикарбоновых кислот, характеризующихся высокой биосовместимостью, степенью кристалличности и относительно медленной биodeградацией.

Цель работы: получение системы контролируемого высвобождения хлорсодержащего органического пероксида ($C_{17}H_{21}ClO_5$) на основе плёнок поли(3-гидроксибутирата-со-3-гидроксивалерата) (ПЗГБВ).

Плётки ПЗГБВ, содержащие органический пероксид (DF-70) различной концентрации (0.008%, 0.016% и 0.024% масс.), получены методом отлива растворов на шаблон. Толщина плёнок составила 22 ± 2 мкм. Методом атомно-силовой микроскопии установлено (Solver Nano NT-MDT, Russia), что увеличение среднеквадратичной шероховатости и средней шероховатости поверхности прямо пропорционально концентрации включенного пероксида. При содержании DF-70 в плёнке 0.008% угол смачивания (вода в воздухе) увеличивается более чем на 30%: с $62,3 \pm 1,56$ до $92,5 \pm 1,49$ градуса, тогда как свободная поверхностная энергия достигает максимума при содержании DF-70 0.016% и составляет $48,0 \pm 0,71$ эрг/см² по сравнению с $39,05 \pm 0,25$ эрг/см² для пустой плётки. Показано, что присутствие DF-70 в плёнке снижает энергию границы раздела фаз независимо от его концентрации. Выход активного вещества из плёнок в ДМСО определяли спектрофотометрически при длине волны 268 нм. Определено, что полный выход DF-70 из ПЗГБВ-матрикса достигается за 240 часов.

Полученная депо-система обладает цитотоксическим действием по отношению к раковым клеткам линии HeLa, что подтверждают результаты МТТ-теста.

Работы проведены с использованием аналитического оборудования, являющегося собственностью Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Образцы органических пероксидов предоставлены к.х.н И.А. Яременко, научным сотрудником Лаборатории исследования гомолитических реакций Института органической химии Н.Д. Зелинского РАН под руководством А.О. Терентьева.

**КИНЕТИЧЕСКАЯ НЕСТАБИЛЬНОСТЬ РАСТВОРА
АСПАРАГИНАТА ХИТОЗАНА КАК СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ
НАНО- И МИКРОЧАСТИЦ.**

Луговницкая Т.Н.⁽¹⁾, Шипенко К.М.⁽²⁾, Шиповская А.Б.⁽²⁾

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

⁽²⁾ Саратовский национальный исследовательский государственный университет
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

При растворении хитозана (ХТЗ, $\sim\text{-NH}_2$) в кислой среде полимер переходит в солевую форму и приобретает свойства катионного полиэлектролита. На процесс растворения ХТЗ и физико-химические характеристики полученных систем существенно влияет природа используемой кислоты. Так, растворение ХТЗ в биогенной, амфотерной *L*-аспарагиновой кислоте (*L*-Asp) позволяет получать водные растворы аспарагиновокислого хитозана со свойствами, нехарактерными для солевых форм этого полимера с традиционными кислотами (HCl, CH₃COOH и др.).

В работе приводятся результаты исследования кинетической стабильности электрохимических, кислотно-основных и вязкостных свойств системы ХТЗ – *L*-Asp – H₂O. Использовали ХТЗ с ММ = 200 кДа (ЗАО «Биопрогресс») и *L*-Asp (ЗАО «Биоамид»), на основе которых получали водные растворы при мольном соотношении $[L\text{-AspA}]/[\sim\text{-NH}_2] = 0.2 - 1.2$ мономоль/моль.

Установлено, что выдерживание системы ХТЗ – *L*-Asp – H₂O во времени сопровождается изменением удельной электропроводности $\kappa_{\text{уд}}$, pH, относительной вязкости $\eta_{\text{отн}}$ и диэлектрической проницаемости ϵ' . В течение первых 24 час возрастает $\kappa_{\text{уд}}$, pH и уменьшается $\eta_{\text{отн}}$, ϵ' . После ~24 час выдерживания появляется опалесценция, $\kappa_{\text{уд}}$ понижается с реализацией более низких значений, чем в исходном растворе, pH продолжает возрастать, а $\eta_{\text{отн}}$ – уменьшаться. Изменения значений $\kappa_{\text{уд}}$, $\eta_{\text{отн}}$ и ϵ' тем больше, чем ниже мольное соотношение $[L\text{-AspA}]/[\sim\text{-NH}_2]$, а для pH – наоборот. Через ~66 – 72 час хранения в системе происходит фазовое разделение, тип которого охарактеризован как «жидкость – кристалл».

Выявлено, что нестабильность системы ХТЗ – *L*-AspA – H₂O во времени обусловлена конкурирующими эффектами диссоциации солевой формы полимера и ассоциации противоионов с поликатионом. Вследствие данных эффектов в системе со сроком хранения ~24 час формируются изометричные наночастицы (40 – 90 нм), ~48 час – анизодиаметричные микрочастицы (0.6 – 1.4 мкм). Разработаны подходы к препаративному получению нано- и микрочастиц ХТЗ. Обнаружены их высокая биосовместимость и способность ускорять пролиферативную активность эпителиальных и эпителиоподобных клеточных культур.

Проведенные исследования показали принципиальную возможность управления метастабильным состоянием системы ХТЗ – *L*-AspA – H₂O с целью получения биологически активных нано- и микрочастиц.

АДСОРБЦИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ

Макимова А.Г., Терзиян Т.В.

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

Полисахариды относятся к одной из основных групп природных полимеров. Важным представителем полисахаридов является соль альгиновой кислоты – альгинат натрия. Благодаря своим физикохимическим свойствам вещество нашло применение в различных отраслях промышленности. Особенно широко данный полимер используется в пищевой и фармацевтической промышленности. В медицине альгинат натрия применяется в качестве покрытий на частицах в системах доставки лекарственных средств. Разработка данных систем является приоритетной задачей фарминдустрии на сегодняшний день, в связи с этим вопрос взаимодействия полимера с поверхностью твердых частиц является актуальным.

Целью данной работы стало изучение адсорбции из водных растворов альгината натрия на поверхности наночастиц различной химической природы.

В качестве частиц использовали: углерод промышленного производства в форме таблеток, подвергнутый диспергированию (активированный уголь); порошок никеля, где частицы покрыты углеродной оболочкой (NiC); порошок металлического никеля и порошок оксида никеля. Металлсодержащие порошки получены методом электрического взрыва проволоки никеля в окислительной среде для оксида, инертной – для металла, и среде паров органического вещества для получения углеродного покрытия. Синтез порошков проведен на базе Института электрофизики Уро РАН.

Величина адсорбции была определена методом рефрактометрии. Для получения данной величины была построена калибровочная зависимость показателя преломления от концентрации растворов полимера. Содержание альгината натрия в водных растворах составило 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1% масс. Величина показателя преломления определена с помощью рефрактометра DR-A1, откалиброванного по дистиллированной воде при температуре 30 °С. Для проведения сорбционного эксперимента были приготовлены растворы альгината натрия с концентрацией от 0,1 до 1% масс. путем разбавления 1% раствора. Затем в каждый из растворов была помещена навеска измельченного порошка - сорбента массой 1г. Процесс сорбции длился сутки. На заключительном этапе эксперимента растворы подвергались центрифугированию, после чего повторно была измерена величина показателя преломления. Полученные в ходе эксперимента данные были использованы для расчета величины адсорбции полимера.

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

ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ С ВОДОЙ

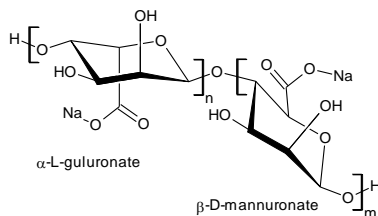
Манас Кызы А.^(1,2), Черемных Л.А.⁽¹⁾, Адамова Л.В.⁽¹⁾, Сафронов А.П.⁽¹⁾

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

⁽²⁾ Уральский научно-исследовательский институт метрологии
620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д. 4

Альгинат натрия АН представляет собой один из распространенных водорастворимых биополимеров. Он обладает биосовместимостью, биоразлагаемостью, нетоксичен и используется в медицине и фармацевтике для иммобилизации клеток и доставки лекарств. Благодаря адсорбирующим, эмульгирующим и регенерирующим свойствам АН применяется в пищевой и косметической отраслях. В большинстве случаев полимер используется в водных средах.

АН является сополимером и состоит из чередующихся Na-замещенных звеньев α -L-гулурановой и β -D-маннурановой и кислот (см. рисунок).



Химическая структура повторяющихся звеньев альгината натрия

Свойства альгината натрия как стеклообразного полимера, находящегося в неравновесном состоянии, определяются его предысторией. В связи с этим целью работы являлось исследование способов и условий получения образцов альгината на термодинамические параметры их растворения в воде.

Использовали АН фирмы SigmaAldrich, молекулярная масса которого, определенная вискозиметрически, составила 190 кДа. Исследовали порошок АН и пленки, приготовленные из 1% водных растворов при температурах: 298, 343, 363, 373 К. Изучали равновесную изотермическую сорбцию паров воды при 298 К с помощью автоматизированного сорбтометра ASAP 2020, в котором реализуется объемный вариант метода изотермической интервальной сорбции.

Проведены расчеты изменений химических потенциалов воды $\Delta\mu_1$, АН $\Delta\mu_2$, средних удельных энергий Гиббса взаимодействия АН с водой Δg_m .

Обнаружено, что изменение температуры приготовления пленок от 298 К до 363 К практически не влияет на сорбционную способность АН и термодинамическое сродство его к воде. При увеличении температуры до 373 К сорбция пленок альгината уменьшается. Сорбционная способность порошкообразного альгината ниже, чем образца в виде пленки.

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

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ Fe-Ru ЧАСТИЦ В СВЕРХСШИТЫХ ПОЛИМЕРАХ И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В СИНТЕЗЕ ФИШЕРА-ТРОПША

Маркова М.Е., Степачёва А.А., Матвеева В.Г., Сидоров А.И., Сульман М.Г.

Тверской государственный технический университет

170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22

Наночастицы металлов, нанесенные на полимерные матрицы, являются одними из наиболее перспективных материалов в катализе. Эти композиты характеризуются такими уникальными свойствами как высокая площадь поверхности, высокая поверхностная энергия, и высокая каталитическая активность. Среди многочисленных методов синтеза нанесенных наночастиц в последние годы большое внимание уделяется использованию сверх- и субкритических флюидов. Использование воды в суб- или сверхкритическом состоянии в синтезе катализаторов (так называемый гидротермальный синтез) позволяет получать высокодисперсные частицы или ультратонкие пленки оксидов металлов из неорганических солей.

В данной работе проведено изучение физико-химических особенностей формирования Fe- и Ru-содержащих частиц на поверхности и в порах полимерной матрицы сверхсшитого полистирола (СПС) при использовании гидротермального метода нанесения. Синтез композита осуществлялся путем со-осаждения гидроксидов металлов в среде субкритической воды с последующим переводом гидроксида в оксидную фазу. Синтезирован ряд образцов с различным содержанием железа: 1%-Ru-2%-Fe/СПС, 1%-Ru-5%-Fe/СПС, 1%-Ru-10%-Fe/СПС. Изучение каталитической активности образцов проводилось в процессе жидкофазного синтеза Фишера-Тропша с использованием н-додекана в качестве растворителя.

Было обнаружено, что осаждение металлосодержащей фазы на полимерный носитель гидротермальным методом приводит к образованию металлосодержащих частиц, равномерно распределенных по внешней и внутренней поверхности полимера. Использование субкритической воды при синтезе композитов приводит к изменению пористости исходного полимера и переходу его структуры с микропористой в мезопористую с бимодальным распределением пор по размерам (2-6 нм и 20-50 нм). При этом такая перестройка практически не оказывает влияния на значение удельной площади поверхности полимера и композита на его основе. Тестирование образцов в жидкофазном процессе синтеза Фишера-Тропша показало, что добавление 1% рутения к железу увеличивает конверсию СО минимум в 2 раза по сравнению с монометаллическим композитом. Было показано, что все синтезированные композиты сохраняют каталитическую активность в течение минимум 80 часов в потоке.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 20-08-00433 и Фонда содействия инновациям (программа У.М.Н.И.К., договор 5539ГУ/2020 от 04.07.2020).

ВЛИЯНИЕ ОДНОРОДНОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА МОДУЛЬ УПРУГОСТИ ПОЛИАКРИЛАМИДНЫХ ФЕРРОГЕЛЕЙ

Михневич Е.А., Старкова Т.Д., Сафронов А.П.

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

Магнитные гели (феррогели) являются гетерогенными системами, структурированными на наноуровне. Феррогель состоит из полимерной сетки водорастворимого полимера и магнитных частиц, встроенных в сеть. Полимерная сетка геля обеспечивает его механическую эластичность, а магнитные частицы обеспечивают чувствительность материала к магнитному полю. Важные свойства феррогеля, например, механические, подвержены сложному сочетанию молекулярных и межфазных взаимодействий в его структуре. Феррогели привлекают большое внимание, потому что они могут изменять форму и объем под влиянием магнитного поля, что делает их перспективными для биомедицинских применений. Такие материалы могут выполнять функции искусственных мышц, целенаправленной доставки лекарств и многое другое.

Цель данной работы заключалась в синтезе феррогелей на основе полиакриламида наполненных ферритом стронция и исследовании влияния однородного магнитного поля на эластический модуль упругости.

Феррогели готовили методом радикальной полимеризации в водном растворе с концентрацией полиакриламида 0.6 М при комнатной температуре. Концентрацию феррита стронция варьировали от 0 до 1 % при сшивке 1:100. Для того чтобы наполнитель хорошо перемешался с раствором полимера (ПАА) использовали ультразвуковую ванну. Объем реакционной смеси составлял 3 мл.

Измерения модуля упругости полученных гелей проводили во внешнем магнитном поле с использованием катушек Гельмгольца с водяным охлаждением, соединенных последовательно с источником питания. Катушки были разделены зазором 4.5 см и располагались либо горизонтально, либо вертикально. Источник питания работал в режиме управления током до 5 А от силы постоянного тока. Направление сжатия всегда было вертикальным, а направление поля было вертикальным (параллельно сжатию) или горизонтальным (перпендикулярно сжатию) в зависимости от ориентации катушек Гельмгольца.

По полученным результатам была построена зависимость модуля упругости от содержания частиц, силы и ориентации приложенного магнитного поля. Показано, что модуль упругости растет при увеличении содержания феррита до 8% (масс.) а затем выходит на насыщение. При наложении магнитного поля вдоль направления деформации поля модуль увеличивается, а при поперечном направлении - не изменяется.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 18-19-00090).

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ НАБУХАНИЯ ФЕРРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛАМИДА В ОДНОРОДНОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Михневич Е.А., Старкова Т.Д., Сафронов А.П.

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

Феррогели являются гибридными материалами получаемыми в результате введения микро- или наномангнитных частиц в сетчатую структуру, образованную полимерными цепями, набухшими в растворителе. При контакте полимера с растворителем всегда происходит его набухание – самопроизвольный процесс поглощения низкомолекулярного растворителя высокомолекулярным веществом, сопровождающийся увеличением массы и объема полимера. Набухание часто является начальным этапом растворения высокомолекулярных веществ. Магнитное поле так же может влиять на процесс набухания феррогеля. Цель данной работы заключалась в исследовании степени набухания и магнитострикции феррогелей на основе полиакриламида наполненных наночастицами магнетита.

Синтез феррогелей проводили при комнатной температуре методом радикальной полимеризации мономера акриламида (АА) концентрацией 0.6 М в воде. Сшивающим агентом выступал метилendiакриламид (МДАА) (сшивка 1:100). В качестве инициатора полимеризации использовали персульфат аммония (ПСА) концентрацией 48 мМ. Катализатором реакции был N,N,N',N'-тетраэтилметилен-1,2-диамин (TEMED). В качестве магнитного наполнителя был использован нанопорошок оксида железа (Fe₃O₄). Содержание магнитных частиц в феррогеле составляло от 0 до 8.5 мас. %.

При введении магнитного порошка в полимерную матрицу геля наблюдалось уменьшение набухания образцов с возрастанием степени наполнения. Получены зависимости поведения феррогелей в магнитном поле напряжённостью 420 мТл. Было обнаружено, что образцы гелей изменяли свой объем при воздействии однородного магнитного поля, а именно увеличивались в ширину, но практически не менялись по высоте с течением времени (см. рисунок).

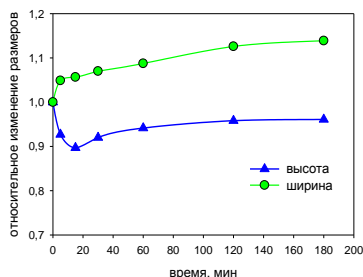


График зависимости изменения размеров геля в магнитном поле

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-90229.

**ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ
В СИСТЕМЕ ГИДРОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА – ВОДА - ЭТАНОЛ***Нагорный Д.А., Галяс А.Г., Вишивков С.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В литературе имеется достаточно большое количество данных о влиянии магнитного поля на жидкокристаллические (ЖК) переходы и структуру бинарных растворов эфиров целлюлозы. Тройным системам типа эфир целлюлозы – растворитель 1 – растворитель 2 (или осадитель) уделяется значительно меньшее внимание. Однако на практике чаще применяются смешанные растворители, состоящие из двух и более компонентов. В связи с этим целью работы стало изучение влияния магнитного поля на фазовые переходы и структуру системы гидроксиэтилцеллюлоза – вода – этанол.

В качестве объектов исследования была выбрана гидроксиэтилцеллюлоза (ГЭЦ) марки Natrosol 250 LR производства фирмы «Aqualon» ($M_n=8.4 \times 10^4$, степень замещения $СЗ=2.5$). Растворителями являлись дистиллированная вода и этанол (95%), чистоту которых оценивали рефрактометрически. Для приготовления растворов навески полимера растворяли в воде, либо в заранее приготовленных водно-этанольных смесях с содержанием этанола от 10 до 50 % масс. Растворы готовили в запаянных ампулах при температуре 295 К в течение месяца. Фазовые переходы и структуру растворов изучали методом точек помутнения, поляризационной микроскопии и с помощью поляризационно-фотоэлектрической установки. Обработку растворов магнитным полем производили следующим образом: ампулы с растворами помещали в магнитное поле и выдерживали в течение трёх суток. Сразу после обработки магнитным полем структуру растворов изучали с помощью поляризационного микроскопа в течение часа. После этого растворы выдерживали при комнатной температуре в течение трёх суток и вновь изучали их структуру.

Изучены фазовые переходы системы ГЭЦ - вода – этанол в интервале температур от 295 до 370 К. ЖК-фаза в системе ГЭЦ – вода – этанол при температуре 295 К образуется в интервале концентраций полимера от 5 до 10 %. Для водных растворов ГЭЦ обнаружено изменение ЖК-структуры под действием постоянного магнитного поля с напряжённостью 3.6 кЭ при комнатной температуре. С ростом концентрации полимера в растворе влияние магнитного поля на его структуру уменьшается. Через трое суток после прекращения воздействия магнитного поля наблюдается восстановление исходной структуры растворов.

**РАЗМЕР И ФОРМА МИЦЕЛЛ
КОКАМИДОПРОПИЛКАРБОКСИБЕТАИНА И ДОДЕЦИЛПИРИДИНИЯ
БРОМИДА В ВОДНЫХ И ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ**

Нгуен Тхи Зиен Хыонг

Белгородский национальный исследовательский университет
308015, г. Белгород, ул. Победы, д. 85

Процессы самопроизвольной агрегации амфифильных веществ в растворах активно изучаются, что связано с широким распространением этого явления в природе, практическими задачами получения продуктов, действие которых базируется на явлении самоассоциации ПАВ. Известно, что ациламидопропилкарбоксібетаины, которые хорошо совместимы с ПАВ других видов, характеризуются хорошим пенообразованием и пеностабилизирующим действием, моющей способностью, а также дерматологической мягкостью, что позволяет использовать их в качестве компонента моющих средств, в первую очередь косметического назначения. Катионные ПАВ типа солей алкилпиридиния используются в составах дезинфицирующих средств. В связи с этим представляет интерес изучение поведения таких ПАВ, причем не только в водных, но и в водно-спиртовых растворах так как спирт может также в состав композиций на основе ПАВ.

Цель работы – изучение мицелл кокамидопропилкарбоксібетаина (КАПБ) и додецилпиридиний бромида (ДДПБ) в водных растворах, а также в смешанном растворителе вода–этанол в присутствии электролитов. В работе использован образец КАПБ Zschimmer&Schwarz и додецилпиридиний бромид (ДДПБ). Гидродинамический диаметр агрегатов и распределение их по размерам в водных и водно-спиртовых растворах в присутствии KBr, а также при различных значениях pH для КАПБ измеряли методом динамического светорассеяния с помощью анализатора Zetasizer Nano-ZS (Malvern Instruments).

Установлено, что додецилпиридиний бромид в присутствии бромида калия ($0,5-1$ моль/дм³) образует мицеллы размером 3,6-3,9 нм, фактор формы – 1.2, т.е. мицеллы сферические. В водно-спиртовых растворах немного увеличивается размер мицелл, что, возможно, обусловлено их «разрыхлением» при включении в них молекул спирта. КАПБ при концентрации $1,8 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, превышающей критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) в пять раз, в водных растворах на «фоне» электролита KBr ($0,05-0,5$ моль/дм³) образует более крупные и асимметричные мицеллы по сравнению с ДДПБ (9,3-12,8 нм, фактор формы 11-15). С ростом pH в интервале 1-13 отмечено уменьшение размера мицелл КАПБ от 19 до 6 нм. В водно-спиртовых растворах (до 20% об. этанола) средний гидродинамический диаметр мицелл примерно тот же, но мицеллы становятся более вытянутыми по сравнению с водным раствором. При некоторых концентрациях КАПБ выше ККМ значение фактора формы достигает 190. В целом выявленная склонность КАПБ к образованию вытянутых имметричных мицелл объясняет известную повышенную вязкость их растворов.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СИНТЕЗА НА СТЕПЕНЬ СЕТЧАТОСТИ ГИДРОГЕЛЕЙ ПОЛИАКРИЛАМИДА

Нохрин К.А., Курилова Н.М., Михневич Е.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, так как они биологически совместимы, их используют в медицине, биоинженерии для изготовления контактных линз, в косметической и реконструктивной хирургии, в качестве матрицы для выращивания клеток. Фундаментальной характеристикой геля является его степень сетчатости, которая представляет собой среднюю длину субцепей между узлами сетки, и которая сильно влияет на степень набухания и механические свойства гидрогеля. Целью данной работы является исследование влияния температуры синтеза гидрогелей на основе полиакриламида на степень их сетчатости.

Гели получали методом радикальной полимеризации. В качестве мономерной смеси использовали акриламид (АА), и 2-гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА) с разным соотношением. Концентрация мономерной смеси составляла 1.6 М. В качестве сшивающего агента использовали метилendiакриламид (МДАА). Мольное соотношение сшивающего агента к мономерной смеси составляло 1:50, 1:100, 1:200, 1:300. Инициатором реакции полимеризации являлся персульфат аммония (ПСА). Иницирование реакции проводили двумя способами. В первом варианте, синтез проводили в воде при комнатной температуре с использованием катализатора N,N,N',N'-тетраметил-1,2-диамина (TEMED). Во втором варианте, синтез проводили без катализатора при нагревании до 80 °С. Далее определяли равновесную степень набухания гелей в воде, на основании которой рассчитывали степень сетчатости с использованием уравнения Флори-Ренера.

Было обнаружено, что в случае иницирования с использованием катализатора при комнатной температуре, равновесная степень набухания гидрогелей, в 1.5-2 раза меньше, чем у гидрогелей, синтезированных при температуре 80 °С без катализатора (см. таблицу). Рассчитанная степень сетчатости гидрогелей в среднем в 2.3 раза больше при синтезе с использованием катализатора. Таким образом, при повышении температуры синтеза, равновесная степень набухания гидрогелей увеличивается, в то время как степень сетчатости уменьшается.

Степень набухания гелей, синтезированных в разных условиях

МДАА:АА	1:50	1:100	1:200	1:300
α (353 К)	12.2	21.2	28.2	39.0
α (TEMED)	8.8	12.8	18.5	22.0

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 18-19-00090).

**ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН
С НАНЕСЕННЫМИ СЛОЯМИ НА ОСНОВЕ СМЕСИ ОКСИДОВ
МАРГАНЦА И КОБАЛЬТА ИЗ СМЕСИ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛЕЙ**

Ньян Хтет Лин, Яровая О.В.

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

В последние годы наблюдался большой интерес к синтезу эффективных катализаторов на основе смеси оксидов марганца и кобальта для их дальнейшего использования во многих каталитических реакциях, в частности реакций окисления органических соединений в разбавленных водных растворах [1]. Целью данной работы является получение каталитически активных мембран с нанесенными слоями из наночастиц оксидов марганца и кобальта - пригодных для очистки сточных вод от органических загрязнителей.

Золи оксида кобальта и диоксида марганца были синтезированы по методикам, описанным в работах [2,3]. Для получения нанесенных слоев использовали золь, полученный путем смешивания свежесинтезированных золь Co_3O_4 и MnO_2 . Было подобрано объемное соотношение золь, при котором система сохраняет свою агрегативную устойчивость в течение несколько недель. Полученный золь представлял собой темно-коричневую опалесцирующую жидкость с величиной рН дисперсионной среды 4,49 и массовым соотношением $[\text{Co}_3\text{O}_4]:[\text{MnO}_2] = [4]:[1]$. Для получения функциональных слоев на поверхности керамических трубчатых мембран из оксида алюминия был выбран аналог метода нафильтровывания, описанного в этой работе [3]. Мембраны с нанесенными слоями сушили при комнатной температуре. Морфологию подложек и нанесенных слоев оценивали по микрофотографиям, полученным с помощью сканирующего микроскопа JSM 6510 LV SSD X-MAX (JEOL Oxford Instruments, Великобритания) в ЦКП РХТУ. Анализ микрофотографий показал, что частицы оксида алюминия, из которого сформирован носитель, покрыты равномерным слоем нанесенных компонентов толщиной около 2 мкм. Рентгенофлуоресцентный анализ поверхности мембраны подтвердил наличие в нанесенном слое как марганца (7,5% мас.), так и кобальта (35,7% мас.). Полученные мембраны в дальнейшем планируются использовать для очистки сточных вод.

1. Zheng X., Han Z., Yang W. et al. 3D $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ heterostructures grown on flexible substrate and their applications in supercapacitor electrodes and photocatalysts // Dalton Transactions. 2016. V. 45. P. 16850–16858.

2. Афанасьев А.М., Яровая О.В. Применение водных дисперсий наночастиц Co_3O_4 для получения каталитических активных мембран. Москва: РХТУ имени Менделеева, 2020. 98 с.

3. Ньян Х.Л., Донина М.В., Хейн М.Л., Яремчук М.С., Яровая О.В. Получение нанесенных слоев диоксида марганца на поверхности трубчатых керамических мембран // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XXX молодеж. науч. конф., УрФУ. Екатеринбург, 2020. 492 с.

**ИММОБИЛИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА
В ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОЙ СЕТКЕ ГИДРОГЕЛЕЙ***Павлова И.А., Чернюк С.Д., Мансуров Р.Р., Сафронов А.П.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Полиэлектролитные гидрогели, благодаря повышенным степеням набухания, являются перспективным материалом для целей иммобилизации в них фотокаталитически активных частиц TiO_2 , применяемых для очистки воды от органических загрязнителей.

Целью данной работы являлось получение композитных гидрогелей полиметакриловой (ПМАК) и полиакриловой (ПАК) кислот с частицами TiO_2 .

Синтез гелей проводили методом радикальной полимеризации акриловой и метакриловой кислот в водном растворе. Инициатор - персульфат аммония. В качестве сшивающего агента использовали N,N-метиленадиакриламид, степень сшивки, задаваемая условиями синтеза, составила 1:100. Частицы TiO_2 вводили в состав геля в виде суспензий. Полимеризацию проводили в цилиндрических формах, в течение часа при температуре 80 °С. Для увеличения степени набухания в реакционную смесь добавляли 0.9 М водный раствор гидроксид калия, частичная нейтрализация кислот не превышала 20%.

Модуль упругости для образцов композитных гидрогелей определяли методом нагружений в водной среде стандартными равновесиями с последующим измерением линейных размеров с помощью катетометра. Равновесную степень набухания в воде определяли гравиметрическим методом.

Было установлено, что при увеличении степени нейтрализации увеличивается способность к набуханию, как ПАК, так и ПМАК. Аналогичная зависимость сохраняется при наполнении данных гелей частицами диоксида титана. При этом показано незначительное влияние наличия частиц на степень набухания гелей. Также было показано, что при нейтрализации полимерной матрицы как ПАК, так и ПМАК наблюдается увеличение модуля упругости независимо от наличия частиц TiO_2 .

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПЛЕНОК ХИТОЗАНА С ЦЕФАЗОЛИНОМ В СРЕДАХ, ИМИТИРУЮЩИХ БИОЛОГИЧЕСКИЕ ЖИДКОСТИ

Пелипенко Д.Ф., Руденко Д.А., Шиповская А.Б.

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

Перспективность использования хитозана (ХТЗ) в медицине и фармацевтической промышленности обусловлена наличием в составе его макромолекул большого количества свободных аминогрупп, определяющих его комплексообразующие свойства. Датчики на основе ХТЗ могут выполнять функцию «молекулярного штопора» или молекулярной «пробки» системы хранения-высвобождения лекарств, выражающуюся расширением материала в определенном диапазоне рН. Это дает возможность для направленной доставки лекарственного препарата в зону запланированной локализации и его контролируемого высвобождения из полимерной матрицы.

Целью работы является исследование изменения геометрических параметров пленок ХТЗ без и с добавлением цефазолина в средах, имитирующих биологические жидкости живого организма.

Использовали пленки ХТЗ солевой и основной химических форм (исходные и модифицированные при 120°С) без и с добавкой цефазолина (Ц). Выбор Ц обусловлен его бактерицидным действием при инфекционно-воспалительных заболеваниях. Изменение линейных размеров определяли электронным микрометром «Микрон» (ООО «Микрон», Россия) с ценой деления 0.01 мм, либо линейкой с ценой деления 0.1 см, рассчитывали изменение объема (ΔV). В качестве модельных сред, имитирующие биологические жидкости, использовали: 0.4 М CH_3COOH (рН = 2.5, желудок), ацетатный буфер 0.2 М CH_3COOH + 0.2 М CH_3COONa (рН = 5.5, плазма крови), дистиллированную воду (рН = 7, кишечник). Эксперимент проводили при 37°С.

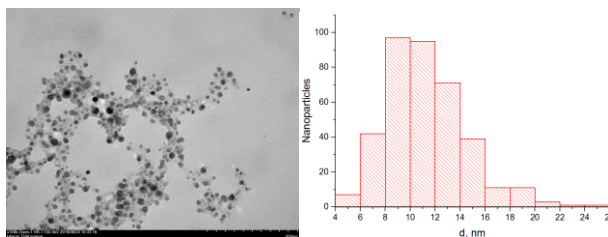
Выявлено, что во всех случаях выдерживание пленок ХТЗ в модельных средах сопровождается существенным увеличением ΔV . Добавление Ц в исходные образцы не влияет на изменение геометрических параметров и расширение таких пленок аналогично исходным. Понижение рН модельной среды увеличивает ΔV . Установлено, что высвобождение Ц из пленки в модельной среде зависит от химической формы и модификации полимера. Поскольку образцы солевой формы водорастворимы, весь Ц полностью высвобождается за время, сопоставимое со временем растворения пленки. Образцы солевой и основной химических форм, подвергнутых термообработки, водонерастворимы, вследствие чего выход лекарства осуществляется за счет увеличения геометрических параметров пленок при их набухании в модельной среде. Высвобождение Ц из пленок основной термообработанной формы составляет ~90%, солевой термообработанной – ~80%.

**ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫЙ
ПОЛИЭФИРОПОЛИ[3-(2-АМИНОЭТИЛ)АМИНО]ПРОПИОНАТ:
СИНТЕЗ, ИОНИЗАЦИЯ И СТАБИЛИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА**

Прытков В.А., Гатаулина А.Р., Ханнанов А.А., Улахович Н.А., Кутырева М.П.

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

Функциональные гиперразветвленные полимеры нашли широкое применение в области создания наноразмерных и самоорганизующихся систем для селективного и контролируемого связывания субстратов различной природы (в том числе ДНК и лекарственных препаратов), молекулярного распознавания и катализа. Целевые характеристики данного класса полимеров определяются полимерной матрицей ядра, но в большей степени природой функциональных терминальных групп. Разработана методика двухстадийного синтеза гиперразветвленного полиэфира второй псевдогенерации, содержащего в терминальных положениях 3-(2-аминоэтил)амино]пропионатные группы - $\text{BH20}(\text{NHEtNH}_2)_n$ ($C_{\text{NHEtNH}_2} = 0.015$ моль/г). Строение полиамина доказано методами ИК и ЯМР спектроскопии. Протолитические свойства $\text{BH20}(\text{NHEtNH}_2)_n$ оценены по данным рН-потенциометрического титрования с использованием функции Бьеррума и математической обработки экспериментальных данных по программе CPRESSP. Среднее значение ступенчатой константы протонирования фрагмента NHEtNH_2 полиамина превышает соответствующее значения для этилендиамина и составило $\text{pK}_{\text{b(ср)}} = 6.01 \pm 0.05$. Установлен блочный механизм протонирования платформы полимера, состав основных протонированных формы $(\text{H}_3\text{L})^{3+}$, $(\text{H}_6\text{L})^{6+}$, $(\text{H}_9\text{L})^{9+}$, $(\text{H}_{12}\text{L})^{12+}$, $(\text{H}_{15}\text{L})^{15+}$, $(\text{H}_{17}\text{L})^{17+}$, $(\text{H}_{25}\text{L})^{25+}$, $(\text{H}_{28}\text{L})^{28+}$. Формирование наночастиц $\text{Ag}/\text{BH20}(\text{NHEtNH}_2)_n$ проводилось в условиях варьирования мольного соотношения Ag^+ - (NHEtNH_2) -фрагменты: 1:4 (HЧ_1), 1:2 (HЧ_2), 1:1 (HЧ_4). Образцы синтезированных наночастиц представляют собой коллоидно-устойчивые растворы: желтого цвета для HЧ_1 , светло-коричневого цвета для HЧ_2 , темно-бурого цвета для HЧ_4 . В электронных спектрах растворов всех образцов наночастиц серебра в ДМСО присутствует полоса плазмонного резонанса в диапазоне 400-450 нм. Методом ПЭМ (см. рисунок) установлено, что во всех образцах наночастицы имеют сферическую форму, диаметр наночастиц составляет для HЧ_1 7 ± 1 нм, для HЧ_2 5 ± 1 нм, для HЧ_4 2.5 ± 0.5 нм. Синтезированные наночастицы перспективны для использования в биомедицинской химии и фармации.



ПЭМ - изображение HЧ_2 (слева) и диаграмма распределения (справа)

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ И ЧАСТИЦ МАГНЕТИТА

Радостева Д.О., Змова Ю.С., Сафронов А.П., Русинова Е.В., Терзиян Т.В.

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

Гель – двухкомпонентная система полимер-растворитель, представляющая собой пространственную сетчатую структуру, образованную из сольватированных макромолекул и их агрегатов. Среди большого разнообразия гелей особое место занимают феррогели. Феррогели представляют собой полимерную сетку, содержащую растворитель, в которую включены магнитные частицы. В настоящее время феррогели активно используются в разных областях науки, благодаря своим физическим свойствам: реологическим, магнитным, электрическим. Особое место занимают реологические свойства, связанные с текучестью, которые обусловлены межмолекулярным взаимодействием. Одной из наиболее перспективных на сегодняшний день областей применения феррогелей является медицина. Феррогели используются в технологии управляемой магнитным полем доставки лекарств и магнитотермии. Для применения феррогелей в медицине полимеры, используемые для их создания, должны соответствовать ряду требований, таких как биосовместимость, нетоксичность и биоразлагаемость. Этим характеристикам соответствуют природные полимеры. Например, полисахариды, в частности альгинат натрия. Альгинат натрия является сополимером и состоит из чередующихся Na-замещенных звеньев α -L-гулуруновой и β -D-маннуровой кислот.

Поэтому целью данной работы стало исследование реологических свойств феррогелей на основе альгината натрия (Sigma-Aldrich) и магнитных частиц Fe_3O_4 производства AlfaAesar с удельной поверхностью $6,9 \text{ м}^2/\text{г}$.

Первоначальным этапом работы стало изучение реологических свойств растворов альгината натрия с разной концентрацией проводили с использованием реоскопа Наакс MARS измерительной системой конус-плоскость ($C 60/1^\circ$). Измерение проводили в режиме осцилляций в диапазоне частот 0,1-100 Гц при напряжении 1 Па. Температура всех опытов составила 25°C . Были получены частотные зависимости динамических модулей (модуль накоплений (G') и модуль потерь (G'')). Обнаружено, что растворы альгината натрия являются вязкоупругими жидкостями, поскольку модуль накопления отличен от нуля. С ростом концентрации при увеличении частоты воздействия происходит увеличение вклада упругих свойств в общие свойства материала, что проявляется в существенном возрастании модуля упругости. Можно ожидать, что с дальнейшим увеличением концентрации можно получить системы с преобладанием упругих свойств.

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

**ИЗМЕНЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ
ПЛЁНОК ГИДРОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ,
ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ МАГНИТНОГО ПОЛЯ**

Рамазанова В.Ю., Галяс А.Г., Вишневков С.А.

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

Магнитное поле способно изменять структуру вещества, причём его воздействие может считаться весьма «мягким» в отличие, например, от механического поля. А применение постоянных магнитов для обработки веществ может принести значительную экономию энергоресурсов, что позитивно отразится на состоянии окружающей среды. Весьма интересным объектом исследования влияния магнитного поля на свойства веществ являются жидкие кристаллы на основе эфиров целлюлозы. Постоянное магнитное поле может стимулировать ориентацию полимерных цепей и влиять на надмолекулярные структуры полимеров в растворе. Вероятно, изменённая структура может сохраняться в твёрдом полимере, что приведёт к изменению его свойств. Однако исследования, выполненные в данном направлении, малочисленны. Поэтому целью работы стало изучение влияния магнитного поля на структуру и сорбционные свойства пленок гидроксиэтилцеллюлозы, полученных из водно-этанольных смесей. В качестве объекта исследования была использована гидроксиэтилцеллюлоза (ГЭЦ) марки Natrosol 250 LR производства фирмы «Aqualon» ($M_n=8.4 \times 10^4$, $C3=2.5$). Растворителями являлись дистиллированная вода и этанол (95%), чистоту которых оценивали рефрактометрически. Плёнки ГЭЦ отливали из водно-этанольных растворов на подложку из двусоориентированной полипропиленовой плёнки 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 изучали методом поляризационной микроскопии с помощью микроскопа Olympus VX-51. Для исследования сорбционных свойств пленок применили весовой вариант статической сорбции при 295 К. Использовали металлические спиральные весы Мак-Бена с чувствительностью 0,31–0,32 мм/мг. Набухание пленок производилось в насыщенных парах воды. Получены кинетические кривые набухания и рассчитаны коэффициенты диффузии воды в пленки ГЭЦ. Обнаружено значительное увеличение коэффициентов диффузии воды в плёнки ГЭЦ, полученных под действием магнитного поля, что связано с дополнительным образованием оптически анизотропных областей в изученных пленках. С увеличением концентрации этанола в поливочных растворах влияние магнитного поля на коэффициент диффузии ослабевает.

ОЦЕНКА ФРАКТАЛЬНОЙ РАЗМЕРНОСТИ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ С РАЗНЫМ ЧИСЛОМ ЛУЧЕЙ В КОМПЬЮТЕРНОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ В ПАКЕТЕ HYPERCHEM

Роднянский Д.А., Сидоренко О.Е., Шестаков А.С.

Воронежский государственный университет
394018, г. Воронеж, Университетская пл., д. 1

Одной из важных характеристик полимерной молекулы является ее фрактальная размерность. Фракталами называют объекты, хаусдорфова размерность которых дробная и превышает топологическую. Одной из важных особенностей фрактальных объектов является самоподобие. Это означает, что геометрический фрактал более или менее единообразно устроен в некотором диапазоне масштабов длины. По этому признаку фракталы разделяют на регулярные (такие, для которых самоподобие является точным) и стохастические (такие, для которых самоподобие носит статистический характер). Физические фрактальные объекты, как правило, относятся к стохастическим фракталам и проявляют самоподобие на ограниченном интервале масштабов. Полимерные макромолекулы в растворах, в высокоэластическом и стеклообразном состояниях являются фракталами и их фрактальные свойства важны для понимания и предсказания физико-химических свойств фрактальных объектов.

В настоящее время детально изучены фрактальные свойства линейных полимеров. В частности, установлена связь фрактальной размерности с жесткостью цепи, величиной сегмента Куна и реакционной способностью макромолекулы, показано наличие фрактальных свойств не только у макромолекулярных клубков, но и в участках сшивок и зацеплений между ними.

Несмотря на это, фрактальные свойства звездообразных полимеров, по-прежнему остаются малоизученными. Данный тип полимеров находит широкое биомедицинское применение, в частности, в качестве компонентов систем доставки лекарственных веществ внутри организма. При этом известны в основном работы, касающиеся трехлучевых полимеров, и очень мало работ, посвященных исследованию звездообразных полимеров с четырьмя и более лучами. В этом отношении интересно оценить возможности применения в молекулярном моделировании полимеров относительно простых программных пакетов, таких как HyperChem для оценки звездообразных макромолекул.

В работе показано, что фрактальная размерность является величиной, которая характеризует конформацию макромолекулы. Для конформаций звездообразных макромолекул, которые отвечают минимуму потенциальной энергии, независимо от числа лучей, и фрактальная размерность, и индекс Флори, в пределах статистических ошибок равны 1. Показано, что для равновесных клубков при увеличении числа лучей фрактальная размерность и средняя концентрация сегментов в полимерном клубке монотонно увеличиваются.

ПРОТОННЫЙ ТРАНСПОРТ В КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАНАХ МФ-4СК + ОКСИД СУРЬМЫ (III)

Сергеев М.Ю., Ярошенко Ф.А., Бурмистров В.А.

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

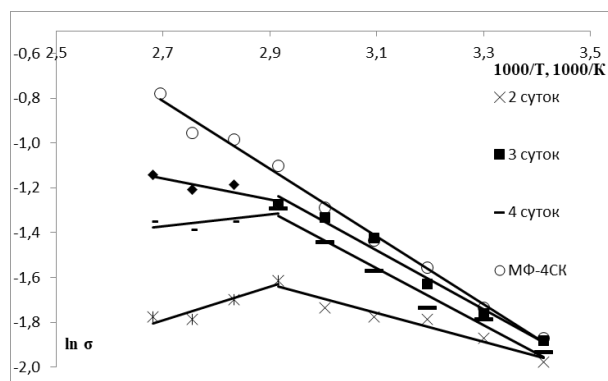
Исследование структуры и протонпроводящих свойств гибридных мембран на основе полимеров и неорганических соединений – одно из перспективных направлений в химии материалов. Перфторированная мембрана МФ-4СК, модифицированная оксидом сурьмы (III), имеет практический интерес, однако в литературе её характеристики не описаны.

Модифицирование мембран МФ-4СК проводилось путем выдерживания их в 10% солянокислом растворе трихлорида сурьмы (III) с различным временем выдержки (2, 3 и 4 дня, соответственно). Гидролиз проводили в десятикратном избытке дистиллированной воды, далее для приведения к стандартным условиям полученные мембраны подвергали кондиционированию. Хранились полученные мембраны в дистиллированной воде при комнатной температуре. Толщина мембран составляла 70 мкм.

Протонпроводящие свойства исследовали с помощью импедансметра Elinx Z – 1500J в диапазоне частот 10Гц – 2МГц и температур 293 – 373 К на специально изготовленной ячейке, измерения проводились в контакте с водой. Сопротивление образцов определили по высокочастотной отсечке, что позволило с учетом геометрии ячейки рассчитать удельную проводимость мембран.

По построенным зависимостям $\ln \sigma$ от обратной температуры найдены значения энергии активации протонной проводимости для исходного образца МФ-4СК (см. рисунок). Для модифицированных мембран на Аррениусовской зависимости, при температурах выше 343К, наблюдается излом на рисунке, что, по всей видимости, связано с протеканием химической реакции в порах мембраны.

В докладе обсуждаются механизмы транспорта и наиболее вероятные химические реакции, протекающие в мембране.



Зависимость $\ln \sigma = f(1000/T)$ для исследуемых мембран

СТАРЕНИЕ БИОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА И ПОЛИЛАКТИДА, СОДЕРЖАЩИХ КЕРАТИН

Смыковская Р.С., Кузнецова О.П., Прут Э.В.

Институт химической физики РАН
119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4

В последние годы одним из основных классов высокоэффективных материалов, помимо металлов и сплавов, керамики и полимерных материалов, являются биокomпозитные материалы. Куриные перья, миллионы тонн которых выбрасываются ежегодно как биологические отходы, представляют собой новый малоизученный источник недорогого сырья, которое можно использовать для производства биоразлагаемых полимерных материалов. Куриные перья состоят главным образом из кератина – жесткого химически устойчивого фибриллярного белка, который может использоваться для разработки новых составов биокomпозитов.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния процессов старения на свойства биокomпозитов.

Композиты ПЭ/кератин и ПЛА/кератин получали в смесителе закрытого типа Plastograph EC (Brabender, Германия) в течение 10 мин при скорости вращения 100 об/мин, при температуре 130°C и 170°C, соответственно. Содержание кератина в ПЭ и ПЛА варьировали от 10 до 40 масс.%.

Старение биокomпозитов исследовали путем их экспонирования во влажной почве с рН = 6–7. Скорость деструкции контролировали по потере массы образцов, взвешивая их через определенные промежутки времени.

Определено, что скорость деградации композиций ПЛА/кератин была в среднем в полтора раза выше, чем у смесей ПЭ/кератин. На 90–ый день нахождения в почве биокomпозиты на основе ПЛА существенно теряли свою целостность, в то время как структура аналогичных по содержанию кератина материалов на основе ПЭ визуально оставалась цельной. Вероятно, это обусловлено различной природой матриц композитов.

Для более детального изучения структуры образцов ПЛА/кератин и ПЭ/кератин, до и после экспонирования в почве, были сделаны рентгеновские микрофотографии. Сканирование образцов выполняли на рентгеновском микротомографе Bruker SkyScan 1172 (Бельгия) с помощью программы SkyScan в течение 3 ч. Метод рентгеновской микротомографии позволяет изучать внутренний объем объекта без разрушения материала.

Установлено, что выдерживание образцов в почве приводит к увеличению общего числа пор за счет вымывания кератина. Причем для смесей ПЛА/кератин поры носят более выраженный характер, чем у образцов ПЭ/кератин.

Таким образом, наличие биodeградируемого компонента в системе и увеличение пористости материала позволяют сделать вывод о потенциальной способности к биоразлагаемости композитов ПЭ/кератин и ПЛА/кератин.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90240.

**ИЗМЕРЕНИЕ МОДУЛЯ УПРУГОСТИ
ФЕРРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ АГАРОЗЫ***Старкова Т.Д., Михневич Е.А., Сафронов А.П.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В настоящее время агар и агароза находят большое применение в различных областях исследования. Очищенная от заряженных примесей агароза в водной среде образует гель с большими порами, размер которых определяется ее концентрацией. Агароза привлекает значительное внимание исследователей в различных областях науки: промышленности, сельском хозяйстве, биотехнологии, экологии и медицине. Расширить функциональные возможности таких систем можно, в частности, за счет введения магнитных частиц в сетчатую полимерную матрицу.

Целью настоящей работы стали синтез феррогелей на основе агарозы и исследование механических свойств данных систем.

Синтез феррогелей проводили при комнатной температуре. В качестве объекта исследования была взята порошкообразная агароза, растворителем служила дистиллированная вода. Для приготовления водных растворов брали навески полимера на аналитических весах, рассчитанные на 3 см^3 растворителя, так чтобы концентрация водного раствора агарозы составила от 1 до 5%. После чего в горячую воду ($T \sim 90 \text{ }^\circ\text{C}$) небольшими порциями добавляли точно взвешенное количество полимера при интенсивном перемешивании. Растворы готовились при перемешивании около 1,5 часов до полной гомогенизации. В качестве магнитного наполнителя для синтеза был использован порошок магнетита с удельной поверхностью $6.9 \text{ м}^2/\text{г}$. Общий объем реакционной смеси составлял 3 см^3 . Содержание магнитных частиц варьировали от 0 до 40 мас. %.

Модуль упругости феррогелей измеряли на цилиндрических образцах в режиме сжатия с использованием лабораторной установки с оптической регистрацией деформации. Для этого вырезали образец геля высотой равной приблизительно его диаметру. Образец помещали в установку и регистрировали начальные размеры с помощью оптической камеры. В дальнейшем феррогель постепенно нагружали массой от 1 до 70 г с помощью разновесов, при каждом ходе регистрируя размеры образца. Таким образом были измерены образцы феррогелей и гидрогель на основе агарозы, использованный в качестве образца сравнения при дальнейшем наполнении. Из полученных данных выявлено, что модуль упругости возрастает при введении наполнителя в полимерную матрицу геля, что говорит о сильном взаимодействии магнитных частиц с полимерной матрицей образца.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-90229.

**СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПОЗИТОВ
НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ МАТРИЦ,
СОДЕРЖАЩИХ ДИОКСИД КРЕМНИЯ И ОКСИДЫ МЕТАЛЛОВ**

*Степачёва А.А., Маркова М.Е., Монжаренко М.А., Рудь Д.В., Якубенюк К.В.,
Дроздова Д.И., Матвеева В.Г., Сульман М.Г.*

Тверской государственный технический университет
170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22

Разработка и синтез новых высокоэффективных катализаторов для различных процессов является одной из приоритетных задач химической технологии. Катализаторы играют важную роль в химических реакциях. Активным компонентом многих катализаторов являются нанесенные металлы, такие как никель, платина, или хром. Так как каталитическую активность проявляет только доступная поверхность металла, необходимо ее максимизировать. Как правило, для этого необходимо синтезировать небольшие кристаллиты металла размером 1 - 10 нм, нанесенные на термически стабильные, высокопористые носители. Способ синтеза нанесенных катализаторов существенно влияет на их активность, селективность и срок службы.

В данной работе изучена структура и каталитическая активность новых композитов, сочетающих в себе как высокую пористость и площадь поверхности сверхсшитых ароматических полимеров, высокую кислотность диоксида кремния, а также каталитическую активность оксидов переходных металлов. Композиты были получены с использованием сверхсшитого полистирола (СПС) нефункционализированного (MN-270) и с трет-аминогруппами (MN-100). Для формирования кремниевой фазы использовались тетраэтоксисилан (ТЭОС) и аминопропилтриэтоксисилан (АПТЭС). Осаждение кремниевой и металлосодержащей фазы проводилось методом гидролитического осаждения в перегретой воде. Синтезированные композиты изучались методами низкотемпературной адсорбции азота, РФЭС, ПЭМ. Исследование каталитической активности композитов проводилось в реакциях десульфирования и деоксигенирования модельных соединений.

Исследование показало, что формирование кремниевой фазы происходит во всех случаях, однако MN-100 обеспечивает ее лучшее распределение за счет ковалентного связывания с трет-аминогруппами на поверхности полимера. Использование ТЭОС в качестве прекурсора кремниевой фазы показало более высокую кислотность полученного композита. Синтезированные композиты показали высокую каталитическую активность, обеспечивающую более 90% конверсии модельных субстратов в реакциях удаления гетероатомов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 19-79-10061) и Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 19-08-00318, 20-08-00080).

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРОВ ПОЛИСАХАРИДОВ*Сулдина Ж.И., Русинова Е.В., Вишков С.А.*Уральский федеральный университет
620000, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Природные полимеры являются важным объектом фундаментальных и прикладных исследований в химии и смежных областях науки и технологии. Среди них полисахариды - разнообразный класс биополимеров, выполняющих ряд важнейших биологических функций: структурную, регуляторную, защитную, а также функцию молекулярного распознавания. На основе полисахаридов предложены и продолжают разрабатываться биологически активные препараты, в частности, иммуномодуляторы. Будучи катионным полисахаридом, хитозан электростатически (за счет первичных аминогрупп) может взаимодействовать в водных растворах с сульфодекстраном, который является анионным полимером. Представляет интерес исследование этого взаимодействия вискозиметрическим методом. Цель настоящей работы – изучение реологических свойств водных растворов декстрана и сульфодекстрана в диапазоне значений pH 2-12 и температур 288-313 К.

Реологические свойства растворов изучали в режиме сдвигового течения (скорость сдвига $0-200 \text{ с}^{-1}$) в зазоре между коаксиальными цилиндрами (система Z10) реоскопа Хаак MARS. Обнаружено, что вязкость эквипонцентрированных растворов сульфодекстрана в два раза больше таковой для декстрана. Растворы обоих полисахаридов ($C=15,0 \text{ масс.}\%$) являются вязкими ньютоновскими жидкостями. Показано, что зависимости вязкости растворов обоих полисахаридов от величины pH проходят через максимум при значении $\text{pH}=6$. Минимальное значение вязкости растворов имеет при $\text{pH}=12$. Из температурных зависимостей были рассчитаны величины теплот активации (ΔH) вязкого течения растворов в приближении активационной теории Френкеля-Эйринга. Обнаружено, что величина ΔH для растворов декстрана возрастает с увеличением pH. Для растворов сульфодекстрана существенной зависимости ΔH не наблюдается.

**ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ И СКОРОСТИ РАСТВОРЕНИЯ
БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ В СОСТАВЕ ТВЕРДЫХ ДИСПЕРСИЙ***Тимофеева В.В.^(1,2), Лебедева О.Е.⁽¹⁾*

⁽¹⁾ Белгородский государственный
национальный исследовательский университет
308015, г. Белгород, ул. Победы, д. 85

⁽²⁾ ООО «Агровет»
308010, Белгородская обл., Белгородский р-н,
Северный пгт., ул. Березовая, зд. 3, стр. 1

В последнее время наблюдается устойчивая тенденция к сокращению добавления в рационы сельскохозяйственных животных кормовых антибиотиков. С каждым днем на рынке появляется большое количество альтернативных продуктов, одним из которых являются органические кислоты. Включение органических кислот или их солей в корм для сельскохозяйственных животных минимизирует число заболеваний и повышает их продуктивность. Бензойная кислота широко используется в ветеринарии, но существенным ее недостатком является низкая биологическая доступность вследствие малой растворимости в воде. Одним из способов повышения растворимости биологически активных веществ является метод получения твердых дисперсий.

Целью работы явилось изучение растворимости и скорости растворения бензойной кислоты из смеси компонентов и твердых дисперсий ее с полиэтиленгликолями (ПЭГ) молекулярной массой 1000, 1500, и 4000 и поливинилпирролидонами (ПВП) молекулярной массой 12000, 17000, 25000 и 30000.

В обоих исследованных случаях – и благодаря получению смеси компонентов, и при образовании твердых дисперсий – повышается растворимость бензойной кислоты по сравнению с чистым веществом. Более значимое увеличение растворимости бензойной кислоты, в 2,93 раза, наблюдается для ее твердых дисперсий с ПЭГ-4000 в соотношении 1:9 и в 3,51 раза – для ее твердых дисперсий с ПВП-12000 в соотношении 1:9. Аналогичные смеси компонентов приводит к увеличению растворимости бензойной кислоты, только в 2,1 раза для ее смеси с ПЭГ-4000 и в 1,13 раза для ее смеси с ПВП-12000.

Полученные результаты исследования скорости растворения свидетельствуют о прямой зависимости между соотношением бензойная кислота: полимер и скоростью ее растворения. В случае твердой дисперсии бензойная кислота: ПЭГ-4000 в соотношении 1:9 максимум концентрации достигался через 5 минут и составлял 0,55%, в случае твердой дисперсии бензойная кислота: ПЭГ-4000 в соотношении 5:5 максимум был достигнут через 40 минут и составил 0,39%. В случае твердой дисперсии бензойная кислота: ПВП-12000 1:9 максимум концентрации достигался через 10 минут после начала эксперимента и составлял 0,58%, в случае твердой дисперсии бензойная кислота: ПВП-12000 5:5 максимум был достигнут через 40 минут и составил 0,29%. Для сравнения: с чистым веществом концентрация 0,29% была достигнута через 60 минут.

**ПОЛИАКРИЛАТНЫЕ НАНОСФЕРЫ ТИПА «ЯДРО-ОБОЛОЧКА»:
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ***Точилов Д.М., Медведева Е.А., Слепцова О.В., Шестаков А.С.*

Воронежский государственный университет

394018, г. Воронеж, Университетская пл., д. 1

Полимерные наночастицы со сложной молекулярной архитектурой активно создаются различными научными коллективами и всё более широко распространяются в химических, биологических и медицинских исследованиях. Используются такие частицы как носители функциональных компонентов, каталитических центров, лекарственных и биологически активных соединений. Разработка и оптимизация методик синтеза полимерных нанообъектов – актуальные задачи современной полимерной науки.

Ядерный компонент полиакрилатных наносфер получали методом полунепрерывной эмульсионной радикальной полимеризации мономера бутилакрилата (БА) или бутилметакрилата (БМА). В качестве инициатора полимеризации использовался персульфат калия, в качестве активатора – метабисульфит натрия; дисперсионная среда – вода. Стабилизация водной эмульсии мономера осуществлялась с помощью полимерного ПАВ Pluronic P123 (триблок-сополимер ПЭГ₂₀-ППГ₇₀-ПЭГ₂₀). Оболочку формировали методом затравочной полимеризации сомономеров N,N-диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМА) и дивинилбензола (ДВБ), выступающего в роли сшивающего агента, на поверхности полученных полибутилакрилатных или полибутилметакрилатных ядер.

Кинетика процесса полимеризации исследовалась гравиметрическим методом и методом динамического рассеяния света, в результате чего был определен момент времени, оптимальный для начала полимеризации сомономеров оболочки. Показано, что один из сомономеров оболочки, ДМАЭМА, несмотря на наличие поверхностно-активных свойств, не обладает свойствами мицеллообразующего ПАВ, поэтому не образует собственной мицеллярной псевдофазы, частицы которой могли бы сольбилизировать молекулы мономера и выступать конкурирующими нанореакторами по отношению к затравочным частицам полиакрилатных ядер. Также показано, что изменение доли сшивающего сомономера ДВБ от 15 до 25 % (масс.) по отношению к сомономеру ДМАЭМА не влияет на размер частиц и устойчивость системы. Меньшая или большая доля сшивающего агента обуславливает коллапс частиц и образование коагулома.

Методом динамического светорассеяния определено, что полученные латексы являются ультрамикрорегетерогенными коллоидными монодисперсными системами, содержащими наночастицы с гидродинамическим радиусом (R_h) от 40 до 60 нм. Частицы имеют сферическую форму, что подтверждается методами просвечивающей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии. Полученные водные дисперсии полимерных наночастиц обладают агрегативной устойчивостью, что обеспечивается структурно-механическим фактором – адсорбированными молекулами полимерного ПАВ на поверхности частиц.

ВЛИЯНИЕ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ТЕРМОДИНАМИКУ РАСТВОРОВ НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ

Ханнанов А.А., Зарипов М., Гатаулина А.Р., Улахович Н.А., Кутырева М.П.

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

Бинарные системы полимер/ПАВ в настоящее время достаточно известны и широко применяются для решения ряда фундаментальных и практических задач, в том числе в области биомедицинской химии и фармации. Представленное исследование направлено на поиск эффективной методики солубилизации гиперразветвленного полиэфирополиола второй псевдо-генерации ВН20 (обладает значимым потенциалом для разработок генной терапии, транспорта ДНК и лекарственных препаратов) с применением технологии создания бинарной системы на основе неионогенного ПАВ Brij-35. Методами динамического рассеяния света, тензиометрии и кондуктометрии были установлены ряд термодинамических параметров бинарной системы ВН20- Brij-35 (см. таблицу).

Термодинамические параметры бинарной системы ВН20- Brij-35

Система	$C_{кр}, M \cdot L^{-1}$	$S_0 \cdot 10^{-24}, M^2$	$-\Delta G_m,$ кДж/моль	$\Delta G_s,$ кДж/моль	$\Gamma_{макс.} \cdot 10^{-3},$ моль $\cdot M^{-2}$	$\pi,$ мН $\cdot M^{-1}$
Brij-35	$4 \cdot 10^{-4}$	1.35	850	442.74	1,23	25
ВН20/ Brij-35	$8 \cdot 10^{-4}$	2.07	340	433.32	0,80	26
		8.30		442.74	0,20	25

Показано, что присутствие ВН20 приводит к образованию совместных агрегатов ВН20/Brij-35, обладающих более высокой поверхностной активностью, чем индивидуальные агрегаты Brij-35. В результате наблюдается двухступенчатое снижение общего поверхностного натяжения Brij-35 в растворе в диапазоне концентраций до точки ККМ, при этом сдвига точки ККМ не происходит. Установлено, что до точки ККМ в бинарной системе ВН20-Brij-35 существуют совместные агрегаты с $d_h=110$ нм, а после точки ККМ нанокapsулы с $d_h=30$ нм. Проведенные исследования позволили разработать эффективную методику солубилизации гиперразветвленного полиэфирополиола ВН20 с целью дальнейшего использования для адресной доставки ДНК и лекарственных препаратов.

**ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
АЛЬГИНАТА НАТРИЯ С ПОЛИАКРИЛАМИДОМ***Черемных Л.А.⁽¹⁾, Манас Кызы А.^(1,2), Адамова Л.В.⁽¹⁾, Сафронов А.П.⁽¹⁾*⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ УНИИМ - филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

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

Неослабевающий интерес вызывают гидрогели на основе природных водорастворимых полисахаридов. Высокая водоудерживающая способность, биосовместимость, отсутствие токсичности и биodeградируемость таких гидрогелей позволяют разрабатывать на их основе новые материалы медицинского назначения. К числу природных гелеобразующих полимеров относят альгинат натрия (АН) - полисахарид, получаемый путем переработки бурых морских водорослей. Он является блочным сополимером, образованным Na-замещенными остатками β-D-маннуриновой и α-L-гулуриновой кислот, соединенными (1-4)-связью.

Способность гидрогелей на основе природных полимеров к биodeградации в ряде случаев является их недостатком. Этот недостаток может быть устранен при использовании комбинации АН с другими полимерами, например, с полиакриламидом (ПАА). ПАА- водорастворимый, нетоксичный полимер линейного строения, широко используемый в различных областях медицины.

При изготовлении материалов на основе нескольких полимеров важно получить устойчивые системы, обладающие высоким стабильным уровнем свойств. Термодинамический подход к изучению многокомпонентных полимерных систем связывает устойчивость композиции со знаком и величиной энергии Гиббса смешения компонентов Δg_x и её второй производной по составу. В связи с этим цель данной работы – исследование термодинамики взаимодействия альгината натрия с полиакриламидом.

Объектами исследования служили пленки АН, ПАА и смесей ПАА-АН различного состава. Образцы готовили в виде пленок из 1% водных растворов. Пленки высушены на воздухе при температуре 70°C, а затем при остаточном давлении 10^3 Па при температуре 25°C. На всех образцах изучена равновесная сорбция паров воды при 25°C объемным методом с использованием автоматического анализатора площади поверхности пористости ASAP 2020.

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 .

Обнаружено, что изотермы имеют S-образный вид, характерный для рыхлоупакованных полимеров, находящихся в стеклообразном состоянии. Сорбционная способность смесей и термодинамическое сродство к воде монотонно уменьшается с увеличением содержания ПАА. Этот эффект будет влиять на скорость биodeградации смесевых материалов.

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

**ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ
ГИДРОГЕЛЕЙ ПОЛИАКРИЛАМИДА РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ СШИВКИ
С ЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА ТИТАНА**

Чернюк С.Д., Мансуров Р.Р., Сафронов А.П.

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

Для эффективной фотокаталитической очистки воды от органических загрязнителей при помощи диоксида титана необходима иммобилизация наночастиц в матрицы различной природы. Полимерные гидрогели наиболее перспективны для этой роли, что во многом обусловлено способностью полимерных сеток к набуханию в водной среде.

Практическое применение гидрогелей предъявляет требования к их физико-механическим свойствам. Целью данной работы являлось изучение влияния степени сшивки и степени наполнения на прочностные свойства гидрогелей полиакриламида с наночастицами диоксида титана.

Были синтезированы композитные гидрогели на основе полиакриламида с частицами TiO_2 различной степени сшивки полимерной матрицы, которая задавалась мольным соотношением сшивающий агент: мономер (1:50, 1:100, 1:200 и 1:300). В качестве мономера использовался водный раствор акриламида с концентрацией 1 М. Для сшивки полимерных цепей использовался N,N-метилendiакриламид различной концентрации в водном растворе. Для инициирования и ускорения полимеризации были использованы персульфат аммония и N,N,N',N'-тетраметилметилendiамин соответственно. С целью наполнения готовили водные суспензии TiO_2 определенных концентраций.

Расстояния между узлами сшивки определяли по данным степени набухания, полученным гравиметрическим методом. Модуль упругости определяли методом нагружений образцов гидрогелей в водной среде стандартными разновесами с последующим измерением линейных размеров оптическим методом. Прочность на разрыв образцов гидрогелей определяли при помощи модернизированных рычажных весов, снабженных специальными зажимами для фиксации нитевидных образцов гидрогелей с обезвоженными концами для надежной фиксации.

Было установлено уменьшение модуля упругости гидрогелей при уменьшении степени сшивки. Прочность на разрыв гидрогелей также уменьшалась при уменьшении степени сшивки. Иммобилизация наночастиц TiO_2 в полимерной матрице полиакриламида вызывает снижение прочности на разрыв композитных гидрогелей.

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

**СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ГЕЛИ
КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В БИОИНЖЕНЕРИИ:
СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ
ИССЛЕДОВАНИЯ**

Шабаров П.А.^(1,2), Сафронов А.П.⁽¹⁾

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

⁽²⁾ Уральский государственный медицинский университет
620068, г. Екатеринбург, ул. Репина, д. 3

Быстрое развитие и активное внедрение в жизнь современных медицинских технологий требуют разработки новых материалов, которые удовлетворяли бы многочисленным условиям. Одними из наиболее перспективных в данном отношении являются материалы в форме гидрогелей, так как они имитируют естественное внеклеточное вещество и обладают высокой биосовместимостью, а их состав и свойства можно довольно легко контролировать в широких пределах.

Целью настоящей работы стали разработка методики синтеза гидрогелей и феррогелей на основе полиакриламида, исследование их физико-механических свойств, а также оценка их потенциальной возможности применения в качестве тканеинженерных конструкций (скаффолдов).

Проведен анализ литературных источников, исследующих проблему получения и биосовместимости полимерных материалов. Разработана и апробирована методика синтеза пластинчатых гидрогелей и феррогелей.

Гидрогели полиакриламида (ПАА) получали методом радикальной полимеризации акриламида в 1.6 М водном растворе. В качестве сшивающего агента использовали метилendiакриламид, который добавляли в количестве, необходимом для обеспечения степени сшивки 1:50, 1:100, 1:200 и 1:300. Инициатором полимеризации выступал пероксодисульфат аммония (концентрация 3 мМ), а катализатором реакции - N,N,N',N'-тетраэтилметилendiамин (TEMED) 4 с концентрацией 5 мМ. Полимеризацию проводили в течение 30 минут при температуре 25°C. Аналогичным образом получали феррогели на основе полиакриламида с внедренными наночастицами оксида железа γ -Fe₂O₃ (ПАА/Fe₂O₃).

Определены основные параметры, характеризующие плотность сетки гидрогелей: степень набухания, число мономерных звеньев субцепи, среднее расстояние полимерной цепи между узлами сшивки средняя геометрическая длины субцепи. Все перечисленные параметры уменьшаются с увеличением степени сшивки, что говорит об увеличении плотности гелей

Проведены эксперименты по оценке биосовместимости полученных материалов. Установлено отсутствие цитотоксичности гелей, а также позитивное влияние наночастиц оксида железа на биологическую активность живых клеток.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минздрава РФ (№ ЕГИСУ НИОКТР:АААА-А18-118041890077-8)

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ПОЛИСАХАРИДОВ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Шубенкин Д.В., Русинова Е.В., Вшивков С.А.

Уральский федеральный университет
620000, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Водные растворы и гидрогели природных полисахаридов широко используются в различных отраслях промышленности в качестве связующих, загущающих, пленкообразующих, клеящих и аппретирующих материалов. В условиях переработки и применения растворы и гели полимеров подвергаются значительным деформациям, которые могут изменять эксплуатационные свойства изделий. Кроме того, в последние годы появляются разнообразные технологические схемы, использующие электромагнитные воздействия на растворы и гели. В этой связи актуальными являются исследования влияния магнитного поля на реологические свойства растворов полисахаридов.

В работе проведены исследования реологических свойств водных растворов декстрана и уксуснокислых растворов хитозана методом ротационной реометрии в режиме сдвигового течения в диапазоне температур 283-338 К, концентраций 30.0 – 45.0 % масс. для растворов декстрана и 1.0 - 3.0 % масс. для растворов хитозана. Реологические свойства изучены в диапазоне значений рН 2,0-11,0 в присутствии магнитного поля с напряженностью 3,7 кЭ. Измерения проводили в измерительных системах Z10 Haake MARS и S21 Rheotest RN 4.2.

Для растворов хитозана обнаружено, что постоянное магнитное поле, направленное перпендикулярно оси вращения ротора, существенно (в 100 раз для 1%-ного раствора) повышает начальную вязкость растворов. Данный эффект уменьшается для значений наименьшей вязкости и при возрастании концентрации растворов. Показано, что двухкратное увеличение времени выдержки растворов хитозана в магнитном поле приводит к еще большему возрастанию их вязкости. Получены данные, показывающие обратимый характер возрастания вязкости растворов хитозана в магнитном поле. Показано, что растворы декстрана и хитозана являются неньютоновскими жидкостями: вязкость растворов уменьшается с ростом скорости сдвигового деформирования. Реологические кривые для растворов хитозана имеют вид, характерный для систем с пределом текучести. Обнаружено, что изменение величины рН растворов декстрана от значения 6.0 к значениям кислых (2.0) или более щелочных (10.0) сред приводит к уменьшению вязкости растворов. Получены данные о релаксационном характере реологического поведения растворов декстрана - кривые, описывающие зависимости эффективной вязкости от скорости сдвигового деформирования при нагрузке и разгрузке не совпадают для растворов во всей исследованной области концентраций и температур.

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ
С ПОВЫШЕННОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬЮ***Щербаков Н.Е., Кузнецов Д.К., Вишивков С.А., Кисеев В.М.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Теплопроводные системы широко используются для обеспечения непосредственного контакта между устройствами теплоотвода и источниками нагрева в различных областях техники, например, в электронике, автомобилестроении, химической технологии, транспорте и пр. В этой связи представляются необходимыми исследования по созданию новых различных полимерных композиционных материалов с повышенной теплопроводностью. Целью данной работы явилось разработка методики получения композиции на основе гидроксипропилцеллюлозы, молекулы которой способны ориентироваться в магнитном поле. В качестве наполнителя использованы обладающие высокой теплопроводностью углеродные нанотрубки (УНТ) производства ООО "ОКСИАЛ.РУ" (г. Новосибирск).

При определении характеристик УНТ использовали сканирующий электронный микроскоп Auriga CrossBeam (Карл Цейсс). Небольшое количество трубок помещали в два миллилитра деионизованной воды и диспергировали в ультразвуковой ванне в течение пяти минут при комнатной температуре. После этого нанотрубки осаждали на медную сетку с углеродным покрытием. Измерения проводили при 5кВ. Определенный диаметр УНТ составил 30-40 нм.

Готовили 5% раствор гидроксипропилцеллюлозы (ГПЦ) в этаноле при комнатной температуре. Суспензии УНТ в этаноле обрабатывали с помощью ультразвукового зонда в течение трех минут при мощности 20 кГц. Полученные суспензии и раствор ГПЦ помещали в цилиндрические тefлоновые формы диаметром 1.5 см и высушивали при нормальном давлении и 35 °С в магнитном поле с напряженностью 3.6 кЭ и в его отсутствие. Затем определяли теплопроводность полученных образцов. Исследована зависимость теплопроводности систем ГПЦ – УНТ при содержании УНТ 3%.

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА СВОЙСТВА СИСТЕМ АГАРОЗА – ВОДА И ГИДРОКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЛОЗА – ВОДА - ЭТАНОЛ*Рыбников А.С., Вишников С.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Изучение фазовых равновесий в полимерных системах является исключительно актуальной задачей, поскольку фазовые переходы во многом определяют структуру, а, следовательно, и свойства систем. Процессы, ведущие к возникновению новых фаз, играют большую роль при проведении полимеризации и поликонденсации, микрокапсулировании, адсорбции из растворов, получении волокон, пленок, мембран. Исследования фазовых равновесий необходимы для развития теории растворов, так как дают возможность экспериментально проверять теоретические положения. Поэтому вопросу фазовых равновесий уделяется большое внимание. В ряде случаев фазовые переходы приводят к гелеобразованию в системах.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния магнитного поля на гелеобразование и реологические свойства системы агароза – вода, а также на фазовые переходы системы гидроксипропилцеллюлоза – вода – этанол.

Исследовали агарозу $[C_{12}H_{18}O_9]_n$ с $M = 2.7 \times 10^4$, линейный полисахарид, получаемый из агара и состоящего из чередующихся остатков β -D-галактопиранозы и 3,6-ангидридо- α -L-галактопиранозы; гидроксипропилцеллюлозу (ГПЦ) с $M = 1 \times 10^5$ и степенью замещения 3. В качестве растворителей использовали бидистиллированную воду и смесь вода-этанол (1/1 об. ч.). Магнитное поле создавали с помощью постоянного магнита с напряженностью поля 7 кЭ. В термостатирующую рубашку, закрепленную между полюсами магнита помещали запаянную ампулу с раствором полимера и охлаждали со скоростью 12 К/ч. Растворы ГПЦ охлаждали от 333 К до температуры помутнения, которую принимали за температуру фазового перехода. Гели получали по двум методикам: 1 – растворы агарозы охлаждали от 373 К до температуры гелеобразования; 2 – растворы охлаждали от 373 К в магнитном поле с напряженностью до температуры гелеобразования и выдерживали в магнитном поле в течение суток при 298 К.

Измерения вязкости 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 3.7 кЭ и направлением силовых линий, перпендикулярным оси вращения ротора.

Наложение магнитного поля приводит к повышению температуры плавления гелей агарозы на 4 – 6 градусов и увеличению вязкости, что обусловлено ориентацией макромолекул относительно силовых линий магнитного поля и образованием более плотно упакованного геля. Обнаружено изменение температуры фазового перехода растворов ГПЦ в магнитном поле.

СЕКЦИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ОЦЕНКА СЕЛЕКТИВНЫХ СВОЙСТВ СОРБЕНТОВ МАРКИ PUROLITE ПО ОТНОШЕНИЮ К БЛАГОРОДНЫМ МЕТАЛЛАМ

Азаренкова А.И., Холмогорова А.С., Неудачина Л.К.

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

Промышленно выпускаемые сорбенты марки Purolite зарекомендовали себя на рынке ионообменных смол в качестве высокеемкостных селективных материалов. Их повсеместно используют как для обессоливания воды, так и для выделения ценных компонентов типа благородных металлов. Целью настоящей работы являлось изучение селективных свойств трех высокоосновных сорбентов: Purolite A560/4790, Purolite A500U/4994 и Purolite A170/4675 по отношению к ионам благородных металлов.

Для проведения исследования готовили раствор, содержащий Ag (I), Pd (II), Pt (IV) и Au (III) с концентрацией каждого компонента 10^{-4} моль/дм³, а также 1,5 моль/дм³ соляную кислоту. Сорбционный раствор пропускали через концентрирующий патрон, заполненный сорбентом. Для проведения десорбции готовили солянокислые растворы тиомочевины с градиентом концентрации последнего компонента от 0,1 до 5%, которые впоследствии пропускали через патрон с сорбентом. Растворы после сорбции и десорбции были измерены на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ICAP 6500, по результатам которого рассчитаны значения сорбционной емкости и степени десорбции ионов металлов (см. таблицу).

Сорбционная емкость сорбентов по благородным металлам

Сорбент	Σa , ммоль/г			
	Ag (I)	Pd (II)	Pt (IV)	Au (III)
Purolite A560/4790	0,0047	0,0213	0,0324	0,0315
Purolite A500U/4994	0,0047	0,0316	0,0332	0,0218
Purolite A170/4675	0,0059	0,0115	0,0086	0,0199

Исследуемые сорбенты обладают достаточно низким значением сорбционной емкости, а также пригодны лишь для группового извлечения ионов металлов. Частичное отделение Au (III) от платиновых металлов и Ag (I) наблюдается на сорбенте Purolite A170/4675.

Использование растворов тиомочевины с градиентом концентрации позволяет практически полностью десорбировать ионы металлов с поверхности сорбентов. Степень элюирования платиновых металлов составляет 60–100%, десорбция Au (III) и Ag (I) протекает количественно.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА (II)
В ОБРАЗЦАХ-ИМИТАТОРАХ СОСТАВА
ВОДЫ ПИТЬЕВОЙ С 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ**

Бульская К.И., Трубачева Л.В.

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

Одним из важнейших нормируемых показателей качества питьевой и природных вод является содержание ионов железа (II, III). Минеральная составляющая сухого остатка питьевых вод представляет собой различные сопутствующие неорганические вещества, суммарная концентрация которых часто превышает 1000 мг/дм³. Высокое содержание неорганических веществ в водных растворах может оказывать влияние на определение массовой концентрации железа общего спектрофотометрическим методом с использованием органического реагента 1,10-фенантролина по ГОСТ 4011-72. Негативное влияние связано с рядом процессов: образование устойчивых комплексных соединений неорганических ионов с железом (II), высокие значения ионной силы приводят к изменению значений активности ионов, и т.д.

Для контроля качества результатов измерений в химической лаборатории нами разработаны образцы-имитаторы, аналогичные по составу природным водам как по макро-, так и по микрокомпонентам. Образцы имеют постоянное содержание таких ионов как железо (II), хлорид-, фосфат-, фторид- ионов и ионов жесткости (кальций и магний). При этом варьировалось содержание сульфат-ионов от 40 до 450 мг/дм³ для подтверждения факта его влияния.

В работе исследовано влияние ряда неорганических ионов в широком диапазоне их концентраций на определение ионов железа (II). Установлено, что такие галогенид-ионы, как Cl⁻ и F⁻, а так же ионы общей жесткости (Ca²⁺ и Mg²⁺) не оказывают существенного влияния на определение содержания Fe (II), результаты согласуются со значениями, рассчитанными по процедуре приготовления. В то же время присутствие SO₄²⁻- и PO₄³⁻- ионов дает заниженные данные по С (Fe²⁺).

В ходе проведения эксперимента для образцов-имитаторов установлены аттестованные значения хлорид-, фосфат-, фторид- ионов и ионов жесткости (кальция и магния). Аттестованные значения содержания ионов железа (II), установленные по процедуре приготовления, подтверждали экспериментально. Проведена метрологическая аттестация образцов-имитаторов состава питьевых вод по способу сравнения с ГСО. Отличия в результатах аттестации двумя способами не превышает 1/3 погрешности методики, что свидетельствует об их незначимости.

**СВЯЗЬ МЕЖДУ СТРОЕНИЕМ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ
УДЕРЖИВАНИЕМ МОНОЦИКЛОАЛКАНОВ
НА НЕПОДВИЖНОЙ ЖИДКОЙ ФАЗЕ СКВАЛАН В УСЛОВИЯХ ГЖХ**

Бочаров Ф.Р.⁽¹⁾, Яшкина Е.А.⁽¹⁾, Светлов Д.А.^(1,2), Яшкин С.Н.^(1,3)

⁽¹⁾ Самарский региональный центр для одаренных детей

443016, г. Самара, ул. Черемшанская, д. 70

⁽²⁾ Филиал «ЦЛАТИ по Самарской области»

443093, г. Самара, ул. Мяги, д. 10а

⁽³⁾ Самарский государственный технический университет

443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

В продолжение проводимых исследований в работе в условиях газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) в широком интервале температур определены основные термодинамические характеристики сорбции (ТХС) молекул предельных моноциклических углеводородов и их алкильных производных на неподвижной жидкой фазе (НЖФ) Сквалан. Сопоставление полученных ТХС циклических углеводородов и линейных молекул алканов с равным числом атомов С, показало заметные различия в величинах $\Delta_{\text{сп}} \bar{H}_i^0$, в то время как значения $\Delta_{\text{сп}} \bar{S}_i^0$ для молекул практически не отличаются, что свидетельствует о большем вкладе энтальпийной составляющей свободной энергии сорбции в хроматографическое удерживание циклических молекул по сравнению с линейными. Установлено, что молекулы диметилциклогексанов, имеющих аксиальное расположение одной CH_3 -группы относительно циклогексанового кольца, удерживаются сильнее, чем их стереоизомеры, у которых обе CH_3 -группы расположены экваториально. Вероятно, это связано с избытком внутренней энергии в таких молекулах, являющегося результатом дополнительных 1,3-диаксиальных взаимодействий CH_3 -групп с атомами Н в соответствующих положениях циклогексанового кольца.

В работе получены зависимости характеристик сорбции от топологических параметров, критических и других физико-химических свойств рассмотренных соединений.

На основании экспериментально полученных хроматографических данных определены предельные коэффициенты активности и на их основе рассчитаны избыточные термодинамические функции смешения изученных циклических углеводородов. Установлено, что для системы "сорбат – Сквалан" характерны отрицательные отклонения от закона Рауля ($\gamma_i^\infty < 1$), усиливающиеся с ростом величины внутреннего напряжения и уменьшением объема молекулы сорбата. Показано, что отрицательные отклонения в ряду изученных соединений обусловлены либо энтропийным ($\bar{S}_i^E > 0$), либо энтальпийным ($\bar{H}_i^E < 0$) факторами.

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
КАК ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЙ ИНСТРУМЕНТ ПРИ РАЗРАБОТКЕ
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ
СЕНСОРОВ**

Бухаринова М.А.

Уральский государственный экономический университет
620144, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта, д. 62

Наноструктурированные сенсоры нашли широкое использование в современном электроанализе. В целях улучшения аналитических характеристик (снижения предела обнаружения, увеличения чувствительности и селективности) сенсоров наибольшее распространение получили металлические наночастицы, в частности, золотые. Разработка высокоэффективных сенсоров требует комплексного подхода. При этом необходимо учитывать, как электрохимические свойства собственно наночастиц, так и особенности электроокисления анализируемого вещества на их поверхности. Для прогнозирования характеристик наноструктурированных сенсоров предложена физико-математическая модель, рассматривающая процессы электропревращения вещества, диффундирующего из объема раствора к поверхности макро- и наноструктурированного электрода с учетом её энергетических особенностей. Работоспособность и адекватность предложенной модели доказана на примере рассмотрения процессов электроокисления нитрит-ионов, аскорбиновой и мочевой кислот.

Сопоставление экспериментальных вольтамперных кривых с теоретически рассчитанными данными позволило установить, что механизм процесса электроокисления нитрит-ионов включает пассивацию поверхности электрода адсорбированными продуктами реакции, наноэффекты в данном случае не наблюдаются. Показано, что окисление аскорбиновой и мочевой кислот протекает по электрохимическому механизму без каталитических стадий и сопровождается размерными эффектами, которые проявляются в сдвиге потенциала максимума и полутолны тока окисления вещества в катодную область тем больше, чем меньше размер наночастиц и больше их свободная поверхностная энергия Гиббса.

Полученные теоретические данные были использованы для создания сенсора на основе углеродной вуали, модифицированной ПАВ (Triton X-100) для определения нитрит-ионов в колбасных изделиях, природных водах, а также сенсора на основе наночастиц золота для определения аскорбиновой и мочевой кислот в различных объектах. Разработанные сенсоры обладают низкими пределами обнаружения, широкими диапазонами линейности и высокой селективностью. Апробация сенсоров проведена на образцах биологических жидкостей и напитков. Достоверность результатов определений подтверждена хорошей корреляцией с независимыми методами сравнения.

Научный руководитель: д.х.н., проф. Стожко Н.Ю.

СОРБЦИЯ ПЛАТИНЫ (IV) СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННЫМИ ПОЛИАМИНОСТИРОЛАМИ В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ*Бучина П.В., Алифханова Л.М.к., Петрова Ю.С., Неудачина Л.К.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Платина благодаря своим уникальным свойствам имеет широкую область применения: она используется в медицине, авиастроении, ювелирном деле, нефтепромышленности, при изготовлении автомобильных катализаторов и т.д. Это стимулирует разработку сорбционно-спектроскопических методов определения платины в различных объектах. Перспективными материалами для этих целей являются комплексобразующие сорбенты на основе аミノполимеров.

Целью работы является изучение сорбционных свойств сульфэтилированного полиаминостирола (СЭПАС) с различными степенями модифицирования по отношению к ионам платины (IV) в динамических условиях.

Синтез сорбентов представлен в [1]. Исследована сорбция хлоридных комплексов ионов платины (IV) СЭПАС 0.5, СЭПАС 0.7 и СЭПАС 1.0 в динамических условиях при pH 2.0. Растворы платины (IV) с концентрацией $2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ пропускали через патрон, содержащий 0.0200 г сорбента, со скоростью 2 см³/мин. Определение содержания ионов металла до и после сорбции осуществляли с использованием спектрофотометра UNICO 2800 по реакции с хлоридом олова (II).

По полученным данным построены динамические выходные кривые сорбции платины (IV) СЭПАС с различными степенями сульфэтилирования. По этим зависимостям рассчитаны значения динамической обменной емкости сорбентов, составившие 27.2, 16.0 и 14.7 мкмоль/г для СЭПАС 0.5, СЭПАС 0.7 и СЭПАС 1.0, соответственно. С целью определения параметров сорбции (констант скорости процесса, емкости колонки и т.д.) проведена математическая обработка динамических выходных кривых сорбции платины (IV) СЭПАС уравнениями Томаса, Юна-Нельсона и Адамса-Бохарта. По результатам проделанной работы можно сделать вывод о том, что с увеличением степени модифицирования уменьшается степень извлечения платины (IV) СЭПАС из индивидуального раствора, что объясняется уменьшением основности атомов азота аминогрупп сорбента и возрастанием электростатического отталкивания между сульфогруппами и хлоридными комплексами платины (IV). Данное обстоятельство является благоприятным с точки зрения возможности селективного извлечения других ионов благородных металлов на фоне платины (IV) с использованием СЭПАС 1.0.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта Аспиранты, № 19-33-90081.

1. Петрова Ю.С., Алифханова Л.М., Неудачина Л.К. и др. // Журн. приклад. химии. 2016. Т. 89. С. 1211–1216.

**ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД
КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЕВРОПИЯ
В ЛАНТАНИДСОДЕРЖАЩИХ ПРОБАХ**

Васильюк К.С., Якупова С.М., Газеева Д.Р., Галимов Д.И.

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

450075, г. Уфа, пр. Октября, д. 141

Хемилюминесцентный метод анализа, благодаря низкому пределу обнаружения (вплоть до аттомольных количеств вещества), точности определения и скорости анализа, широко используется в медицине и аналитической химии. Между тем, примеры применения этого метода для количественного анализа ионов лантанидов, в отличие от фотолюминесценции, неизвестны. В настоящей работе представлены результаты исследования влияния природы лантанида и концентрации ионов европия на яркостные характеристики хемилюминесценции (ХЛ), возникающей в результате автоокисления диизобутилалюминий гидрида ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$, и предложен новый перспективный подход к количественному определению европия в лантанидсодержащих пробах.

Влияние природы лантанида на закономерности ХЛ изучено на примере низкоинтенсивной (квантовый выход – $4 \cdot 10^{-8}$ %) хемилюминесцентной реакции окисления ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ кислородом в ТГФ в присутствии трихлоридов лантанидов $\text{LnCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Yb}, \text{Gd}, \text{Ce}, \text{Tb}, \text{Nd}, \text{Tm}$ и др.). Установлено, что только в присутствии ионов европия наблюдается значительное усиление интенсивности фоновой ХЛ (ФХЛ) с коэффициентом усиления ($\text{КУ} = I_x/I_0$, отношение интенсивностей усиленной и фоновой ХЛ), равным $9 \cdot 10^6$! Для других ионов лантанидов (Yb, Gd, Ce, Tm и др.) усиление ФХЛ вовсе не наблюдается или КУ значительно ниже, чем для европия. Например, КУ для Tb^{3+} равен 100.

С применением четырех модельных систем с загрузкой соединений двухвалентного (EuBr_2) и трехвалентного европия ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{acac})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{fod})_3$) изучены зависимости интенсивности и светосуммы ХЛ от концентрации загружаемого европия. Установлено, что с увеличением начальной концентрации европия интенсивность и светосумма ХЛ увеличиваются прямо пропорционально во всем интервале исследуемых концентраций (10^{-11} – 10^{-2} М). В интервале концентраций 10^{-6} – 10^{-3} М для всех модельных систем получена линейная анаморфоза ($R^2 = 0.99$) в координатах обратных величин эффективности усиления ХЛ $(I_x/I_0 - 1)^{-1}$ от обратных величин концентраций европия $[\text{Eu}^{2+/3+}]^{-1}$. Эта зависимость может служить калибровочной кривой для количественного определения европия в различных лантанидсодержащих пробах. Здесь важно отметить, что минимальная концентрация европия, позволяющая регистрировать усиленную ХЛ, составляет всего $1.6 \cdot 10^{-11}$ М. Описанные выше результаты демонстрируют возможность использования метода ХЛ для определения низких, вплоть до пикомолярных, концентраций европия в лантанидсодержащих пробах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-33-90199).

ВЛИЯНИЕ РЯДА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ Fe(II) С 2,2-ДИПИРИДИЛОМ

Воробьева М.И., Трубачева Л.В.

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

Одним из важнейших нормируемых показателей при экологическом мониторинге питьевых и природных вод, который может оказывать влияние, как на организм человека, так и на различные технологические процессы является железо общее, предельно допустимая концентрация которого в питьевых и природных водах составляет $0,3 \text{ мг/дм}^3$ в соответствии с СанПиН 2.1.4.1074-01. Содержание железа общего определяют по ГОСТ 4011-72 фотометрическим методом с использованием ряда органических реагентов: сульфосалициловой кислотой, 1,10-ортофенантролином и 2,2-дипиридиллом. Согласно данному нормативному документу диапазон определения железа с 2,2-дипиридиллом составляет $0,05\text{-}0,2 \text{ мг/дм}^3$. Нами был выбран дипиридил, с которым ионы железа (II) в водном растворе при pH 3,5-8,5 образуют окрашенные в красный цвет комплексные соединения, окраска которых развивается быстро и устойчива в течение нескольких дней. Интенсивность окраски пропорциональна массовой концентрации железа. Восстановление трехвалентного железа до двухвалентного проводится гидроксилламином.

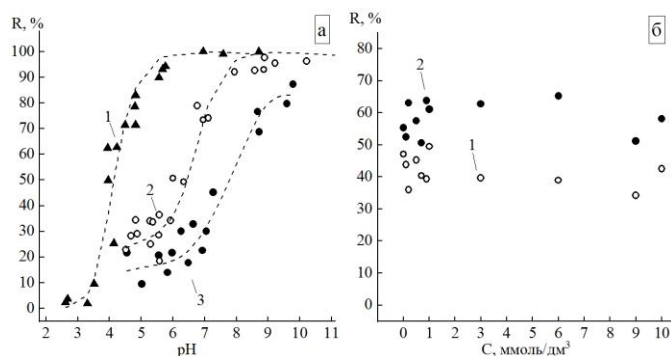
Природные воды редко содержат железо в концентрациях, превышающих ПДК, но в то же время присутствуют сопутствующие ионы, составляющие большую часть общей минерализации питьевых вод, превышающие 1000 мг/дм^3 . На практике зачастую приходится сталкиваться с определением малых количеств ионов железа в присутствии достаточно высоких концентраций неорганических ионов. Поэтому перед нами поставлена цель по исследованию влияния таких неорганических ионов как SO_4^{2-} , Cl^- , F^- , PO_4^{3-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} в ходе определения массовой концентрации железа общего с использованием 2,2-дипиридила фотометрическим методом.

В настоящей работе исследовано влияние неорганических ионов в широком диапазоне их концентраций на определение содержания ионов железа (II). Установлено, что влияние Cl^- и F^- -ионов и ионов жесткости (Ca^{2+} , Mg^{2+}) не превышает границы погрешности, установленные в фотометрической методике выполнения измерений ГОСТ 4011-72. Существенное влияние на результаты измерений содержания железа оказывают SO_4^{2-} и PO_4^{3-} -ионы, что связано с рядом факторов: протекание процессов комплексообразование, высокие значения ионной силы и т.д.

Созданы и исследованы специальные образцы-имитаторы сухого остатка природной воды в виде мелкодисперсных порошковых материалов с постоянным содержанием железа и различным содержанием неорганических ионов, в том числе сульфатов. Оценено его влияние на определение железа общего.

ВЛИЯНИЕ ОСНОВНЫХ МАКРОКОМПОНЕНТОВ ПРИРОДНЫХ ВОД НА СОРБЦИЮ СВИНЦА(II) МОДИФИЦИРОВАННЫМ БЕМИТОМ*Ворончихина Е.А., Газизянова А.Р., Чернова С.П.*Удмуртский государственный университет
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д. 1

В настоящее время для очистки загрязненных вод от ионов тяжелых металлов (Pb(II), Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Cd(II) и др.) широко используются сорбционные методы. В данной работе исследована возможность применения бемита (γ -AlO(OH)), поверхность которого химически модифицирована комплексобразующим лигандом – нитрилтри(метилефосфоновой) кислотой (НТФ), для извлечения ионов Pb(II) из водных растворов в присутствии высоких концентраций ионов Ca(II) и Mg(II), являющихся непреходящими макрокомпонентами всех природных и техногенных систем. Модифицирование поверхности синтетического бемита проводили путем его обработки раствором НТФ в течение 6 ч при 20 °С. Полученный сорбент был исследован методами РФА, РФЭС, СЭМ, ИК-спектроскопии, БЭТ. С увеличением pH раствора наблюдается увеличение степени сорбции ионов Pb(II), Ca(II) и Mg(II). Значения pH, соответствующие 50% сорбции (pH₅₀), составляют: 4,2 (Pb(II)), 6,5 (Ca(II)), 7,9 (Mg(II)) (см. рисунок, а). Значительно более сильная сорбция Pb(II) по сравнению с Ca(II) и Mg(II) в кислой среде позволяет предположить, что в этих условиях возможно селективное извлечение ионов Pb(II). Действительно, было установлено, что при pH около 4 ионы Ca(II) и Mg(II) при концентрациях в 10–100 раз превышающих концентрацию Pb(II) не препятствуют его сорбции (см. рисунок, б).



Зависимость степени сорбции ионов Pb(II) (1), Ca(II) (2), Mg(II) (3) на НТФ-бемите от кислотности раствора (а). Влияние концентрации Ca(II) (1) и Mg(II) (2) на сорбцию Pb(II) ($C(\text{Pb(II)})=0,1$ ммоль/дм³) (б).

Таким образом, полученный нами новый комплексобразующий сорбент на основе бемита дает возможность селективного извлечения ионов Pb(II) из водных систем.

**СЕЛЕКТИВНОСТЬ СОРБЦИИ ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ
ЗОЛОТА(III) И ПЛАТИНЫ(IV) СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ
СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННОГО ПОЛИАЛЛИЛАМИНА
В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**

Гаврилова Д.А., Кузнецова К.Я., Петрова Ю.С., Неудачина Л.К.

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

Одним из важнейших направлений в аналитической химии благородных металлов в настоящее время является разработка сорбционно-спектроскопических методик их определения в различных объектах. При этом предварительное концентрирование аналита в динамических условиях позволяет наиболее экспрессно провести пробоподготовку, не требует разделения фаз фильтрованием и легко поддается автоматизации.

Данная работа направлена на исследование селективности сорбции хлоридных комплексов золота (III) и платины (IV) сорбентом на основе сульфозетилованного полиаллиламина со степенью модифицирования 0.5 и 1.0 (СЭПАА 0.5 и СЭПАА 1.0, соответственно) в динамических условиях. Сорбенты синтезированы в ИОС УрО РАН под руководством к.х.н. А.В. Пестова [1]. Эксперимент проводили путем пропускания раствора, содержащего платину (IV) или золото (III) в концентрации $1-2 \cdot 10^{-4}$ М с рН = 4.0 через патрон с сорбентом массой 0.0100 г. Выходящий из патрона раствор собирали порциями по 10.0 см³ и определяли концентрации ионов металлов в растворах до и после сорбции методом атомно-эмиссионной спектроскопии на спектрометре iCAP 6500. Десорбцию металлов с поверхности СЭПАА проводили в динамических условиях с использованием 1% раствора тиомочевины в 2М растворе HCl.

В результате проведения исследований получены динамические выходные кривые сорбции платины (IV) и золота (III) СЭПАА. Рассчитаны значения динамической сорбционной емкости СЭПАА по платине (IV), составившие 215 мкмоль/г и 3.7 мкмоль/г для сорбентов со степенями модифицирования 0.5 и 1.0, соответственно. Емкости СЭПАА 0.5 и СЭПАА 1.0 по золоту (III) равны >1057 мкмоль/г и 45 мкмоль/г, соответственно. Таким образом, выявлена закономерность уменьшения сорбции платины (IV) и золота (III) СЭПАА с ростом степени его модифицирования, что связано с уменьшением основности аминогрупп в его составе и возрастанием электростатического отталкивания между сульфогруппами и хлоридными комплексами ионов металлов. Это обстоятельство является благоприятным с точки зрения достижения высокой селективности сорбции отдельных ионов благородных металлов при их совместном присутствии в растворе.

1. Alifkhanova L.M.k., Lopunova K.Ya., Pestov A.V. et al. // Separation Science and Technology. 2021. In press.

**ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ГИДРАЗИДА 2-ЭТИЛГЕКСАНОВОЙ КИСЛОТЫ
С ЦЕЛЮ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ
РЕАГЕНТА ДЛЯ ФЛОТАЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ
ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Галкин Д.С., Ельчищева Ю.Б., Чеканова Л.Г.

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

Гидразиды карбоновых кислот эффективны в процессах ионной флотации, осаждения, экстракции ЦМ и как собиратели при флотации сильвина. Выполнен цикл работ по применению гидразидов в качестве флотореагентов для сульфидных полиметаллических руд.

В настоящей работе исследованы физико-химические свойства (устойчивость к гидролизу в щелочной и кислой средах, растворимость, поверхностная активность) гидразида 2-этилгексановой кислоты (Г-2ЭГК).

Рефрактометрическими, гравиметрическими и спектрофотометрическими методами определена растворимость (S) реагента в этиловом спирте ($S=4,98$ моль/л), 0,1 моль/л КОН ($S=5,99 \cdot 10^{-2}$ моль/л), 0,1 моль/л HCl ($S=8,86 \cdot 10^{-3}$ моль/л), воде ($S=5,70 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Реагент хорошо растворим в этаноле и растворах щелочей, умеренно растворим в кислотах и воде.

Необходимым условием для проведения флотации является достаточная устойчивость реагента в кислых и щелочных средах. Исследование гидролитической устойчивости Г-2ЭГК определяли спектрофотометрическим методом в 0,1 моль/л КОН при 20°C ($\lambda=215$ нм, $C_R=1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и 0,1 моль/л HCl при 20°C ($\lambda=205$ нм, $C_R=4,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Реагент достаточно устойчив к гидролизу (через 30 минут степень гидролиза Г-2ЭГК в 0,1 моль/л HCl составила 3,3 %; в 0,1 моль/л КОН - 3,5 %).

Адсорбцию реагента на границе раздела водно-спиртовой раствор – воздух изучали сталагмометрическим методом. Введение Г-2ЭГК в интервале концентраций от $5 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л понижает поверхностное натяжение более, чем в 2 раза. Поэтому можно сделать вывод, что исследуемые растворы реагента обладают поверхностной активностью. Поверхностная активность (G) составила $0,028 \text{ Нм}^2/\text{моль}$.

Установленные свойства исследуемого соединения (хорошая растворимость в растворах щелочей, устойчивость к гидролизу, наличие поверхностной активности) удовлетворяют требованиям, предъявляемым к потенциальным собирателям для флотации.

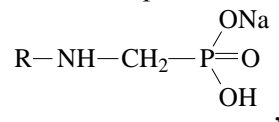
ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РЕАГЕНТА «ФМ-1»

Гиниятуллина Е.А.⁽¹⁾, Юминова А.А.⁽¹⁾, Чеканова Л.Г.⁽²⁾, Ельчищева Ю.Б.⁽¹⁾

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

⁽²⁾ Институт технической химии УрО РАН
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3

К перспективным реагентам для процессов концентрирования ионов редкоземельных металлов относят органические соединения, одновременно содержащие в своем составе атомы фосфора и азота. В качестве комплексообразователя рассмотрен реагент «ФМ-1» в виде 30 % водного раствора, содержащий аминокметилфосфоновые кислоты в виде натриевых солей общей формулы:



где R – нормальный (линейный) углеводородный радикал C₁₀-C₁₄.

«ФМ-1» применяют для нефтедобычи и очистки сточных и технологических вод) от взвешенных частиц и нефтепродуктов [1]. Раствор реагента представляет собой жидкость от светло-жёлтого до темно-коричневого цвета с поверхностным пенным слоем (возможны модификации в твердом состоянии в виде порошка белого цвета); нетоксичен (3-й класс опасности).

В данной работе исследованы физико-химические свойства потенциального флотореагента: поверхностное натяжение растворов, пенообразующие свойства, гидролитическая устойчивость.

Поверхностное натяжение растворов реагента на границе раствор – воздух изучали сталагмометрическим методом. Из полученных данных следует, что «ФМ-1» проявляет поверхностную активность в водных растворах: с увеличением концентрации вещества поверхностное натяжение на границе раздел фаз понижается (в 2,5 раза). Согласно проведенным расчетам, поверхностная активность реагента составила – 0,031 Г, Н·м²/моль, а критическая концентрация мицеллообразования – 1·10⁻³ моль/л. Исследование кинетики пенообразования показало, что реагент образует умеренно устойчивые пены.

Определение степени гидролиза реагента в водных растворах при различных значениях рН изучали спектрофотометрическим методом. Установлено, что реагент наиболее устойчив в кислой и нейтральной средах.

1. Способ воздействия на нефтяной пласт. Евразийский патент на изобретение 014001; МПК E21B 43/22; 2010.08.30.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ СВОЙСТВА
N-(2-ГИДРОКСИБЕНЗОИЛ)-N'-(п-ТОЛУОЛСУЛЬФОНИЛ)ГИДРАЗИНА***Горбунова К.С., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т.*Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15

Представляет интерес изучение ацилсульфонилгидразинов (АСГ), которые к настоящему времени зарекомендовали себя как перспективные хелатообразующие лиганды, образующие при комплексообразовании флотоактивные комплексы.

Целью настоящей работы было исследование физико-химических и поверхностно-активных свойств N-(2-гидроксibenзоил)-N'-(п-толуолсульфонил)гидразина (ГБСГ) для возможного применения реагента в процессах концентрирования цветных металлов.

Методами спектрофотометрии, рефрактометрии и гравиметрии изучена растворимость реагента. Выяснено, что ГБСГ хорошо растворяется в 0,1 моль/л растворе КОН, этаноле и хлороформе; умеренно растворим в толуоле и плохо – в гексане.

Кислотно-основные равновесия в растворах ГБСГ изучали спектрофотометрическим методом. При оптимальной длине волны была построена зависимость оптической плотности от pH раствора реагента. В ходе исследования наблюдали два перегиба, соответствующие двум ступеням диссоциации ГБСГ. Рассчитанные значения констант кислотной диссоциации составили: $pK_{a1} = 7,93 \pm 0,34$ и $pK_{a2} = 10,48 \pm 0,15$. Поэтому предполагается, что комплексообразование реагента с ионами цветных металлов будет происходить в щелочных средах.

Для проведения флотации важным условием является достаточная устойчивость реагента. Гидролитическую устойчивость определяли спектрофотометрическим методом в 0,1 моль/л растворе КОН. По истечении двух часов качественный состав изучаемого раствора ГБСГ был постоянен, и степень гидролиза составила 2,35%.

Адсорбцию ГБСГ на границе раздела водно-спиртовой раствор-воздух изучали с помощью сталагмометрического метода. Реагент снижает поверхностное натяжение на границе стандартный раствор – воздух более чем в два раза, поэтому ГБСГ можно отнести к ПАВ. Поверхностная активность составляет 0,05 Нм²/моль.

При проведении флотации большую роль играет характер и свойства образующихся пен. Ввиду этого интерес представляет изучение устойчивости образующихся пен и изменение их объема во времени. Полученные значения исследований показали, что при концентрации реагента ($C_{ГБСГ} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) происходит быстрое разрушение пены, но при уменьшении концентрации образуются умеренно устойчивые пены, поэтому при проведении ионной флотации, возможно, потребуется введение дополнительного пенообразователя.

ИНСТРУМЕНТАЛЬНАЯ И ВИЗУАЛЬНАЯ ЦВЕТОМЕТРИЯ КАТИОНОВ НИКЕЛЯ (II) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Гринь К.В., Бондарева Л.П.

Воронежский государственный университет инженерных технологий
394036, г. Воронеж, пр. Революции, д. 19

Катионы никеля обладают канцерогенными свойствами, раздражающе действуют на органы дыхания и кожу человека, изменяют иммунобиологическое состояние организма. В связи с этим актуальным является разработка экспресс-методов оценки степени загрязнения вод катионами никеля на уровне ПДК. Поэтому целью работы стало сравнение методов идентификации и количественного определения катионов никеля (II) в водном растворе и установление области их использования с помощью различных фотометрических реагентов.

В работе проведено сравнение способов количественного определения катионов никеля в воде колориметрическим методом с помощью известных фотометрических реагентов для никель: мурексида, дитизона, диметилглиоксима в присутствии различных окислителей: йод и аммиак и определена возможность применения фотометрических реагентов для полуколичественного тест-метода определения катионов никеля в воде с помощью бумажной хроматографии.

Определено, что тест-методы имеют различные пределы обнаружения. Идентификация никеля с диметилглиоксимом в присутствии йода или аммиака является селективной и не трудоемкой, но не достаточно чувствительной, может быть использована для определения никеля выше ПДК. Определение никеля в присутствии мурексида является неселективным, чувствительным и достаточно быстрым, может быть использовано для определения в области пяти ПДК без присутствия других тяжелых металлов. Лучшим методом признано определение никеля в присутствии дитизона, который является чувствительным и селективным, несмотря на свою трудоемкость, способ может быть использован для определения никеля на уровне ПДК.

В работе установлена возможность применения ионообменных смол для полуколичественного тест-метода определения катионов никеля в воде в присутствии катионов железа (II), меди (II) и кобальта (II) с помощью колоночной хроматографии на смоле Токем 200, минимальная идентифицируемая концентрация составляет 2 мкг/дм³.

Для количественного определения никеля (II) получены градуировочные функции с различными фотометрическими реагентами при толщине поглощающего слоя 1, 2 и 3 см и определены величины достоверности аппроксимации. Установлено, что с диметилглиоксимом в присутствии йода минимальная определяемая концентрация никеля составляет 0,2 мкг/дм³, в присутствии аммиака – 0,05 мкг/дм³, с дитизоном минимальная определяемая концентрация составляет 0,02 мкг/дм³, с мурексидом – 0,1 мкг/дм³.

В работе показана применимость фотометрических реагентов для тест-метода определения катионов никеля в воде с помощью бумажной хроматографии.

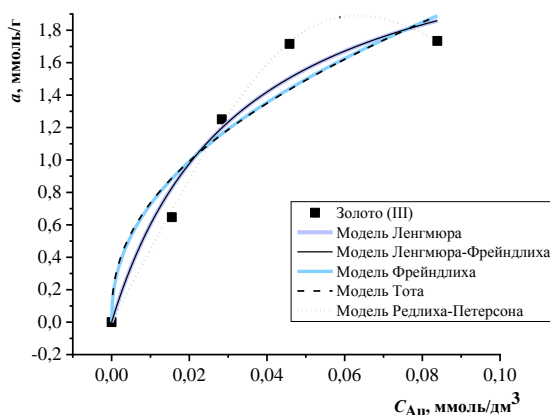
ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЗОЛОТА (III) С РУБЕАНОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТОЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИСИЛОКСАНА

Демиденко Д.А., Холмогорова А.С., Неудачина Л.К.

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

В данной работе изучены параметры сорбции золота (III) на полисилоксане, модифицированном группами рубеановодородной кислоты (РВК).

В ходе исследования нами построена изотерма сорбции золота (III) на дитиооксимирированном полисилоксане с концентрацией привитых групп 1,13 ммоль/г. В последствии она обработана с помощью ряда математических моделей в программе OriginPro 2018. Результаты обработки полученной зависимости представлены на рисунке.



Обработка изотермы сорбции золота (III) на дитиооксимирированном полисилоксане математическими моделями. pH = 6.

Наибольшее значение квадрата коэффициента корреляции (0,998) получено при обработке изотермы уравнением Редлиха-Петерсона. Значение коэффициента сродства $a_r = 2101,16 \text{ (дм}^3)^{\phi} / \text{ммоль}^{\phi}$ указывает на высокое сродство золота (III) к поверхности полисилоксана. Согласно рисунку, сорбционная ёмкость сорбента по ионам металла составляет более 1,7 ммоль/г. Принимая во внимание это значение рассчитано соотношение ионов металла и РВК в образующемся комплексе, оно составило 3:2. Соотношение компонентов в рубеанате золота (III), образующемся в растворе, составляет 7:3. Количество РВК, необходимое для связывания золота (III) на поверхности сорбента, больше, чем в растворе. Вероятно, это связано с понижением гибкости молекулы РВК по причине образования дополнительной связи с поверхностью сорбента.

**ГАЗОАДСОРБЦИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ
ИЗОМЕРОВ СОСТАВА C_7H_9N НА КОЛОНКАХ С ГТС***Дмитриев Д.Н.⁽¹⁾, Яшкина Е.А.⁽¹⁾, Светлов Д.А.^(1,2), Яшкин С.Н.^(1,3)*⁽¹⁾ Самарский региональный центр для одаренных детей

443016, г. Самара, ул. Черемшанская, д. 70

⁽²⁾ Филиал «ЦЛАТИ по Самарской области»

443093, г. Самара, ул. Мяги, д. 10а

⁽³⁾ Самарский государственный технический университет

443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

В продолжение проводимых исследований в работе в условиях газодсорбционной хроматографии на колонке с графитированной термической сажей (ГТС) марки *Carbopak C HT* ("Supelco") были определены основные термодинамические характеристики адсорбции (константы Генри, мольные дифференциальные теплоты и энтропии адсорбции) анилина и изомерных ароматических молекул состава C_7H_9N (бензиламин, N-метиланилин, *o*-, *m*-, *n*-метиланилины).

Установлено, что исследованные вещества элюируются из колонки с ГТС в следующем порядке: анилин < бензиламин \approx *o*-метиланилин < *m*-метиланилин < *n*-метиланилин < N-метиланилин. Такой порядок удерживания изученных соединений обусловлен уплощением в данном ряду их молекул. Так, по данным метода газовой электронографии молекулы бензиламина и *o*-метиланилина имеют не плоское строение, а молекулы *m*-, *n*-метиланилинов и N-метиланилина (за счет эффекта sp^3 - sp^2 -регибридизации) – плоское.

Анализ полученных термодинамических характеристик адсорбции показал, что NH_2 -группа характеризуется большим адсорбционным потенциалом на графите, по сравнению с CH_3 -группой. Следует также отметить, что вклады NH_2 - и CH_3 -групп в теплоту адсорбции на ГТС существенно зависят от их взаимного расположения в молекулах изученных изомеров.

Построенные зависимости между экспериментальными теплотами адсорбции на ГТС, исследованных ароматических азотсодержащих соединений, и их молекулярными поляризуемостями носят линейный характер, что свидетельствует о реализации в системе "адсорбированная молекула – поверхность графита" только неспецифических дисперсионных взаимодействий.

Из экспериментально полученных энтропийных характеристик исследованных веществ, в работе была рассчитана термическая составляющая энтропии вещества в адсорбированном состоянии. Этот термодинамический параметр обусловлен физическим состоянием молекул адсорбата в поле сил адсорбента и включает в себя все степени свободы движения адсорбированной молекулы на поверхности адсорбента. Показано, что термическая составляющая энтропии исследованных ароматических аминов в адсорбированном состоянии близка к энтропии чистых жидких адсорбатов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ИОНИЗАЦИИ АМИНОКИСЛОТ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Дмитриева Д.А., Лебедева Е.Л., Неудачина Л.К.

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

Функциональные группы химических веществ, подвергающиеся протонированию или депротонированию в растворе, характеризуются значением констант кислотно-основной ионизации (K_a) – ключевой физико-химической характеристикой химически и фармакологически важных соединений. Аминокислоты играют одну из главных ролей в нормальной работе организма. Представление о кислотно-основных равновесиях в растворах аминокислот особенно важно при их разделении в аналитических и препаративных целях.

Существует множество аналитических методов для определения значений K_a аминокислот, таких как потенциометрия, кондуктометрия, спектрофотометрия, капиллярный электрофорез, жидкостная хроматография. Среди этого широкого арсенала методов капиллярный электрофорез оказался удобным методом исследования: он позволяет проводить автоматизированные и точные измерения даже для небольшого количества пробы, не требует информации о концентрации анализируемого вещества и большого расхода реактивов.

Целью данной работы является определение констант ионизации аминокислот на примере глицина и его олигопептидов (глицилглицина и диглицилглицина) с помощью капиллярного зонного электрофореза. Установление значений K_a с помощью данного метода основано на измерении эффективной подвижности ионизируемого соединения в серии растворов электролитов с постоянной ионной силой и различным значением рН.

Эффективные подвижности аминокислот были определены в широком диапазоне рН (2,0–10,5), создаваемом фосфатным буферным раствором, при постоянном значении ионной силы 50 ммоль/дм³ и температуре 25 °С. Регистрация электрофореграмм проводилась на системе капиллярного электрофореза «Капель-105М» с УФ-детектированием.

Для расчёта K_a из данных электрофореграмм использовали два метода: линейной и нелинейной регрессии. В первом случае строили зависимость обратного значения эффективной подвижности аминокислоты от обратного значения активности ионов водорода; K_a определяли по тангенсу угла наклона. Второй способ обработки результатов заключался в построении зависимости эффективной подвижности аминокислоты от значения рН буферного раствора. Значения термодинамических констант ионизации рассчитывали с использованием теории Дебая-Хюккеля и сравнивали их с литературными данными. Установлено, что метод нелинейной регрессии характеризуется более высокой точностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке постановления № 211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02.А03.21.0006.

АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ БЫЧЬЕГО СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА

Доме К.В.^(1,2), Акименко З.А.⁽¹⁾, Бычков А.Л.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18

⁽²⁾ Новосибирский государственный университет
630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 1

В настоящее время широкое распространение получили продукты питания с заданными свойствами, использование которых позволяет достичь сбалансированности важных нутриентов: белков, жиров, углеводов и другие. Для увеличения биодоступности специальных продуктов питания в состав включают биологически доступные компоненты такие как свободные аминокислоты и олигопептиды.

В данной работе были использованы два способа получения продуктов переработки бычьего сывороточного альбумина. В первом случае был проведён кислотный гидролиз бычьего сывороточного альбумина в течение 1-12 часов. Полученные образцы были охарактеризованы методами электрофореза в полиакриламидном геле. Для количественного определения белков на гель также наносились градуировочные растворы нативного бычьего сывороточного альбумина с известными концентрациями. Для обработки фотографий полиакриламидных гелей использовали программу Planag для преобразования электрофореграммы в денситограмму. Денситограммы экспортируются в программу «МультиХром-Планар», которая производит дальнейшую обработку данных. Площадь, получаемых хроматографических пиков на денситограмме, зависит от интенсивности полоски белка, что соответствует количеству белка. Расчеты для каждого пика проводили согласно стандартной операционной процедуре ПО «МультиХром Planag». Так были рассчитаны количества белков в различных образцах и степень деструкции белковых молекул. Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии был определён качественный и количественный аминокислотный состав кислотных гидролизатов. Максимальный выход свободных аминокислот был зафиксирован при гидролизе белка в течение 4 часов.

Во втором случае была проведена механическая обработка бычьего сывороточного альбумина в лабораторной планетарной мельнице АГО-2 в течение 5-30 минут. Полученные образцы были проанализированы в тех же условиях. В результате были получены образцы с увеличенным содержанием свободных аминокислот и олигопептидов. Таким образом, благодаря химическому и физическому воздействию можно получить биологически доступные олигопептиды и свободные аминокислоты. Однако механическая обработка является более перспективным методом, так как не требует использования биологических или химических агентов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № FWUS-2021-0005).

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРА НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО ПОЛИТИТАНОСИЛОКСАНА***Дягилева П.Д., Лакиза Н.В.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Для решения экологических проблем наиболее распространенными являются сорбционные методы. Данные методы легко автоматизируются, а также обладают высокими значениями коэффициентов концентрирования и селективности разделения.

Целью настоящей работы является изучение влияния природы и кислотности раствора на сорбционные свойства материала на основе смешанных оксидов кремния и титана по отношению к ионам меди (II), кобальта (II), никеля (II), цинка (II), свинца (II), кадмия (II).

Влияние состава и кислотности раствора на сорбционную способность сорбента изучали методом ограниченного объема, в статических условиях из аммиачно-ацетатного и аммиачного растворов.

Из аммиачно-ацетатного раствора карбоксиэтилированный полититаносилоксан в наибольшей степени (60 %) извлекает ионы свинца (II) при значении pH 8,0. Максимальная степень извлечения ионов кобальта (II), меди (II) и цинка (II) составляет 10–15 % и наблюдается в диапазоне pH 7,5–8,0. Ионы никеля (II) и кобальта (II) в исследуемом диапазоне кислотности практически не извлекаются.

С уменьшением кислотности аммиачного раствора сорбция токсичных металлов также увеличивается, достигает максимального значения, а затем уменьшается. Степень извлечения ионов токсичных металлов составляет не более 30 % в диапазоне pH 5,5–7,5.

Различие в оптимальных интервалах кислотности и степенях извлечения обусловлены формой нахождения ионов металлов в исследуемых буферных системах. Анализ полученных зависимостей и диаграмм распределения комплексных частиц в аммиачном и аммиачно-ацетатном растворах показывает, что увеличение сорбируемости токсичных металлов в обеих исследуемых системах обусловлено увеличением мольной доли аммиачных комплексов извлекаемых металлов.

**УСЛОВИЯ СЕЛЕКТИВНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА (Ш)
И СЕРЕБРА (I) С ПОМОЩЬЮ УГОЛЬНО-ПАСТОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ**
Евсеев М.Е.⁽¹⁾, Холмогорова А.С.⁽¹⁾, Неудачина Л.К.⁽¹⁾, Пузырев И.С.⁽²⁾, 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 настоящей работе определены характеристики угольно-пастовых электродов (УПЭ), модифицированных N,S-содержащими полисилоксанами, которые применяли для определения Au^{3+} и Ag^+ методом потенциометрического титрования в присутствии мешающих ионов.

В ходе работы сконструированы УПЭ, модифицированные 3-аминопропиловым (АПП), 2-аминоэтил-3-аминопропиловым (АЭАПП) и дитиооксанидиновым (ДТОАП) полисилоксанами. Применяемые сорбционные материалы ранее показали высокие селективные свойства в отношении сорбции золота (Ш) и серебра (I) [1]. По этой причине принято решение использовать данные полисилоксаны в роли составной части УПЭ для повышения селективности определения ионов благородных металлов.

Для определения селективных свойств сконструированных УПЭ проводили потенциометрическое титрование раствора, содержащего золото (Ш) или серебро (I), а также один из мешающих ионов: Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} или Al^{3+} . В роли титранта выступал раствор иодида калия.

Установлено: на определение золота (Ш) не влияют 100- и 1000-кратные избытки мешающих ионов, однако при увеличении их концентрации на порядок (до 10000-кратного избытка) определение становится невозможным, так как на кривых титрования отсутствует скачок разности потенциалов, графики имеют прямолинейную зависимость. Количество цинка (II), никеля (II) и свинца (II), превышающее количество серебра (I) в 10000 раз, не мешает определению благородного металла. Медь (II) и алюминий (III) в аналогичных условиях не позволяют определить содержание интересующего компонента, что, вероятно, связано с образованием йодидов соответствующих металлов. Потенциометрическое определение серебра (I) возможно лишь при 100-кратном избытке Cu^{2+} и Al^{3+} .

Самое большое изменение величины разности потенциалов при определении как золота (Ш), так и серебра (I) показывают электрохимические системы, в которых в качестве индикаторного электрода используется УПЭ, модифицированный 5 % АЭАПП. В этих же случаях определяемое количество благородного металла имело наименьшее отклонение от принятого опорного значения.

Работа выполнена при финансовой поддержке постановления № 211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02.А03.21.0006.

1. Евсеев М. Е. Конструирование индикаторных угольно-пастовых электродов для определения ионов благородных металлов: дипл. работа / УрФУ. Екатеринбург, 2019. 51 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИОКСИДАНТНЫХ И АНТИРАДИКАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ЗАМЕЩЕННЫХ 1,3,4-6H-ТИАДИАЗИНОВ

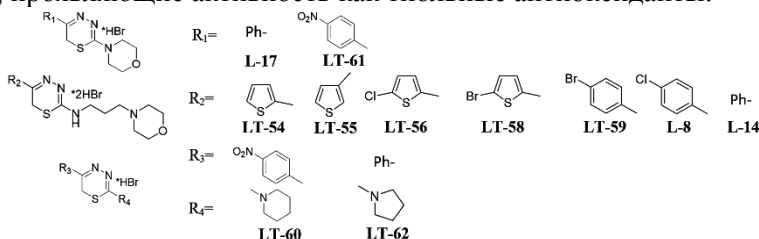
Игдисанова Д.И., Емельянов В.В., Сидорова Л.П., Цейтлер Т.А.,

Газизуллина Е.Р., Герасимова Е.Л., Иванова А.В.

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

Поиск новых противодиабетических средств, сочетающих в себе антигликирующую и антиоксидантную активность, является перспективным направлением фармакологии. Подобное сочетание было установлено для соединений класса 1,3,4-6H-тиадиазинов [1].

Исследованы *in vitro* антиоксидантные и антирадикальные свойства линейки синтезированных замещенных 1,3,4-6H-тиадиазинов. Предположительно их антиоксидантное действие обусловлено трансформацией в замещенные меркаптопиразолы, проявляющие активность как тиольные антиоксиданты.



Методом циклической вольтамперометрии исследована электрохимическая активность соединений. Пики окисления находятся в достаточно положительной области потенциалов, выраженной восстановительной способностью соединения не обладают. Антиоксидантная емкость (АОЕ) обнаружена у четырех соединений при pH=5 и убывает в ряду: L-17>LT-55>LT-61>LT-59.

При исследовании антирадикальных свойств данной линейки соединений выявлено, что вид кинетических кривых не подчиняется классическим закономерностям [2]. Период индукции, в данном случае, оценивали как время от введения соединения в раствор инициатора до начала роста потенциала. Ингибирующими свойствами обладает большинство веществ из исследуемой линейки, за исключением LT-55 и LT-62. Периоды индукции изменяются в диапазоне от 3 до 10 минут.

Таким образом, 1,3,4-6H-тиадиазины, отличающиеся природой заместителей в положениях 2- и 5- гетероцикла, перспективны для дальнейшего изучения с точки зрения их сочетанной антиоксидантной и антирадикальной активности, а вид полученных в эксперименте кинетических кривых свидетельствует о возможности пролонгированного действия соединений в эксперименте *in vivo*.

1. Емельянов В.В., Иванов А.В., Саватеева Е.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2017. Т. 10. С. 1873–1875.

2. Ivanova A.V., Gerasimova E.L., Gazizullina E.R. // Analytica Chimica Acta. 2019. Т. 1046. С. 69–76.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕНИМОСТИ НИТРАТА МАГНИЯ
В КАЧЕСТВЕ ХИМИЧЕСКОГО МОДИФИКАТОРА
ПРИ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМ
ОПРЕДЕЛЕНИИ АЛЮМИНИЯ, СЕРЕБРА,
ХРОМА, МЕДИ, НИКЕЛЯ И ОЛОВА**

Игошева В.С.⁽¹⁾, Васильева Н.Л.⁽¹⁾, Зайцева П.В.^(1,2)

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

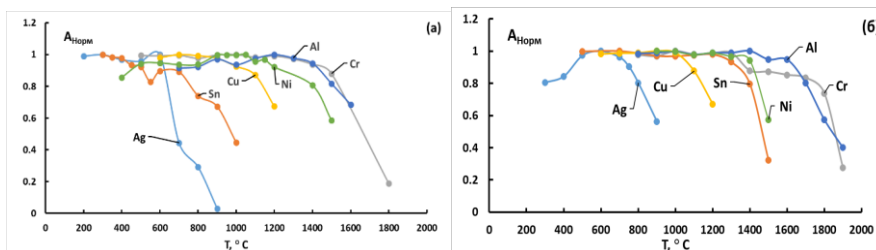
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт металлургии УрО РАН

620108, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101

В ходе настоящей работы была экспериментально и теоретически исследована возможность использования нитрата магния в качестве химического модификатора при электротермическом атомно-абсорбционном определении алюминия, серебра, хрома, меди, никеля и олова.

Экспериментально изучены зависимости сигнала поглощения от температур стадии пиролиза (см. рисунок). Экспериментальная часть выполнена с помощью атомно-абсорбционного спектрометра AAnalyst 800 фирмы Perkin Elmer. В атомизатор дозировали 20 мкл раствора аналита (Al, Ag, Cr, Cu, Ni и Sn) в отсутствии модификатора или 10 мкл раствора аналита и 10 мкл модификатора $Mg(NO_3)_2$. Количество введенного магния в 10^4 - 10^5 раз превышало количество аналитов.



Экспериментально полученные зависимости сигнала поглощения от температуры стадии пиролиза в отсутствии (а) и присутствии $Mg(NO_3)_2$ (б)

Для теоретического установления механизма действия химического модификатора $Mg(NO_3)_2$ нами выполнено термодинамическое моделирование термохимических процессов стадии пиролиза с использованием программного комплекса HSC 6.1. Исходные данные для расчетов соответствовали экспериментальным. Были рассчитаны равновесные составы термодинамических систем на стадии пиролиза, на основании которых определен механизм действия модификатора для каждого аналита. Использование нитрата магния целесообразно для увеличения температуры стадии пиролиза при определении алюминия, хрома, никеля и олова. При определении серебра и меди при необходимости увеличения температуры стадии пиролиза следует использовать другие модификаторы с другим механизмом действия.

**СОРБЦИЯ КАТИОННЫХ И АНИОННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ
НА НАНОЧАСТИЦАХ МАГНЕТИТА,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ**

Казими́рова К.О., Демидова А.С., Кузнецова Е.В.

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

В последнее время, наряду с медициной и очисткой сточных вод, магнитные наночастицы (МНЧ) применяют и в химическом анализе для концентрирования следов определяемых веществ. Наиболее часто используют наночастицы магнетита Fe_3O_4 , проявляющие суперпарамагнитные квантовые свойства. Благодаря высокоразвитой поверхности МНЧ быстро сорбируют аналит, который вместе с сорбентом также быстро можно отделить от маточного раствора приставив к стенке стакана постоянный магнит и слить раствор. Затем убирают магнит, добавляют промывной раствор, перемешивают, промывая сорбент и снова отделяют магнитом твердую фазу. Такой процесс называют магнитной твердофазной экстракцией (МТФЭ). Метод МТФЭ позволяет отделять матрицу от сорбента за секунды, что значительно ускоряет время процесса экстракции и делает магнетит перспективным сорбентом, в том числе из-за высокой сорбционной способности, невысокой чувствительности к окислению и большой стабильности.

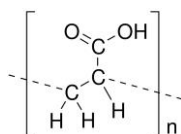
Для предотвращения укрупнения МНЧ и последующей агрегации их в растворе поверхность магнетита покрывают защитной оболочкой, имеющей заряд. Наиболее перспективными модификаторами для увеличения сорбционной емкости, гидрофильности и стабильности, считают различные полимеры: хитозан, полиэтиленгликоль, полиэтиленимин, полиакриловая кислота (ПАК) и другие.

В настоящей работе был осуществлён синтез МНЧ методом химического осаждения по следующей реакции:



поверхность которых функционализировали ПАК (см. рисунок). Размер полученных наночастиц составил 18 нм, согласно данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), а дзета-потенциал -32 мВ. Изучена сорбция синтетических красителей: метиленового синего, эритрозина, родамина С и родамина 6Ж. Оценивали влияние на степень извлечения следующих условий: рН-среды, времени перемешивания красителя с сорбентом, массы сорбента, концентрация красителя. Максимальное извлечение красителей происходит при рН 9.

Таким образом, показано, что магнитные наночастицы магнетита, модифицированные ПАК, являются универсальным сорбентом, подходящим для сорбции как катионных, так и для анионных красителей из их водных растворов.



Структура звена полиакриловой кислоты

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
РЕАГЕНТА «ФМ-1» С ИОНАМИ Y(III)***Кариева Л.М.⁽¹⁾, Юминова А.А.⁽¹⁾, Чеканова Л.Г.⁽²⁾*⁽¹⁾ Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15⁽²⁾ Институт технической химии УрО РАН
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3

РЗЭ образуют комплексы преимущественно с фосфор- и/или азотсодержащими лигандами. Среди различных органических реагентов наибольший интерес представляют соединения, имеющие в своем составе два гетероатома, которые при координации с ионами металлов образуют структуры, обладающие высокой устойчивостью.

Целью данной работы являлось исследование равновесий реакции комплексообразования реагента «ФМ-1» с ионами иттрия (III) для определения возможности его применения в процессах концентрирования и дальнейшего разделения редкоземельных элементов. Объектом исследования в данной работе является водный раствор реагента марки «ФМ-1», содержащий аминотилефосфоновые кислоты в виде натриевых солей.

Комплексообразование «ФМ-1» с ионами Y (III) изучали методом осаждения, так как образующиеся соединения нерастворимы в воде и обычных растворителях. Высокая степень осаждения Y (III) (более 99 %) наблюдается в достаточно широком интервале $pH_{равн.}$ от 3,5 - 11,0.

Поскольку pH начала осаждения иттрия в виде гидроксида из нитратных сред равно 6,95, исследование влияния количества реагента на степень осаждения элемента (E, %) изучалось в диапазоне $pH=4,77 - 6,15$. Показано, что количественное связывание ионов Y^{3+} (E = 99,8 %) происходит уже при соотношении $[Y] : [R] = [1] : [1]$.

Изучение молярных соотношений $[Y] : [R]$ в растворе проводили методом прямого и обратного кондуктометрического титрования. Установлено образование комплексов в растворе с молярными соотношениями $[Y(III)]:[R] = 1:1$ и $1:2$. С целью определения состава образующихся комплексов полученные осадки промывали, высушивали и подвергали озоленю. Определяли содержание фосфора, ионов иттрия и натрия в пробах, а также их остаточные концентрации в водных растворах после фильтрования на эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6500. Дальнейшим химическим анализом полученных комплексов установлено соотношение в нем $[Y] : [R] = [1] : [1]$.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Кожевникова К.Р., Костерина М.Ф., Нейн Ю.И.

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

Развитие нефтяной промышленности России на современном этапе характеризуется снижением качества сырьевой базы. При добыче парафинистых нефтей серьезной проблемой, вызывающей осложнения в работе скважин, нефтепромыслового оборудования и трубопроводных коммуникаций, является образование асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО).

Распространенным методом удаления АСПО является применение органических растворителей. Несмотря на существование большого выбора растворителей для удаления АСПО проблема в подборе нужного до сих пор является актуальной.

Наилучшей эффективностью удаления АСПО из нефтепровода обладают полученные нами составы: этилцеллозольв с добавлением эмульгатора «Ялан-Э2» и смесь толуол : бутанол : этилцеллозольв с добавлением эмульгатора «Ялан-Э2».

В работе были исследованы физические свойства данных удалителей АСПО. Согласно анализу на изменение плотности растворов с течением времени по ГОСТ 3900-85 составы являются стабильными.

Изучение температур вспышки и самовоспламенения проводилось по ГОСТ-4333. Реагенты в открытом тигле без учета давления воспламенялись без предварительной вспышки. Данные приведены в таблице.

Экспериментальные данные по ГОСТ-4333

Образец	T _{всп} , °C в открытом тигле		T _{всп} , °C в закрытом тигле		T _{само-воспл} , °C
		С учетом давления		С учетом давления	
Этилцеллозольв + Ялан 3%	51	52	45	46	269±5
Толуол:бутанол:этилцеллозольв (2:1:1) + Ялан 3%	22	23	10	11	386±5

По ГОСТ-2177-99 были определены температуры начала кипения фракционного состава. В начале перегонки происходил выброс вещества, связанный с наличием эмульгатора, что затрудняло отбор 5% и 10% отгона. И были дополнительно проведены исследования масс-спектрологии каждой точки процента отгона для определения фракционного состава отгона.

Полученные результаты позволяют учесть физические свойства выбранных составов для удаления АСПО при их хранении, утилизации и регенерации.

ТОКСИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА НА МИКРООРГАНИЗМЫ

Кокорина Л.А.⁽¹⁾, Симонова Е.В.⁽¹⁾, Курляндская Г.В.⁽²⁾

⁽¹⁾ Иркутский государственный медицинский университет

664003, г. Иркутск, ул. Красного Восстания, д. 1

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

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

В настоящее время большое значение имеет загрязнение объектов окружающей среды наночастицами, включая частицы, содержащие металлы и имеющие антропогенное происхождение. Это обуславливает необходимость изучения влияния наночастиц на живые системы, в том числе микроорганизмы.

Токсические свойства магнитных наночастиц (МНЧ) оксида железа, полученных методом лазерного испарения, были изучены в диапазоне концентраций от $4,3 \times 10^{-6}$ до $4,3 \times 10^{-8}$ г/л, что соответствовало установленным предельно допустимым концентрациям (ПДК) железа 0,1 – 1,0 – 100 ПДК. Наночастицы для биологических экспериментов готовились в форме стабилизированных водных суспензий. В качестве тест объекта использован референтный штамм АТСС №10231 *Candida albicans*, относящийся к эукариотическим микроорганизмам. Токсичность наночастиц оценивали по цитостатическому и летальному эффектам действия после воздействия на микробную популяцию исследуемых агентов, по сравнению с контролем в стандартных условиях.

Выполненные экспериментальные исследования позволили установить, что МНЧ оксида железа не обладают цитостатическим эффектом действия в отношении тест-культуры. Об этом свидетельствует тот факт, что как в контрольном, так и в опытных вариантах формирование колоний на твердой питательной среде наблюдали через 24 часа после начала культивирования. Вместе с тем, показатель выживаемости тест-культуры во всех опытных вариантах был ниже контрольного значения. Так, уровень гибели в структуре микробной популяции *Candida albicans* составил от 10,7 до 67,9 % зависимости от концентрации исследуемых МНЧ. Минимально действующей является концентрация $4,3 \times 10^{-8}$ г/л для МНЧ оксида железа.

Установлено, что микробная популяция, развивающаяся в присутствии МНЧ оксида железа, способна включать защитно-приспособительные механизмы, за счет которых она адаптируется и обеспечивает возможность дальнейшего развития. На основании сказанного выше можно заключить, что исследуемые концентрации МНЧ оксида железа обладают токсичностью, проявляющуюся в виде летального эффекта и зависящую от концентрации.

Авторы благодарны А.П. Сафронову за полезное обсуждение и помощь в получении образцов. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-19-00090.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АМИНОКИСЛОТ МЕТОДОМ ЛИГАНДОБМЕННОГО КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА*Конева С.А., Лебедева Е.Л., Неудачина Л.К.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Аминокислоты (АК) являются незаменимыми компонентами питания, в организме они участвуют во многих биохимических реакциях, в т. ч. в выработке важных для жизнедеятельности ферментов, гормонов и антител. Недостаток аминокислот приводит к различным заболеваниям иммунной, эндокринной и нервной систем. Поэтому так важно контролировать аминокислотный состав продуктов питания, напитков, лекарственных средств, биологических объектов. Перспективным методом определения АК является капиллярный электрофорез, т. к. он обеспечивает высокую эффективность разделения, не требует предварительной дериватизации и позволяет анализировать малые объемы проб. Вариант лигандообменного капиллярного электрофореза позволяет разделять и детектировать АК после их связывания в комплексные соединения с ионами металлов.

Целью данной работы был поиск оптимальных условий разделения 21 АК методом лигандообменного капиллярного электрофореза. Использовали систему капиллярного электрофореза «Капель-105М», снабженную немодифицированным кварцевым капилляром (внутренний диаметр 75 мкм, эффективная длина 50 см, общая длина 60 см), источником напряжения переменной полярности и УФ-детектором. В качестве фонового электролита использовали ацетатно-аммиачный буферный раствор с добавлением CuSO_4 и β -циклодекстрина (β -ЦД).

В ходе работы было изучено влияние различных параметров анализа на селективность разделения АК и чувствительность их определения. Были оптимизированы состав фонового электролита (рН, общая концентрация кислоты, соли меди(II) и β -ЦД), длина волны детектирования, температура анализа, способ и время ввода пробы. Показано, что лучшее разделение АК происходит при значении рН буферного раствора 5,4–5,6 с общей концентрацией уксусной кислоты 13 ммоль/дм^3 , концентрацией CuSO_4 $4\text{--}5 \text{ ммоль/дм}^3$ и добавлением $4\text{--}8 \text{ ммоль/дм}^3$ β -ЦД). Наибольшей чувствительности определения удалось достичь при использовании длины волны детектирования 190–220 нм, температуры термостатирования $20 \text{ }^\circ\text{C}$ и вводе пробы при давлении 30 мбар в течение 5 с.

Разработанная методика позволяет одновременно определять 18 АК в растворе. Для всех АК наблюдалась линейная зависимость площади пика от концентрации во всем исследованном диапазоне содержаний. Пределы обнаружения для различных АК составляют от $1 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, пределы определения – от $3 \cdot 10^{-7}$ до $4 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

Работа выполнена при финансовой поддержке постановления № 211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02.А03.21.0006.

**ЭКСТРАКЦИЯ ВОЛЬФРАМАТ-ИОНОВ
В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ
АНТИПИРИН – СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА – ВОДА**

Контиев А.Д., Юминова А.А., Дёгтев М.И.

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

Экстракция – широко применяемый метод разделения веществ. Классическая жидкостная экстракция подразумевает использование токсичного и пожароопасного растворителя, в связи с чем возникает необходимость разработки альтернативных методов извлечения веществ. Одним из путей решения этой проблемы является применение систем, расслаивающихся за счет протолитического взаимодействия между компонентами.

В результате проведения работы была исследована экстракция микроколичеств вольфрамат-ионов в системе антипирин – сульфосалициловая кислота – вода. Изучена зависимость степени извлечения вольфрамат-ионов $E(\text{WO}_4^{2-})$ от кислотности среды и присутствия различных компонентов. Предложен органический реагент для разработки прямого экстракционно – фотометрического определения вольфрамат-ионов в указанной системе.

Наибольшая по объёму органическая фаза формируется при концентрациях 0,6 моль/л антипирина и 0,3 моль/л сульфосалициловой кислоты. $E(\text{WO}_4^{2-})$ в органическую фазу системы без внесения добавок (кислот, оснований и высаливателей) не превышает 70 %. При введении в систему гидроксида натрия до концентрации 0,5 моль/л $E(\text{WO}_4^{2-})$ снижается до 67,3 % и продолжает падать до 60 % при увеличении концентрации щелочи до 1 моль/л. Внесение в систему добавки соляной кислоты до концентрации 0,5 моль/л приводит к возрастанию $E(\text{WO}_4^{2-})$ до 76,6 %, дальнейшее повышение кислотности ($C_{\text{HCl}} = 2,0$ моль/л) понижает $E(\text{WO}_4^{2-})$ до 65%. Оптимальное значение pH составляет 1,38 единиц. Выход за пределы значений $\text{pH} = 1,1 - 1,85$ приводит к гомогенизации смеси.

Введение в систему неорганических солей приводит к возрастанию объёма органической фазы (до 2 мл) и $E(\text{WO}_4^{2-})$. Количественная экстракция (97%) достигается в присутствии 0,9 моль/л сульфата натрия (при оптимальной кислотности) или 1,5 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. NaNO_3 способствует возрастанию $E(\text{WO}_4^{2-})$ лишь до 86 % из-за низких значений энергии гидратации NO_3^- иона по сравнению с SO_4^{2-} .

Салицилфлуорон предложен в качестве реагента на вольфрам для использования в данной системе. В кислой среде ($\text{pH} = 2,77 - 4,41$) реагент образует с вольфрамом прочное комплексное соединение (соотношение вольфрам – реагент = 1:2) красного цвета ($\lambda = 514$ нм). По градуировочному графику были установлены пределы выполнения закона Бугера-Ламберта-Бера: $C_w = 0,0459 - 0,5508$ мг/25 мл (при повышении концентрации наблюдаются положительные отклонения), и найден кажущийся коэффициент поглощения, $\varepsilon = 3 \cdot 10^4$.

СОРБЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ТОКСИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНОМ

Коюшева М.В., Лакиза Н.В.

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

Сорбционные материалы, используемые для выделения, разделения и концентрирования содержащихся в природных и сточных водах микроэлементов, получают путем привития функционально-аналитических групп к органической или неорганической матрицам или модификации активных групп, входящих в состав матрицы. В последнем случае подобные материалы также могут проявлять сорбционные свойства по отношению к определенному извлекаемому компоненту пробы, обеспечивая высокую эффективность сорбции.

Объектом исследования настоящей работы является широко используемый для дальнейшего модифицирования полиэтиленимин (ПЭИ), содержащий в своем составе донорные атомы азота, способные связывать ионы переходных металлов и извлекать их из раствора.

Исследование сорбционных свойств ПЭИ осуществляли из аммиачно-ацетатного буферного раствора при совместном присутствии ионов Cu (II), Ni (II), Co (II), Zn (II), Cd (II) и Pb (II).

Изучение влияния кислотности раствора показало, что ПЭИ при pH 4,5 может быть использован для селективного выделения ионов Cu (II), степень извлечения которой составляет 91 %. Групповое извлечение исследуемых ионов токсичных металлов возможно при значении $\text{pH} > 7,0$.

Кинетические зависимости, полученные при значении pH наибольшей сорбируемости ионов переходных металлов, показали, что для достижения равновесия в системе «сорбент – раствор» по ионам Cu (II), Zn (II), Cd (II) и Pb (II) требуется 120 мин, по ионам Ni (II) и Co (II) – более 360 мин. Результаты обработки интегральных кинетических кривых по моделям диффузионной и химической кинетики свидетельствуют о том, что сорбция ионов переходных металлов в интервале 0–360 мин удовлетворительно описывается моделью псевдвторого порядка, коэффициенты корреляции полученных линейных зависимостей составляют более 0,98.

Изотермы сорбции, полученные при значениях pH 4,0 и 7,5, показывают, что наибольшим сродством к исследуемому материалу обладают ионы Cu (II), значение сорбционной емкости по которой составляет 0,794 ммоль/г. При значении pH 7,5, соответствующему групповому извлечению ионов металлов, сродство уменьшается в ряду Cu – Ni – Co, сорбция остальных ионов металлов незначительна.

Таким образом, в зависимости от поставленной задачи исследования ПЭИ может быть использован либо для селективного отделения ионов Cu (II) при pH 4,0, либо для группового извлечения всех изученных токсичных металлов при pH 7,5.

**ПРЯМОЕ ЭКСТРАКЦИОННО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДАТ-ИОНОВ
В СИСТЕМЕ БЕЗ ОРГАНИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ**

Кузалбаева В.П., Юминова А.А.

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

К перспективной системе для количественного извлечения молибдат-ионов можно отнести водную расслаивающуюся систему, содержащую антипирин (АП) и сульфосалициловую кислоту (ССК). Расслаивание в значительной степени зависит от температуры, соотношения и концентрации органических компонентов и высаливателя. Оптимальным является случай, когда концентрация АП превышает концентрацию ССК в два раза.

Целью данной работы стала разработка прямого экстракционно-спектрофотометрического метода определения молибдат-ионов.

Количественное извлечение MoO_4^{2-} в органическую фазу наблюдалось при $C_{\text{АП}} = 0,6$ моль/л, $C_{\text{ССК}} = 0,3$ моль/л, $C_{\text{HNO}_3} = 0,025$ моль/л, $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 1,0$ моль/л, $\text{pH}_{\text{равн}} = 1,52$.

Для последующего спектрофотометрического определения молибдат-ионов проведен скрининг органических реагентов в системе. Наиболее подходящим органическим реагентом является фенилфлуорон, так как его комплексообразование с молибдат-ионом сопровождается наиболее контрастной цветной реакцией и наблюдается батохромный сдвиг в 55 нм.

При исследовании комплексного соединения выяснено влияние избытка органического реагента – фенилфлуорона на полноту образования комплексного соединения с молибдат-ионами ($C_{\text{Mo}} = 2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л). При соотношении 1:2 оптическая плотность комплексного соединения существенно выше при одной и той же концентрации молибдат-ионов.

Для выяснения устойчивости светопоглощения фотометрируемого соединения во времени измерена оптическая плотность органической фазы комплексного соединения. В течение 60 минут комплексообразование молибдат-ионов с фенилфлуороном устойчиво и меняется незначительно.

В выбранных оптимальных условиях построен градуировочный график в диапазоне концентраций молибдат-ионов 10-60 мкг/20 мл. Установлен предел выполнения закона Бугера – Ламберта – Бера ($C_{\text{Mo}} = 0,48 - 2,9$ мг/л), рассчитан кажущийся коэффициент светопоглощения ($\epsilon = 9,2 \cdot 10^4$).

По приведенным результатам можно отметить, что выбранный органический реагент является пригодным для прямого экстракционно-спектрофотометрического определения молибдат-ионов в водной расслаивающейся системе, органическая фаза которой, содержащая соль сульфосалицилата диантипиния эффективна для извлечения молибдат-ионов.

**ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ СУЛЬФОЭТИЛИРОВАНИЯ
ПОЛИАЛЛИЛАМИНА НА СОРБЦИЮ ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ
ИОНОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Кузнецова К.Я., Алифханова Л.М.к., Петрова Ю.С., Неудачина Л.К.

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

В настоящее время в различных областях промышленности широко используются благородные металлы. Чаще всего в реальных объектах благородные металлы встречаются на фоне избыточного количества переходных: меди, никеля и других. Поэтому важной задачей является разработка новых сорбентов для селективного концентрирования золота (III), палладия (II), платины (IV) из растворов сложного состава.

Целью работы являлось изучение влияния степени модифицирования сульфоэтилированного полиаллиламина со степенями модифицирования 0.5 и 1.0 (СЭПАА 0.5 и СЭПАА 1.0, соответственно) на селективность сорбции ионов благородных металлов. Сорбенты синтезированы в ИОС УрО РАН под руководством к.х.н. А.В. Пестова [1].

Изучена селективность сорбции золота (III), палладия (II), платины (IV), меди (II), кадмия (II), кобальта (II), магния (II), никеля (II) и цинка (II) в интервале pH от 0.5 до 5.0 в статических условиях методом ограниченного объема. Концентрации ионов металлов в растворах до и после сорбции определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии на спектрометре iCAP 6500.

Установлено, что в наибольшей степени СЭПАА 0.5 извлекает золото (III), палладий (II), платину (IV), в то время как СЭПАА 1.0 извлекает лишь преимущественно ионы палладия (II) и золота (III). При этом сорбция ионов переходных металлов практически полностью подавляется. Показано, что вид кривых сорбции ионов благородных металлов в присутствии ионов переходных металлов аналогичен их виду при сорбции из бинарных растворов. Рассчитаны коэффициенты селективности $K_{Pd(II)/Pt(IV)}$ и $K_{Au(III)/Pt(IV)}$, значения которых при pH 5.0 составили 41 и 95 для СЭПАА 0.5 и $\gg 10^3$ для СЭПАА 1.0. Установлено, что концентрирование золота (III) СЭПАА осложняется частичным его восстановлением в фазе сорбента, поэтому была изучена система, не содержащая золото (III). Значения коэффициентов селективности $K_{Pd(II)/Pt(IV)}$ при pH 5.0 составили 32 и 162 для СЭПАА 0.5 и 1.0, соответственно. Таким образом, показано, что увеличение степени сульфоэтилирования аминополимера приводит к значительному возрастанию селективности сорбции палладия (II) и золота (III) по отношению к платине (IV).

Работа выполнена при финансовой поддержке постановления № 211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02.А03.21.0006.

1. Alifkhanova L.M.k., Lopunova K.Ya., Pestov A.V. et al. // Separation Science and Technology. 2021. In press.

**ПОСЛОЙНЫЙ АНАЛИЗ СТАЛЕЙ
МЕТОДОМ ВЫСОКОЧАСТОТНОЙ ОПТИЧЕСКОЙ
ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА**

Лепилина М.Ю., Якубенко Е.В., Орехова Ю.Н., Ролдугина А.С., Ермолаева Т.Н.

Липецкий государственный технический университет

398600, г. Липецк, ул. Московская, д. 30

В настоящее время для исследования разрабатываемых сталей с покрытиями активно развивается высокочастотная оптическая эмиссионная спектроскопия тлеющего разряда (RF-GD OES), позволяющая получить комплексную информацию о качественном и количественном распределении элементов по глубине образца, границе раздела фаз между слоями и оценить толщину покрытия. Широкое внедрение RF-GD OES в лабораторную практику затруднено из-за узкого перечня аттестованных методик и формализованного подхода к их реализации.

Оптимизировано время выполнения анализа с учетом рабочих параметров, степени перегрева образца и глубины образующегося кратера. Для обеспечения плоского дна кратера варьировали мощность (10-90 Вт, с шагом 10 Вт) и давление (100-950 Па, с шагом 100 Па) аргона лампы тлеющего разряда (диаметр анода 4 мм). Для предварительной оценки формы дна кратера использовали сканирующий электронный микроскоп TESCAN MIRA 3. Количественные измерения профиля и глубины кратеров с наиболее плоским дном, отобранных по результатам предварительной оценки, проводили на профилометре HOMMEL ETAMIC T8000. Установлено, что равномерность распыления образца достигается при давлении 850 Па и результирующей мощности 50 Вт при условии использования импульсного режима во избежание перегрева стального проката марганцовистой (толщина 1 мм) и кремнистой (толщина 0,3 мм) марок стали.

Профиль количественного распределения элементов Mn, C, Si, Ni, P, S, V, Cr, Al на образцах проката получен с применением оптического эмиссионного спектрометра радиочастотного тлеющего разряда GD Profiler 2 (HORIBA Jobin Yvon, Франция) по предварительно построенным линейным градуировочным графикам в диапазонах Mn(0,018-2,1%), C(0,0023-0,498 %), Si(0,0054-2,2 %), Ni(0,011-0,563%), P (0,0082-0,038%), S(0,0027-0,05%), V(0,0002-0,257%), Cr(0,023-0,612%), Al(0,0078-0,298%) с коэффициентами корреляции от 0,97 до 0,99. Учет скорости распыления и пересчет системы координат из «I, В – t, с» в «С, % - глубина, мкм» осуществлялись автоматически программным обеспечением на основании предустановленных на заводе-изготовителе алгоритмов.

Правильность определения элементов подтверждена сопоставлением результатов интегрального анализа проката разработанной и аттестованной ГОСТ Р 54153 методиками. Установлено, что для всех определяемых элементов модуль разности массовых долей не превышает рассчитанного по РМГ 76 норматива контроля К. Методика прошла валидацию в соответствии с международными требованиями и может быть рекомендована для применения в исследовательских лабораториях.

**ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТИОНИНА
МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА***Лузянина П.А., Лебедева Е.Л., Петрова Ю.С., Неудачина Л.К.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Одной из 20 незаменимых аминокислот является метионин. Он необходим при синтезе различных биологически активных веществ, поддерживает нормальную работу печени и пищеварительной системы и помогает бороться с воздействием радиации на организм. Быстро развивающимся методом определения метионина и других аминокислот является капиллярный электрофорез (КЭ).

Целью данной работы является выбор оптимальной методики определения метионина методом КЭ.

Электрофоретические измерения проводили на системе капиллярного электрофореза Капель-105М (ГК «Люмэкс») с немодифицированным кварцевым капилляром (общая длина 60 см, эффективная длина 50 см, диаметр 75 мкм). Исследована возможность определения метионина в водном растворе с концентрацией 10^{-4} моль/дм³ с использованием трех различных методик. Во всех случаях ввод пробы осуществлялся гидродинамически в течение 10 с при 30 мбар, напряжение было установлено +25 кВ, а температура термостатирования капилляра 25 °С.

Первая методика предполагала определение аминокислоты методом капиллярного зонного электрофореза с фоновым электролитом на основе боратного буферного раствора (рН 9,18) при длине волны детектирования 190 нм. Вторая – определение метионина после предварительной дериватизации с помощью раствора фенилизотиоцианата в изопропанол. В этом случае анализ проводился в следующих условиях: фоновый электролит на основе фосфатного буферного раствора (рН 7,40) с добавкой β-циклодекстрина, длина волны детектирования 254 нм. В основе третьей методики лежит вариант лигандообменного капиллярного электрофореза (ЛОКЭ). В данной методике применялся аммиачно-ацетатный буферный раствор (рН 5,5) с добавлением сульфата меди. Определение осуществлялось при длине волны детектирования 210 нм.

По итогам эксперимента была выбрана методика, основанная на ЛОКЭ, характеризующаяся наибольшей чувствительностью определения метионина, простотой и экспрессностью. Построена градуировочная зависимость для растворов исследуемой аминокислоты с применением данной методики. Диапазон линейности составил от $5 \cdot 10^{-7}$ до 10^{-4} моль/дм³. Установленные предел обнаружения и предел определения оказались равными $5 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³ и $3 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ соответственно.

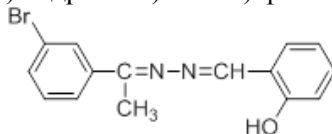
Работа выполнена при финансовой поддержке постановления № 211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02.А03.21.0006.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЖЕЛЕЗА (III) С
2-(((1-(3-БРОМФЕНИЛ) ЭТИЛИДЕН) ГИДРОЗОНО) МЕТИЛ) ФЕНОЛОМ***Мамедова Ч.А., Гаджиева С.Р., Шыхалиев Н.Г., Чырагов Ф.М.*

Бакинский государственный университет

1148, г. Баку, ул. З. Халилова, д. 23

На основе салицилового альдегида нами было синтезирован новый реагент - 2-(((1-(3-бромфенил) этилиден) гидрозоно) метил) фенол:



Исследовано взаимодействие железа (III) с 2-(((1-(3-бромфенил) этилиден) гидрозоно) метил) фенолом (R) в отсутствии и присутствии диантипирилметана (ДАМ). Установлено оптимальные условия комплексообразования бинарного комплекса: $\lambda=490$ нм, при pH 5. Исследование полученного комплекса в присутствии диантипирилметана (ДАМ) показало, что под его влиянием образуется разнолигандный комплекс Fe(III)-R-ДАМ с максимальным светопоглощением 400 нм при pH 4 соответственно. Соотношение компонентов в составе установлены методами изомолярных серий, относительного выхода Старика-Барбанеля и сдвига равновесия. Все методы показали, что соотношение компонентов в бинарном комплексе Fe(III)-R равно 1:2, а в разнолигандном комплексе Fe(III)-R-ДАМ равно 1:2:1. Изучено влияния посторонних ионов на определение железа (III) в виде бинарных и разнолигандных компонентов. Установлено что, большое количества посторонних ионов и маскирующих веществ не мешают на определение железа (III).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ В СПЛАВАХ НА АЛЮМИНИЕВОЙ ОСНОВЕ*Мамедова Ч.А., Гаджиева С.Р., Шыхалиев Н.Г., Чырагов Ф.М.*

Бакинский государственный университет

1148, г. Баку, ул. З. Халилова, д. 23

Нами изучено комплексообразование Cu (II) с 3-((E)-2-гидроксипенцилиден) гидрозно)индолин-2-оном (R). Данные по избирательности дают возможность применить разработанную методику для фотометрического определения меди(II) в сложных объектах.

Навеску образца сплава¹ 1 г растворяют в чашке из стеклоуглерода в смеси 2 мл HF+6 мл HCl+2 мл HNO₃+10 мл H₂O. Полученную пасту обрабатывают три раза 3-4 мл HNO₃ при 60-70 °С до полной отгонки HF. Осадок растворяют в воде, фильтруют, переводят в колбу вместимостью 50 мл и разбавляют водой до метки. Полученный раствор (1мл) вводят в колбу вместимостью 25 мл, добавляют 3 мл 1·10⁻³ М раствора R, 1 мл 1·10⁻¹ М раствора NH₄F разбавляют до метки буферным раствором (рН=3). Оптическую плотность растворов измеряют на приборе КФК-2 при λ= 440 нм на фоне контрольного опыта в кювете с толщиной поглощающего свет слоя l = 1 см. Результаты определения меди в алюминиевых сплавах приведены в таблице.

Результаты определения меди в алюминиевых сплавах (n=3; p=0,95)

Стандартный образец сплава	Содержание Cu по паспорту, %	Фотометрический метод	
		X _{Cu} , мкг/мл	Найдено, %
*А 195-3	0,14	1,11	0,14 ±0,002
**А 195-4	0,11	0,85	0,11 ±0.002
***А 195-5	0,04	0,33	0,04 ±0,003

Состав сплава¹ %: *А 195-3-11,3 Si; 0,3 Mn; 0,6 Fe; 0,23 Zn; 0,14 Cu; 0,08 Ti; 0,17 Mg; Al ост. ; **А 195-4-12,3 Si; 0,13 Mn; 0,9 Fe; 0,3 Zn; 0,11 Cu; 0,2 Ti; 0,12 Mg; Al ост.; ***А 195-5-13,2 Si; 0,08 Mn; 1,1 Fe; 0,38 Zn; 0,04 Cu; 0,4 Ti; 0,09 Mg; Al ост.

**СПОСОБ КОВАЛЕНТНОЙ ИММОБИЛИЗАЦИИ БЕЛКА
НА ПОВЕРХНОСТИ РАБОЧЕГО ЭЛЕКТРОДА
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ
ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ 3-ЭТИНИЛТИОФЕНА**

Медведева М.В., Свалова Т.С., Козицина А.Н.

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

Ключевым фактором при создании электрохимических сенсоров является способ функционализации поверхности рабочего электрода. Структурирование рецепторного слоя позволяет достичь лучших аналитических характеристик, а так же открывает путь к созданию тест-систем для определения различных аналитов на основе предложенных подходов. При создании биосенсоров в качестве рецептора, как правило, выступают белковые молекулы (антитела и т.д.).

Ранее в работе [1] нами был предложен подход иммобилизации антител на основе полимерной пленки поливинилбензилазида и дальнейшей пришивкой антител посредством клик-реакции. Однако поливинилбензилазид не проводит электрический ток и блокирует поверхность электрода, что негативно сказывается на аналитических характеристиках разработанного сенсора.

Целью данной работы являлось разработка способа иммобилизации белка на поверхности рабочего электрода на основе электропроводящих полимерных пленок 3-этинилтиофена.

Проводящие полимерных пленки получали путем послойной электрополимеризации этилендиокситиофена и 3-этинилтиофена. После формирования на электроде полимерного слоя на электрод иммобилизовывали азидобензойную кислоту, посредством клик-реакции, а затем белок, посредством карбодимидной сшивки. Все стадии модификации поверхности электрода контролировали методом циклической вольтамперометрии на анализаторе Autholab Type III в присутствии медиаторной системы $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$.

В ходе работы был исследован процесс электрополимеризации 3-этинил тиофена, выбраны условия создания сополимера этилендиокситиофена и 3-этинилтиофена, выбраны рабочие условия проведения всех стадий иммобилизации белка. Полученные результаты позволяют судить о формировании на поверхности рабочего электрода электропроводящей полимерной пленки, а также о доступности этинильной группы для дальнейшего участия в реакциях азид-алкинового циклоприсоединения и возможности применения полученного модифицирующего слоя для иммобилизации белка.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Совета по Грантам Президента РФ (грант Президента РФ для молодых ученых – кандидатов наук, проект МК-567.2020.3).

1. Svalova T.S., Medvedeva M.V., Saigushkina A.A., Kozitsin I.V., Malysheva N.N., Zhdanovskikh V.O., Okhokhonin A.V., Kozitsina A.N. // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2020. V. 412, I. 21. P. 5077–5087.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАБОЛИТОВ НИТРОФУРАНОВ В МЕДЕ
МЕТОДОМ ВЭЖХ-МС/МС
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВОГО ДЕРИВАТИЗИРУЮЩЕГО РЕАГЕНТА**

Мелехин А.О.^(1,2), Толмачева В.В.⁽¹⁾, Апяри В.В.⁽¹⁾

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

⁽²⁾ Центральная научно-методическая ветеринарная лаборатория
111622, г. Москва, ул. Оранжевая, д. 23

Нитрофураны – класс антибактериальных препаратов широкого спектра действия, которые до недавнего времени активно применяли в пчеловодстве. После того как было установлено, что метаболиты нитрофуранов обладают мутагенными и канцерогенными свойствами, во многих странах, включая Россию, применение этих препаратов в пчеловодстве запрещено. Однако их продолжают использовать из-за высокой эффективности и низкой стоимости.

В связи с низкими значениями предельно допустимых концентраций метаболитов нитрофуранов в продуктах питания (1 мкг/кг), их определению предшествует длительная стадия пробоподготовки, включающая кислотный гидролиз, дериватизацию и различные варианты жидкость-жидкостной и твердофазной экстракции. На этом фоне перспективным является как поиск новых дериватирующих агентов, так и разработка новых вариантов пробоподготовки.

В данной работе мы предлагаем использовать новый дериватирующий агент, 5-нитро-2-фуральдегид (5-НФА), который реагирует с метаболитами нитрофуранов с образованием исходных нитрофуранов, что позволит провести предварительный выбор условий сорбции и определения метаболитов не на продуктах дериватизации, а на исходных нитрофуранах, что заметно удешевит исследование. Для дальнейшей очистки мы предлагаем использовать метод магнитной твердофазной экстракции (МТФЭ) с использованием магнитного сверхсшитого полистирола. Определение полученных нитрофуранов проводилось с помощью ВЭЖХ-МС/МС в режиме мониторинга множественных реакций. В работе подробно исследованы основные параметры, влияющие на дериватизацию и эффективность МТФЭ. Способ обеспечивает количественное выделение метаболитов нитрофуранов (степени выделения 85–96%) и хорошую воспроизводимость ($s_r \leq 0.12$). Пределы обнаружения и определения составили 0.03–0.3 и 0.1–1 мкг/кг соответственно. Анализ загрязненных образцов меда показал, что результаты определения предложенным методом удовлетворительно совпадают с данными, полученными независимым методом.

Авторы выражают благодарность Министерству науки и высшего образования Российской Федерации и Совету по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых и по государственной поддержке ведущих научных школ Российской Федерации за финансовую поддержку исследований (проект МД-1448.2021.1.3).

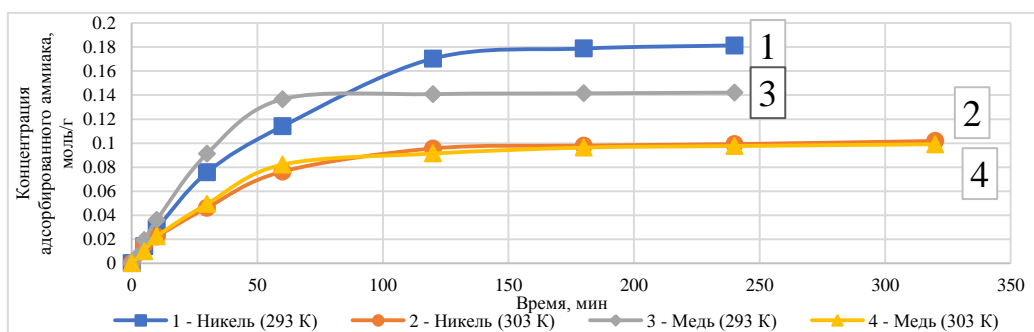
КИНЕТИКА СОРБЦИИ АММИАКА МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ВОЛОКНАМИ ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Миллер А.Я., Попова Д.А., Перегудов Ю.С.

Воронежский государственный университет инженерных технологий
394036, г. Воронеж, пр. Революции, д. 19

Аммиак - токсичный газ. Его используют в химической промышленности. Актуальным является очистка технологических и вентиляционных газов от аммиака.

В качестве сорбента использовали ионообменное волокно ФИБАН К-4 с активными группами – СООН. Его переводили в медную и никелевую формы, выдерживанием в растворах хлоридов соответствующих металлов, образцы волокна окрашивались. Исследование поглощения аммиака проводили на воздушно-сухих образцах волокна. Для изучения кинетики сорбции в эксикаторе создавали атмосферу с концентрацией аммиака 23 мг/м^3 . В него помещали навески волокна соответствующих форм при температуре 293 К и 303 К. После сорбции аммиака образцы волокна окрашивались в цвета, характерные для аминок комплексов металлов. Затем его десорбировали соляной кислотой в статических условиях в течении 1,5 час. При этом происходило разрушение комплексов и переход в раствор катионов комплексообразователя и лигандов. Далее раствор фильтровали и определяли концентрацию ионов аммония в растворе на иономере И-130 с ионоселективным электродом. На рисунке представлена зависимость сорбции аммиака от времени. Участок, близкий к насыщению, характеризуется заполнением менее доступных центров модифицированного волокна, что требует более длительного времени. С ростом температуры сорбция аммиака уменьшается в 1,8 раза для никелевой формы волокна и в 1,4 раза для медной.



Кинетическая кривая сорбции аммиака на модифицированных волокнах ФИБАН-К4

Таким образом, модифицирование ионами меди (II) и никеля (II) сорбента ФИБАН-К4 увеличивает сорбцию аммиака по сравнению с исходной формой. Установлено, что с ростом температуры сорбция аммиака на модифицированных волокнах уменьшается. Время, при котором достигается максимальная сорбция для медной формы меньше (60 мин.), чем для никелевой (120 мин.).

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИРНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА МЯТЫ КОЛОСОВОЙ

Мисриханова А.С.⁽¹⁾, Саморукова М.А.⁽²⁾, Первова М.Г.⁽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

Мята колосовая (лат. название *Mentha spicata*) относится к наиболее используемым растениям в фармацевтической, парфюмерной, мыловаренной, кондитерской, консервной промышленности. Одними из активных действующих компонентов, содержащихся в этих растениях и относящихся к биологически активным веществам (БАВ), являются жирные кислоты (ЖК). ЖК относятся к незаменимым компонентам питания, так как при недостаточном поступлении ЖК в организм человека оказывается негативное влияние на обменные процессы и эластичность сосудов. В растениях ЖК являются составляющими клеточных мембран. Благодаря ЖК растения приспосабливаются к влиянию экстремальных условий: высокой солнечной радиации, продолжительного дневного освещения, короткого вегетационного периода. Кроме того, липиды и ЖК способствуют адаптации растений к холодам и заморозкам.

Целью данной работы является газохроматографическое исследование содержания ЖК в этанольных экстрактах частей растений Мята колосовой.

В работе исследовали образцы растений Мята колосовой, выращенные на садовом участке в Орджоникидзевском районе г. Екатеринбурга и собранные в период июль-август 2019 г. Для определения ЖК использовали метод дериватизации: переводили ЖК в их сложные этиловые эфиры.

При проведении анализа в этанольных экстрактах частей Мята колосовой были обнаружены миристиновая (14:0), пентадекановая (15:0), пальмитолеиновая (16:1), пальмитиновая (16:0), линолевая (18:2), линоленовая (18:3), олеиновая (18:1), стеариновая (18:0), арахидиновая (20:0); бегеновая (22:0) кислоты (см. таблицу). Показано, что в наибольших количествах содержатся пальмитиновая, линолевая и линоленовая кислоты.

Результаты анализа частей растения Мята колосовой

Часть растения	Кислота									
	14:0	15:0	16:1	16:0	18:2	18:1	18:3	18:0	20:0	22:0
Цветки	+	+	++	+	+	-	++	+	++	+
Листья	+	+	++	+++	+	++	+++	++	++	+
Стебли	++	+	+	+++	++	++	++	+	+	+
Корни	+	+	+++	+	+	+	+	+	+	+

Таким образом, установлено, что наибольшее содержание ЖК обнаружено в листьях и стеблях Мята колосовой, наименьшее - в корнях.

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА ИММОБИЛИЗАЦИИ ДРОЖЖЕВЫХ КЛЕТОК НА СОРБЦИЮ ИОНОВ МЕДИ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

Муравьева А.Ю., Степачёва А.А., Сульман М.Г.

Тверской государственный технический университет

170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22

Загрязнение окружающей среды рассматривается в качестве одной из наиболее серьезных проблем, стоящих перед человеческим обществом во всем мире, особенно в развивающихся странах. Ионы тяжелых металлов являются одними из наиболее токсичных загрязнителей, так как они не удаляются из воды в результате самоочищения, а накапливаются в резервуарах и входят в пищевую цепь. Cd, Cu, Hg и Zn – это металлы с наибольшим потенциальным воздействием, которые попадают в окружающую среду в повышенных концентрациях в результате деятельности человека. Бактерии, грибки, дрожжи и водоросли могут извлекать тяжелые металлы и радионуклиды из водных растворов в значительных количествах. Мощные биосорбенты металлов класса бактерий включают роды *Pseudomonas*, *Streptomyces* и *P. Aeruginosa*. Среди различных микроорганизмов грибковая биомасса является эффективной из-за наличия высокого процента материала клеточной стенки, который имеет отличную способность связывания металла. Многие грибы и дрожжи обладают высоким биосорбционным потенциалом, в том числе роды *Rhizopus*, *Aspergillus*, *Streptovercillum* и *Sacchromyces*. Использование пекарских или пивоваренных дрожжей в качестве биосорбентов было рассмотрено многими исследователями. Культуры дрожжей успешно применялись для биосорбции таких металлов, как Ag, Au, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, U, Th, Zn из водных растворов.

В данной работе представлены результаты исследований по возможности извлечения ионов меди из водных растворов культурами дрожжей, иммобилизованных на различных носителях адсорбционным методом, а также с использованием сшивающих агентов. В качестве сшивающих агентов использовались формальдегид, глутаровый диальдегид и диметилбензальдегид. В целях определения влияния носителей на сорбцию ионов меди были проведены исследования с образцами носителей без дрожжевых клеток. Было показано, что цеолиты вносят наибольший вклад в сорбцию, повышая сорбционную активность иммобилизованных дрожжей в среднем на 3-5%. Самая высокая сорбционная активность (до 80%) была отмечена для культуры *Saccharomyces cerevisiae*, иммобилизованной на цеолите H-ZSM-5. Введение сшивающего агента практически не оказывает влияния на сорбционную активность дрожжей, однако позволяет сохранять эффективность извлечения ионов меди в большем числе повторных циклов (до 10 циклов) по сравнению с образцами без сшивки (не более 5 циклов).

РАЗДЕЛЕНИЕ АМИНОКИСЛОТ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЗОННОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Нурмухаметова К.Р., Лебедева Е.Л., Неудачина Л.К.

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

В настоящее время разработано много методик для определения аминокислот (АК). Из всего разнообразия методов в основном применяются методы высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и капиллярного электрофореза (КЭ). КЭ характеризуется высокой эффективностью разделения, возможностью работать с минимальными объемами анализируемых проб и буферных растворов, отсутствием хроматографической колонки и необходимости использовать дорогостоящие высокочистые органические растворители. Анализ в КЭ обычно занимает меньше времени, и существует возможность проводить определение АК без их дериватизации. К недостаткам КЭ по сравнению с ВЭЖХ относится невысокая селективность разделения.

Целью данной работы является определение оптимальных условий для разделения двадцати свободных аминокислот в растворе с использованием метода капиллярного зонного электрофореза.

Для записи спектров поглощения растворов и регистрации электрофореграмм использовали систему капиллярного электрофореза «Капель-105М» (ГК «Люмэкс») с немодифицированным кварцевым капилляром (общая длина 60 см, эффективная длина 50 см, внутренний диаметр 75 мкм), блоком высокого напряжения переменной полярности и УФ-детектором.

Показано, что применение фонового электролита на основе боратного буферного раствора с общей концентрацией тетрабората $0,01$ моль/дм³ и рН 9,2 позволяет разделить 11 свободных аминокислот: аргинин, аланин, глицин, глутамин, треонин, аспарагин, глутаминовую и аспарагиновую кислоты, цистеин, лизин и тирозин. Остальные аналиты имеют близкие времена миграции при данных условиях анализа, в связи с чем их пики на электрофореграммах частично перекрываются или полностью накладываются друг на друга. Для определения аминокислот использовали следующие параметры анализа: величина рабочего напряжения +25 кВ, длина волны детектирования 190 нм, температура 25 °С, ввод пробы гидродинамический (30 мбар, 10 с).

Исследование зависимости селективности разделения АК от кислотности фонового электролита проводили в интервале рН 2,0–10,0, используя фосфатный и боратный буферные растворы. Установлено, что при рН 9,8–9,9 пики АК лучше разрешаются. Показано также, что добавление β-циклодекстрина к тетраборатному буферному раствору способствует лучшему разделению аналитов: в присутствии $6 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ циклодекстрина удалось разделить 13 аминокислот.

Работа выполнена при финансовой поддержке постановления № 211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02.А03.21.0006.

**ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ
ГЕНЕРИРОВАНИЯ ПЕРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ
НА МОДЕЛИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА
1,2-БИС(2-(4,5-ДИГИДРО-1Н-ИМИДАЗОЛ-2-ИЛ)ПРОПАН-2-ИЛ)ДИАЗИН
ДИГИДРОХЛОРИДА**

Онучина К.К., Газизуллина Е.Р., Герасимова Е.Л., Иванова А.В.

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

Высокий интерес к изучению процессов генерирования радикалов и процессов ингибирования свободнорадикального окисления веществами, обладающими антиоксидантными свойствами, объясняется избыточным образованием свободных радикалов в организме, которые влияют на развитие окислительного стресса. При изучении антиоксидантных свойств соединений, в том числе для расчета интегральных параметров, таких как антиоксидантная емкость необходимо иметь информацию и кинетических параметрах реакции генерирования радикалов в конкретных условиях исследования. Кинетика реакции генерирования пероксильных радикалов исследована потенциометрическим методом с использованием 1,2-бис(2-(4,5-дигидро-1Н-имидазол-2-ил)пропан-2-ил)дiazин дигидрохлорида (AIPN) в качестве источника пероксильных радикалов и восстановленной формы металла в составе комплексного соединения $K_4[Fe(CN)_6]$ [1]. Потенциометрическим методом определены скорость генерирования и константа скорости генерирования пероксильных радикалов в диапазоне концентраций AIPN 0,05 – 0,2 М и $K_4[Fe(CN)_6]$ 0,1 – 0,3 мМ. Рабочие условия: фосфатный буферный раствор (PBS) pH 7,4, температура 37 °С. По полученным данным видно, что скорость генерирования радикалов не зависит от концентрации $K_4[Fe(CN)_6]$, но зависит от концентрации азоинициатора AIPN и принимает значения $W_i = (2,3 \cdot 10^{-7} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}), (4,5 \cdot 10^{-7} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}), (9,5 \cdot 10^{-7} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1})$ при $C_{\text{AIPN}} = 0,05 \text{ М}, 0,1 \text{ М}, 0,2 \text{ М}$, соответственно. При изменении концентрации инициатора или акцептора, константа скорости генерирования не изменялась и составила значение $k_i = 2,3 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$. График зависимости скорости генерирования от концентрации инициатора образует линейную зависимость ($R^2 = 0,99$). Полученные результаты согласуются с литературными данными [2]. Кинетические характеристики термического распада 1,2-бис(2-(4,5-дигидро-1Н-имидазол-2-ил)пропан-2-ил)дiazин дигидрохлорида далее будут использоваться для определения антиоксидантных свойств соединений пролонгированного действия, ввиду его высокой скорости образования радикалов.

1. Иванова А.В., Герасимова Е.Л., Газизуллина Е.Р., Козицина А.Н., Матерн А.И. // Изв. РАН. Сер. хим. 2016. № 2. С. 419–424.

2. Mosca M., Cuomo F., Lopez F., Ceglie A. // Food Research International. 2013. 50. P. 377–383.

**СМЕШАННОЛИГАНДНОЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ МЕДИ (II)
С ИМИНОДИУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ И ЭТИЛЕНДИАМИНОМ***Оразаева О.А., Щеглова Н.В.*Марийский государственный университет
424000, г. Йошкар-Ола, пл. Ленина, д. 1

Исследование закономерностей и особенностей процессов комплексообразования в поликомпонентных системах открывает широкие перспективы их применения, в том числе разработки составов технологических растворов и для получения веществ, обладающих высокой биологической активностью.

Методом молекулярной адсорбционной спектроскопии была изучена возможность образования смешаннолигандных комплексов меди (II) в растворах при совместном присутствии иминодиуксусной кислоты (Ida) и этилендиамина (En). Предварительное исследование двойной системы Cu (II)-Ida показало, что в растворах с эквимольным соотношением компонентов при $\Delta\text{pH} = 3,1-5,6$ образуются моноиминодиацетаты меди (II) составов $[\text{CuHIda}]^+$ ($\lg\beta = 3,12$) и $[\text{CuIda}]^0$ ($\lg\beta = 11,18$), а в щелочных растворах с двухкратным избытком Ida реализуется координация второго лиганда катионами меди (II) с образованием бис-иминодиацетатных хелатов составов $[\text{Cu}(\text{HIda})_2]^0$ ($\lg\beta = 5,83$), $[\text{Cu}(\text{HIda})\text{Ida}]^-$ ($\lg\beta = 13,84$) и $[\text{Cu}(\text{Ida})_2]^{2-}$ ($\lg\beta = 16,34$), для которых интервал кислотности среды ограничивается значениями pH от 7,0 до 10,0.

В растворах тройной системы Cu (II) : Ida : En = 1 : 1 : 1 происходит последовательное внедрение комплексообразующих реагентов в координационную сферу центрального атома. В интервале pH = 2,8-4,8 формируются протонированные моно-иминодиацетатные комплексы меди (II) составов $[\text{CuH}_2\text{Ida}]^{2+}$ ($\lg\beta = 3,23$) и $[\text{CuHIda}]^+$ ($\lg\beta = 4,43$). По мере повышения щелочности среды наблюдается внедрение полиаминного лиганда в состав моно-иминодиацетатов с образованием смешаннолигандных хелатов составов $[\text{CuHIdaEn}]^+$ ($\lg\beta = 12,41$) и $[\text{CuIdaEn}]^0$ ($\lg\beta = 14,48$), устойчивых в широком интервале кислотности среды, включая сильнощелочные среды ($\Delta\text{pH} = 7,0-12,5$). Электронный спектр поглощения раствора смешаннолигандных комплексов ($\lambda_{\text{max}} = 620$ нм) не совпадает с расчётным, полученным суммированием спектров поглощения растворов монолигандных комплексов меди(II) с Ida и En, что подтверждает отсутствие образования в растворах смеси моно-иминодиацетатного ($\lambda_{\text{max}} = 730$ нм) и моно-этилендиаминового ($\lambda_{\text{max}} = 560$ нм) хелатов. Составы всех исследованных одно- и смешаннолигандных хелатов подтверждены с применением метода серий насыщения. Как и следовало ожидать, термодинамическая стабильность смешаннолигандного хелата меди (II) с Ida и En больше, чем устойчивость моно-иминодиацетатного комплекса, и меньше, чем бис-иминодиацетатного комплексоната вследствие уменьшения количества хелатных циклов, образующихся в координационной сфере меди (II).

ПРИМЕНЕНИЕ ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕТИЧЕСКОГО КАУЧУКА

Семеняченко А.И., Кушнир А.А., Санникова Н.Ю., Суханов П.Т.

Воронежский государственный университет инженерных технологий
364036, г. Воронеж, пр. Революции, д. 19

Динамичное развитие химической промышленности привело к значительному увеличению числа полимерных производств. Несмотря на весомый вклад полимерной промышленности в экономику, процесс производства полимеров, в частности каучука, приводит к образованию жидких отходов. Многие предприятия не используют эффективную систему очистки сточных вод, в результате чего происходит сброс сточных вод в водоемы, что оказывают негативное влияния на окружающую среду и здоровье человека.

В работе рассмотрено производство эмульсионных каучуков, сточные воды которых содержат такие вещества как азот, анионы, хлориды, сульфаты, тяжелые металлы, нефтепродукты, фенолы и лейканол. Данные соединения трудно улавливаются существующими системами очистки, а некоторые соединения производства каучука, в частности лейканол, могут приводить к гибели активно-го ила и нарушению работы очистных сооружений.

Цель работы – применить дешевый и экологически безопасный сорбент для извлечения экологически опасных соединений из сточных вод производства эмульсионных каучуков.

В этой связи перспективным является применение рисовой шелухи – много-тонажного отхода рисового производства. Отход предварительно подвергают термообработке и получают сорбент ТШР - полидисперсный порошок, состоя-щий из фрагментов чешуек рисовой шелухи с размером 0,2-5,0 мм и преоблада-нием фракции 2,0-3,0 мм. Диоксид кремния в таком материале находится в аморфном состоянии, образуя пространственный сотовый каркас с размером ячейки 40-50 мкм, при этом он капсулирован углеродом.

Изучена сорбция фенольных соединений и лейканола сорбентом ТШР в ста-тических и динамических режимах. Оптимизировано время достижения химиче-ского равновесия. Установлено влияние рН и температуры на сорбционные свойства материала.

Фенольные соединения извлекаются ТШР из модельного раствора практиче-ски полностью (более 97 %), при извлечении из сточной воды степень извлече-ния падает на 6-7 %, что может быть связано с влиянием ионов металлов и дру-гих органических веществ.

Поскольку лейканол применяется при синтезе каучуков, то мы вводили ТШР в латекс на стадии коагуляции каучука СКС-30АРК. Установлено, что при вве-дении 1 % ТШР в коагулирующий агент достигается полное связывание его кау-чуком и дисперсное его распределение в крошке. Анализ серума показал, что содержание лейканола снижается на 70 % по сравнению с коагуляцией по клас-сической схеме.

ТЕСТ-СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ЛИСТОВОГО ЖЕЛАТИНА

*Серова А.В.⁽¹⁾, Маслакова Т.И.⁽¹⁾, Алешина Л.В.⁽²⁾,
Маслаков П.А.⁽¹⁾, Первова И.Г.⁽¹⁾*

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

⁽²⁾ Уральский государственный экономический университет
620144, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта, д. 62

Потребность в экспресс-методиках и тест-системах для экомониторинга водных объектов выступает инструментом инновационного развития новых тест-средств, в которых в качестве подложки (носителя) используются оптически прозрачные полимерные материалы. Такие материалы, обладая высокой однородностью и большим диапазоном значений показателя преломления света, обеспечивают возможность надежной регистрации интенсивности аналитического сигнала с помощью несложных аналитических приборов.

При использовании в качестве матрицы-носителя отвержденного желатинового геля (ОЖГ), а в качестве реагентов-комплексообразователей – специально синтезированных водорастворимых бензазолформазанов были разработаны гибридные сенсоры для детектирования ионов токсичных металлов в природных объектах. Методом сорбции из ограниченного объема водных растворов сульфобензилбензтиазолилформазанов в статических условиях при 293 К были получены окрашенные образцы ОЖГ, $a_{\text{макс}}$ составляет 112-145 мкмоль/г. Методом ИК Фурье-спектроскопии доказано, что закрепление новых функциональных группировок на поверхности твердофазной матрицы происходит по ионному механизму за счет сил электростатического взаимодействия. Оптимальное время сорбции для исследуемых реагентов составляет от 0,5 до 2 часов, дальнейшее увеличение времени ведет к интенсивному окрашиванию носителя, что создает трудности как при фотометрическом, так и визуальном определении изменения окраски твердофазного реагентного индикаторного средства (ТРИС). Батохромное изменение окраски ТРИС на основе 1-(4-сульфобензил)-3-метил-5-(бензтиазол-2-ил)формазана наблюдается только при взаимодействии с водными растворами ацетата Cu (II) и Ni (II), диапазон линейности градуировочного графика соответствует $(0,1-1,0) \cdot 10^{-6}$ моль/дм³.

За счет наличия в ОЖГ группировок разной природы, которые могут способствовать адсорбции ионов металлов на поверхности или в массиве твердофазной матрицы, проведено концентрирование ионов Cu (II) (18,1 мкмоль/г сухого ОЖГ) с дальнейшей «проявкой» раствором сульфобензилбензтиазолилформазанов. Методика твердофазно-фотометрического определения ионов Cu (II) характеризуется удовлетворительной линейностью градуировочного графика в диапазоне концентраций $(0,1-18,0) \cdot 10^{-6}$ моль/дм³. Определению Cu (II) не мешают массовые концентрации Zn (II), Co (II), Cd (II) в соотношении 5:1.

Исследования выполнялись в рамках темы госзадания Минобрнауки РФ №FEUG-2020-0013.

**ПРИМЕНЕНИЕ ХЕМОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ПРОЕКЦИИ
НА ЛАТЕНТНЫЕ СТРУКТУРЫ ДЛЯ ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОГО
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОКСИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Сидорук А.Р., Лакиза Н.В., Расин О.В.

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

Токсичные металлы, накапливаясь в водах и почвах, оказывают губительное воздействие на здоровье человека и окружающую среду. Поэтому существует необходимость в отслеживании их содержания. Для решения подобной задачи в настоящее время все чаще используют методы, основанные на спектральном анализе в инфракрасной области спектра. Данный метод является чувствительным, эффективным и быстрым, так как позволяет пропустить этап процедуры предварительного разделения для установления количественного содержания определенного компонента.

Объектом изучения является выпускаемый промышленностью ионит КБ-4П2, относящийся к слабокислотным монофункциональным карбоксильным катионитам полимеризационного типа.

Предварительно были исследованы оптимальные условия для сорбционного извлечения ионов металлов. В азотнокислых растворах в диапазоне рН 3,5–5,5 катионит является групповым, однако степень извлечения ионов металлов различная. Наибольшая степень извлечения наблюдается для ионов свинца (II) и составляет 90 %. Извлечение ионов кадмия (II) и меди (II) не превышает 50 %, а сорбция ионов цинка (II), кобальта (II) и никеля (II) незначительна во всей области рН и составляет менее 30 %. Равновесие в системе «раствор – катионит» по всем ионам металлов достигается в течение 30 мин.

Для установления возможности определения свинца (II) в фазе ионита методом ИК-спектроскопии диффузного отражения было приготовлено 30 образцов, содержащих различные количества ионов токсичных металлов. Сорбция осуществлялась из азотнокислых растворов при значении рН 4,0, снятие ИК-спектров – в диапазоне волновых чисел от 7400 до 400 см⁻¹. Полученные спектры диффузного отражения не позволяют выбрать значение волнового числа, отвечающего селективности определения. В связи с этим, для построения многомерной градуировочной модели будет использован один из современных математических методов анализа спектральных данных – метод проекции на латентные структуры.

ИЗУЧЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ СОРБЦИИ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ДИТИООКСАМИДИРОВАННОМ ПОЛИСИЛОКСАНЕ

*Сысолятина А.А.⁽¹⁾, Мельник Е.А.^(1,2), Холмогорова А.С.⁽¹⁾, Щербинин П.А.⁽¹⁾,
Демиденко Д.А.⁽¹⁾, Неудачина Л.К.⁽¹⁾, Пузырев И.С.⁽³⁾*

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

⁽²⁾ Уральский научно-исследовательский институт метрологии
620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д. 4

⁽³⁾ Институт органического синтеза УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

В настоящее время комплексообразующие сорбенты находят широкое применение в сфере природопользования и мониторинга окружающей среды. Поэтому изучение свойств данных материалов не теряет своей актуальности. Одним из таких сорбентов является полисилоксан с привитыми аминопропильными группами, атомы водорода которых замещены на остатки рубеановодородной кислоты. Целью настоящей работы явилось построение изотерм сорбции меди (II), кобальта (II) и никеля (II) на дитиооксимирированном полисилоксане, а также изучение процесса комплексообразования на поверхности сорбента.

Сорбцию проводили из аммиачно-ацетатного буферного раствора с pH=7.5 в статическом режиме при концентрации каждого иона металла от 1 до 530 мг/дм³; содержание меди (II), кобальта (II) и никеля (II) в растворах до и после сорбции определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Полученные изотермы сорбции обработали уравнениями Фрейндлиха, Ленгмюра, Тота, Редлиха-Петерсона, Ленгмюра-Фрейндлиха. С помощью пакета программ OriginPro 9.1 провели математическую обработку экспериментальных данных.

Константа K_F в уравнении изотермы Фрейндлиха характеризует меру сродства иона металла к поверхности сорбента. На основании рассчитанных значений K_F получен ряд сродства для дитиооксимирированного полисилоксана: Cu (II) > Co (II) > Ni (II), который соответствует последовательности изменения констант устойчивости соответствующих рубеанатов металлов. Коэффициент $1/n$ в уравнении Фрейндлиха, характеризующий интенсивность адсорбции, имеет значения в интервале 0,1–0,5, что указывает на благоприятные условия для протекания сорбционного процесса. Отличие коэффициентов гетерогенности в уравнении Редлиха-Петерсона, Ленгмюра-Фрейндлиха и Тота от 1 указывает на энергетическую неоднородность поверхности сорбента, что связано с наличием у полисилоксана функциональных групп различной природы, отличающихся химической активностью. Значения квадратов коэффициентов корреляции свидетельствуют о том, что для описания изотерм подходят уравнения Тота, Редлиха-Петерсона, Ленгмюра-Фрейндлиха, основанные на модели химической неоднородности поверхности. Соотношение a_{max} и концентрации привитых групп полисилоксана указывает, что в растворе и на твердой поверхности образуются рубеанаты металлов разного состава.

**ПОРТАТИВНЫЕ МИКРОЯЧЕЙКИ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИОКСИДАНТНОЙ ЕМКОСТИ
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Тимина Д.С., Газизуллина Е.Р., Герасимова Е.Л., Иванова А.В.

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

В последнее время область применения микроячеек для анализа различных объектов активно расширяется. Их несомненными достоинствами являются экспрессность анализа, малые объемы используемых реактивов и аналита, а также миниатюризация оборудования.

Перечисленные преимущества позволяют широко использовать микроячейки для анализа биологических объектов, исследования новых синтезированных соединений, фармацевтических препаратов и др. К таким показателям можно отнести антиоксидантную емкость (АОЕ), которая отражает эффективную эквивалентную концентрацию антиоксидантов в пробе. В данной работе для определения АОЕ был выбран ранее разработанный потенциометрический метод с использованием системы $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ [1]. Разработаны две модели стационарных ячеек и две модели проточных микрофлюидных систем. Все модели были напечатаны на 3d-принтере LONGER ORANGE 10 с использованием фотополимерной смолы, полимеризующейся при 405 нм.

Рассмотрены следующие варианты микроячеек: ячейка 0,2 мл, аналог классической потенциометрической ячейки, и ячейка с разделенными пространствами, соединенными мембраной, и проточные микрофлюидные устройства с системой каналов, позволяющей проводить смешивание потока $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ и пробы, впрыскивающийся в дополнительный канал. Для разделения пространств была разработана конструкция микрофлюидной системы с дополнительным каналом, в котором осуществляется поток $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$. Регистрируемый потенциал платинового электрода в этом канале принят за потенциал электрода сравнения. В качестве электродов использовали платиновую и серебряную проволоки для однопоточной системы и 2 платиновые проволоки для системы с разделенными пространствами.

Получены калибровочные зависимости изменения потенциала от логарифма соотношения концентраций Fe^{3+}/Fe^{2+} , а также определены АОЕ индивидуальных антиоксидантов (аскорбиновой кислоты и цистеина). Полученные результаты АОЕ соответствуют введенным концентрациям с учетом стехиометрических коэффициентов.

Дальнейшие исследования будут направлены на усовершенствование конструкции микроячеек и оптимизацию алгоритмов измерения.

1. Ivanova A.V., Gerasimova E.L., Brainina Kh.Z. Potentiometric Study of Antioxidant Activity: Development and Prospects // Critical Reviews in Analytical Chemistry. 2015. V. 45, № 4. P. 311–322.

**ЭКСТРАКЦИЯ НИКЕЛЯ В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ
АМИДОПИРИН – БЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА – ВОДА***Томарова Г.А., Аликина Е.Н.*Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15

В целях безопасности в процессах экстракции все чаще используют экстракционные системы без органического растворителя. Расслаивающиеся системы на основе амидопирин (АмП) и бензойной кислоты (БК) безопасны и экологичны, поскольку единственным жидким компонентом в них является вода.

Исследована экстракция ионов никеля амидопирином в присутствии бензойной кислоты из водных тиоцианатных растворов, содержащих хлороводородную кислоту или гидроксид калия. Объем образующейся органической фазы зависит от количества минеральной кислоты или основания, соотношения концентраций органических компонентов. С увеличением концентрации органических компонентов системы увеличивается объем органической фазы.

Изучено влияние концентрации компонентов экстракционных систем на степень извлечения никеля. С увеличением концентрации амидопирин и бензойной кислоты экстракция никеля повышается. Оптимальные концентрации органических компонентов $C_{\text{АмП}} = C_{\text{БК}} = 0,6$ моль/л. При оптимальных концентрациях амидопирин и бензойной кислоты исследовано влияние концентрации HCl на степень извлечения ионов никеля. В отсутствие тиоцианат-ионов при увеличении концентрации кислоты более 0,1 моль/л экстракция никеля снижается до 20 %, а при $C_{\text{HCl}} = 0,5$ моль/л исчезает расслаивание системы.

Наиболее эффективная экстракция в системе достигается в присутствии неорганического комплексообразователя – тиоцианата аммония – при концентрациях 0,15 – 0,25 моль/л. Дальнейшее увеличение концентрации тиоцианат ионов не влияет на степень извлечения. В интервале концентраций HCl , равных 0,01 – 0,1 моль/л, в присутствии NH_4SCN , наблюдается повышение экстракции никеля.

Обнаружено, что при замене хлороводородной кислоты на гидроксид калия, наблюдается увеличение степени извлечения никеля. Максимальная степень извлечения достигается в интервале концентраций гидроксида калия 0,015 – 0,05 моль/л. При оптимальных концентрациях исследовано влияние концентрации БК и АмП на экстракцию. С уменьшением концентрации органических реагентов степень извлечения понижается, и при $C_{\text{АмП}} < 0,25$ моль/л или $C_{\text{БК}} < 0,25$ моль/л органическая фаза исчезает и экстракция становится невозможной.

**УСЛОВИЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА (III) И СЕРЕБРА (I)
НА ПОЛИСИЛОКСАНЕ, СОДЕРЖАЩЕМ ГРУППЫ ДИТИООКСАМИДА***Тупасов И.Р.⁽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

В данной работе исследована сорбция и десорбция золота (III) и серебра (I) с использованием полисилоксановых сорбентов, содержащих группы рубеоановодородной кислоты.

Для проведения сорбции использованы два сорбента, отличающиеся способом синтеза. Готовили сорбционный раствор объемом 250,0 см³, содержащий золото (III) и серебро (I), с концентрацией каждого из компонентов $5,6 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ и с рН=8, который создавали путем добавления концентрированного раствора аммиака. Этот раствор пропускали через патроны, содержащие сорбенты массой 0,0500 г, небольшими порциями со скоростью 2 см³/мин и собирали на выходе в мерные колбы. Для проведения десорбции готовили серию 1,5 моль/дм³ растворов соляной кислоты, содержащих от 0 до 5 % (масс.) тиомочевины. Полученные растворы пропускали через патрон с сорбентом небольшими порциями по 10 см³ со скоростью 1 см³/мин и собирали их в мерные колбы вместимостью 25,0 см³. Концентрации золота (III) и серебра (I) в растворах после сорбции и десорбции определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии. По полученным результатам рассчитывали сорбционную емкость полисилоксанов по каждому иону металла, строили динамические выходные кривые и проводили оценку степени десорбции золота (III) и серебра (I) с поверхности сорбентов.

По результатам сорбции установлено, что золото (III) по сравнению с серебром (I) извлекается из раствора в наибольшей степени; рассчитанные значения сорбционной емкости составили 0,13 ммоль/г и 0,08 ммоль/г соответственно. Исходя из рассчитанных значений степени десорбции ионов металлов по двум параллельным измерениям можно сказать, что использование раствора соляной кислоты в качестве элюента позволяет десорбировать серебро (I) на 30 – 40 %, при этом степень десорбции золота (III) не превышает 5 %. Введение в раствор элюента тиомочевины (0,1 – 1 %) приводит к количественной десорбции ионов металлов. Таким образом, на данный момент не удалось подобрать условия для количественного разделения золота (III) и серебра (I), для достижения конечной цели необходимо проведение дополнительных исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке постановления № 211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02.А03.21.0006.

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ЗОЛОТА (III) НА N-СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИСИЛОКСАНАХ ИЗ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ*Федосеева Е.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

Данная работа направлена на исследование сорбционных свойств полисилоксанов (ПС), содержащих хелатирующие 3-аминопропильные (АП) и хелатирующие N-(2-аминоэтил)-3-аминопропильные (АЭАП) группы, которые были получены реакцией гидролиза алкоксисиланов в условиях «золь-гель» технологии, по отношению к ионам золота (III) в модельных многокомпонентных растворах, содержащих ионы Cu (II), Pb (II), Mg (II), Ca (II), Co (II), Ni (II), Mn (II), Fe (III), Zn (II) и Cd (II) с концентрацией 10^{-4} моль/дм³.

Наибольшая степень извлечения золота (III) на обоих сорбентах в статическом режиме наблюдается в сильноокислой среде: на АППС при pH=3, на АЭАППС при pH=1. Стоит отметить, что по сравнению с АЭАППС на АППС практически полностью подавляется сорбция ионов ПА группы, p- и d-металлов в кислой среде. На АЭАППС в интервале pH от 2 до 4 в данных условиях на ряду с золотом (III) извлекаются ионы солей жесткости. Вероятно, ионы магния (II) и кальция (II), относящиеся к группе «жестких» кислот, образуют хелатные комплексные соединения с N-функциональными группами, являющиеся «жесткими» основаниями.

Для оценки возможности избирательного концентрирования ионов золота (III) в динамическом режиме сорбции был выбран сорбент АППС. Значение динамической обменной емкости для АППС по золоту (III) при пропускании 200,0 см³ достигает величины 3,94 ммоль/г, а по ионам благородных металлов не превышает 0,01 ммоль/г. Динамическая выходная кривая сорбции золота (III) не выходит на область насыщения, что говорит о том, что реальное значение полной динамической обменной емкости АППС по ионам металла несколько выше рассчитанного нами.

Сорбция золота (III) на 3-аминопропиловом полисилоксане также была изучена на фоне модельного раствора, содержащего ионы платиновых металлов, методом ограниченного объема в статическом режиме. Значение сорбционной емкости по золоту (III) при pH=3 достигает величины 0,397 ммоль/г, тогда как по платине (IV) эта величина составляет 0,152 ммоль/г, а по палладию (II) – 0,099 ммоль/г. Полученные выше результаты указывают на возможность частичного разделения благородных металлов на АППС из солянокислого раствора при pH=3.

**КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА
N-(1,1-ДИГИДРОКСИМЕТИЛ)ЭТИЛ-β-АЛАНИНА ПО ОТНОШЕНИЮ
К НЕКОТОРЫМ ДВУХЗАРЯДНЫМ КАТИОНАМ МЕТАЛЛОВ**

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

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

Исследование процессов комплексообразования библигандов с катионами металлов является одной из глобальных проблем аналитической химии. По сравнению с α-аминокислотами и их производными, координационная химия β-аминокислот изучена недостаточно. В данной работе исследуются комплексообразующие свойства впервые синтезированного в ИОС УрО РАН реагента N-(1,1-дигидроксиметил)этил-β-аланина (ди-ГМЭБА) [1].

Методом рН-потенциометрического титрования изучены двухкомпонентные системы состава Н-Л и трехкомпонентные системы состава Н-Л-М в диапазоне рН = 2÷12. С помощью компьютерной программы ChemEqui [2] определены возможные составы комплексов и константы их образования (см. таблицу).

Константы кислотной ионизации и устойчивости комплексов
β-аланина и ди-ГМЭБА с некоторыми двухзарядными катионами металлов

	β-аланин [3]		ди-ГМЭБА *	
pK_{a0}	3.57	$I = 0.1 \text{ моль/дм}^3$ $T = 298 \text{ К}$	3.49 ± 0.01	$I = 0.1 \text{ моль/дм}^3$ $T = 298 \pm 1 \text{ К}$
pK_{a1}	10.14		9.39 ± 0.01	
Акцептор	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_1$	$\lg K_2$
Cu^{2+}	6.99	5.46	7.43 ± 0.06	4.41 ± 0.06
Ni^{2+}	4.55	3.30	4.76 ± 0.03	—
Co^{2+}	3.58	3.06	4.04 ± 0.04	—

* Настоящая работа ($T_L = 0.01 \text{ моль/дм}^3$, $T_M = 0.002 \text{ моль/дм}^3$)

Установлено, что внедрение в N-положение (1,1-дигидроксиметил)-этильного фрагмента понижает основность аминогруппы. Однако, этот факт не приводит к снижению устойчивости моно-комплексов. Вероятно, понижение основности аминогруппы скомпенсировано образованием дополнительного хелатного цикла с участием гидроксильного фрагмента. Низкая устойчивость бис-комплексов Ni^{2+} и Co^{2+} объясняется менее выгодной геометрией, отличной от структуры аналогичных комплексов Cu^{2+} .

1. Пестов А.В., Вировец А.В., Подберезская Н.В. и др. // Координационная химия. 2008. Т. 34, № 1. С. 3–10.

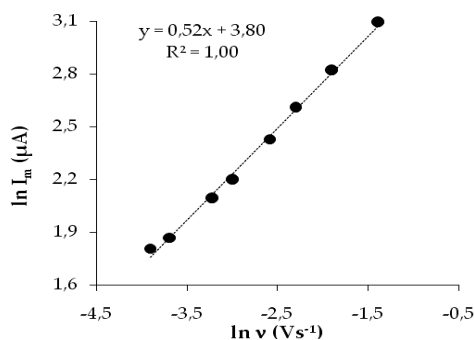
2. Соловьев В.П., Внук Е.А., Страхова Н.Н. и др. // Итоги науки и техники. Серия химическая термодинамика и равновесия. 1991. Т. 7. С. 1–374.

3. Sovago I., Kiss T., Gergely A. // Pure Appl. Chem. 1993. V. 65, № 5. P. 1029–1080.

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ПИЩЕВОЙ ДОБАВКИ E250 В МЯСНОЙ ПРОДУКЦИИ***Хамзина Е.И., Стожко Н.Ю.*Уральский государственный экономический университет
620144, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта, д. 62

Искусственная пищевая добавка E250 - нитрит натрия- применяется в пищевой промышленности в качестве консерванта и фиксатора окраски мясных изделий, а также придает мясным продуктам аромат. E250 небезопасна в больших количествах. Высокий уровень нитритов в кровеносной системе снижает насыщение крови кислородом, развивается гипоксия. При взаимодействии нитритов с белками в желудке образуются канцерогенные N-нитрозосоединения. Контроль содержания нитрит-ионов в мясной продукции очень важен для защиты здоровья населения. По данным ВОЗ содержание нитрит-ионов в мясных изделиях не должно превышать 50 мг/кг.

Исследовано электрохимическое поведение нитрит-ионов на углеволоконном электроде (УВЭ). Для увеличения смачиваемости углеволоконного электрода его поверхность была модифицирована поверхностно-активным веществом Triton X-100. Изучено влияние скорости развертки потенциала. Линейность зависимости $I = f(v^{1/2})$ позволила установить диффузионный характер протекающего электродного процесса. Подтверждением диффузионной природы является также величина $\text{tg}\alpha$ зависимости $\lg I = f(\lg v)$ (критерий Симерано) близок к 0.5 (см. рисунок).



Зависимость $\lg I = f(\lg v)$ для TrX100/УВЭ в присутствии 0.02мМ NO₂⁻

Разработанный электрод использован для определения нитрит-ионов в водных вытяжках мясной продукции. Найденные значения содержания нитритов в реальных образцах не превышают допустимых значений ВОЗ. Относительное стандартное отклонение не превышает 2.3%. Правильность определения и отсутствие систематической погрешности была доказана близостью полученных результатов с результатами референтного спектрофотометрического метода.

**КИНЕТИЧЕСКОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА (III)
ПО РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ПИРОКАТЕХИНОВОГО ФИОЛЕТОВОГО
ПЕРСУЛЬФАТОМ АММОНИЯ**

Працкова С.Е., Худайбердина Д.Р.

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

Развитие количественного химического анализа, включающее в себя разработку новых эффективных методик, имеет большое значение в аналитической химии. Особенно представляют интерес методики определения металлов, так как скапливаясь, последние способны образовывать токсичные соединения. В частности, избыток железа повышает риск развития различных заболеваний и вызывает преждевременную коррозию металлов.

В кислой среде пирокатехиновый фиолетовый окисляется персульфатом аммония с образованием комплексов, окрашенных в желтый цвет. Реакция катализируется ионами трехвалентного железа. Таким образом, железо может быть определено кинетическим каталитическим методом. Преимуществом данного метода является возможность определять следовые количества соединений благодаря высокой чувствительности.

Целью работы является изучение методики кинетического каталитического определения железа (III) по реакции окисления пирокатехинового фиолетового персульфатом аммония.

Для проведения исследования использовался спектрофотометр ПЭ-5300В. При выбранной длине волны 340 нм были определены оптимальные концентрации реагентов: концентрация азотной кислоты 0,0015 М, раствора персульфата аммония – 0,002 М, концентрация раствора ПКФ – 0,0010 М.

Градуировочный график строился по трем методам: методу тангенсов, фиксированной концентрации и фиксированного времени. Было выяснено, что наиболее применимым является метод тангенсов, с его помощью можно определить содержание железа до 0,0002 мкг/мл с погрешностью $\pm 3,3\%$.

Определению при выбранных условиях мешают ионы серебра, также способные катализировать данную реакцию.

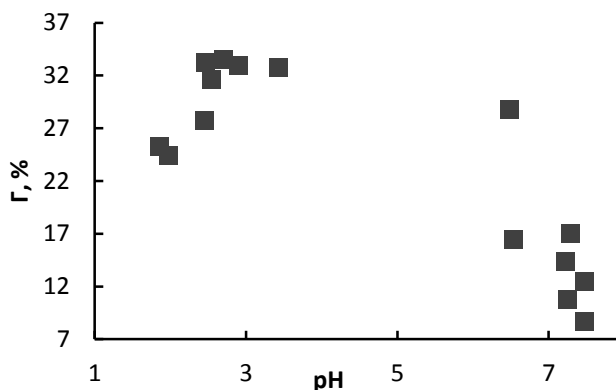
**ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ Cr (VI) НА БЕМИТЕ
ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ***Цыпленкова П.А., Чернова С.П.*Удмуртский государственный университет
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д. 1

Хром используется в различных отраслях промышленности. Однако соединения хрома обладают высокой токсичностью, причем, чем больше их растворимость, тем выше токсичность хрома, поэтому сточные воды при каких-либо технологических действиях с данным элементом следует подвергать обязательной очистке. В основном используют реагентный и физико-химический (электрохимический, мембранный, сорбционный и т.д.) методы очистки сточных вод от Cr (VI). Наиболее экономически выгоден и прост сорбционный метод.

Целью данной работы является изучение сорбции ионов Cr (VI) из водного раствора на бемите с помощью фотометрического метода.

Синтез бемита проведен методом щелочного гидролиза соли алюминия. Сорбент идентифицирован с использованием ИК-спектроскопии.

Исследование процессов сорбции и зависимости степени сорбции ионов Cr (VI) от кислотности среды проводили в статических условиях в течение 1 часа. Эксперимент выполняли в диапазоне pH от 2 до 8 при исходной концентрации соли Cr (VI) 0,1 ммоль/дм³. Концентрацию ионов металла после сорбции определяли фотометрическим методом с дифенилкарбазидом по методике ПНД Ф 14.1:2:4.52-96 (издание 2016 г). На рисунке представлена зависимость степени сорбции ионов Cr (VI) на бемите от кислотности среды.



Кривая зависимости степени сорбции Cr (VI) на бемите от кислотности среды. $C_{Cr(VI)} = 10^{-4}$ моль/дм³, $C_{бемит} = 1$ г/дм³

Установлено, что в более кислой среде степень сорбции возрастает и является максимальной, а при pH > 3 она резко уменьшается.

МЕХАНИЗМЫ ДЕЙСТВИЯ НАНОЧАСТИЦ НА ОРГАНИЗМЫ*Чернявская Я.В., Денисова Т.П.*

Иркутский государственный университет

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

Материалы, разработанные на основе наночастиц, обладают высокими каталитическими и адсорбционными свойствами, что вызывает интерес к ним и в биологии и медицине. В настоящее время разрабатываются области их применения: доставка активных лекарственных веществ, новые методы лечения, диагностика *in vivo*, использование в медицинских имплантах и т.д. В связи с этим понятна необходимость изучения эффектов и механизмов действия наночастиц на различные тест-объекты.

В данной работе были проанализированы результаты оценки действия восемнадцати видов наночастиц разнокомпонентного состава на биологические объекты. Материалы для анализа получены из научных статей, опубликованных в открытой печати. Пятнадцать групп наночастиц испытывались на эукариотических организмах, три - на прокариотах. Все эксперименты были проведены исключительно *in vivo*. Биотесты представлены всеми 4 царствами: Бактерии (синегнойная палочка *P. aeruginosa*, кишечная палочка *E.coli* и энтеробактерии *Enterobacter*); Грибы (*E.nigrum* и *S. cerevisiae*); Растения (пшеница *T.vulgar* и лук репчатый *A.cepa*); Животные (одноклеточные *P.caudatum*, плоские черви *J.tigrina*, моллюски *U.tumidus*, ракообразные *D.magna*, костные рыбы *D.rerio*, млекопитающие, в основном мыши и крысы).

В результате выделены три группы действия: модификации (наночастицы оксида железа, меди), токсичность (наночастицы меди, оксида алюминия, серебра, железа, гидроксида железа, а также сплавов и смесей меди с цинком и железа с кобальтом) и мутагенность (наночастиц кремния, гидроксида никеля, оксида железа, диоксида титана, золота, оксида цинка, оксида меди и серебра).

В большинстве проанализированных источников обсуждаются предполагаемые механизмы действия наночастиц:

- аккумуляция наночастиц в клетках и специфическое взаимодействие с внутриклеточными белками и полисахаридами клеточной стенки;
- проникновение ионов, сгенерированных наночастицами, в клетку, где с их помощью образуются свободные радикалы или активные формы кислорода и индукция комплексов с нуклеиновыми кислотами;
- наночастицы служат своего рода «системой доставки» за счет закрепления на поверхности клетки, осуществляя выделение ионов в непосредственной близости от клеточной мембраны, создавая, таким образом, их высокую локальную концентрацию;
- наночастицы оказывают действие на пищеварительные вакуоли, в результате повреждения которых активизируются внутриклеточные ферменты, и клетка начинает «переваривать» сама себя.

СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОЛИАЛЛИЛАМИНОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ТОКСИЧНЫМ МЕТАЛЛАМ ПОСЛЕ РЕГЕНЕРИРОВАНИЯ

Лакиза Н.В., Чунарева Д.А.

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

Загрязнение окружающей среды остается наиболее острой экологической проблемой. Недостаточно очищенные сточные воды промышленных и коммунальных предприятий являются основным источником загрязнения и засорения естественных водоемов, приводят к существенным физико-химическим изменениям свойств и состава воды, осложняя ее хозяйственное и бытовое потребление. Широкое применение при очистке сточных и природных вод от ионов тяжелых металлов, для извлечения и концентрирования при определении микрокомпонентов в различных объектах находят хелатообразующие сорбенты.

Целью настоящей работы является изучение возможности повторного применения полиаллиламина (ПАА) и пиридилэтилированного полиаллиламина (ПЭПАА) для извлечения ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} .

В диапазоне pH 3,5–8,0 аммиачно-ацетатного раствора для ПАА наблюдается наибольшее извлечение ионов меди (II), при этом с уменьшением кислотности раствора сначала происходит уменьшение сорбируемости данного сорта ионов до минимального значения при pH 5,5, а затем увеличение. ПЭПАА также извлекает в большей степени ионы меди, максимум сорбции которых наблюдается в диапазоне pH = 6,5–7,5.

Изотермы сорбции, полученные при значении pH максимальной сорбируемости ионов токсичных металлов, свидетельствуют о том, что наибольшим сродством к ПАА обладают ионы Pb^{2+} и Cu^{2+} , СОЕ по данным ионам составляет 1,72 ммоль/г и 1,36 ммоль/г соответственно, к ПЭПАА – ионы Cu^{2+} , СОЕ по которым равна 0,80 ммоль/г.

Для достижения равновесия в системах «раствор – сорбент» требуется более 360 мин. Обработка интегральных кинетических кривых по уравнениям диффузионной и химической кинетики показала, что сорбция контролируется стадией химического взаимодействия ионов металлов с функциональными группами сорбента, протекающей по модели псевдвторого порядка. В общую скорость процесса сорбции также вносит вклад и стадия внутренней диффузии.

Сравнение полученных данных с результатами сорбции ионов токсичных металлов исходными сорбционными материалами свидетельствует о том, что сорбционные свойства ПАА и ПЭПАА изменяются незначительно.

ИК-спектроскопическое исследование материалов, содержащих сорбированные ионы металлов показало, что в образовании координационных связей в фазе сорбента участвуют атомы азота аминогрупп и пиридина, а также ацетат-ионы и молекулы воды. О последнем свидетельствует появление в ИК спектрах новой полосы поглощения при 825 см^{-1} .

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ТЕТРАЗОЛСОДЕРЖАЩИМ ХИТОЗАНОМ

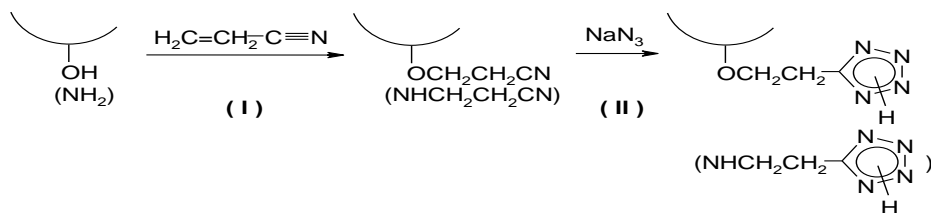
Шакирова А.А., Акамова Е.В., Шаулина Л.П.

Иркутский государственный университет

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

Биополимеры в сорбционном анализе – развивающееся направление, которое связано с изучением свойств и возможностью применения соединений для концентрирования благородных металлов из природного и возобновляемого сырья. Интерес представляют биополимеры на основе хитозана. Их использование требует модифицирования структуры различными функциональными группами для расширения диапазона свойств.

Цель данной работы – исследование сорбционной способности модифицированного хитозана по отношению к ионам благородных металлов. Модифицирование хитозана осуществлялось цианоэтилированием их гидроксидных (амино) групп акрилонитрилом (I) с последующей трансформацией нитрильных фрагментов в тетразольный цикл (II):



Сорбционные характеристики исследовались в статических условиях для порошковой формы сорбента. На извлечение $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ и Ag^+ влияют природа и концентрация кислот, наибольшая степень извлечения достигается при pH 2 при времени установления равновесия для палладия, платины и серебра 30, 15 и 10 мин соответственно. Для доказательства механизма взаимодействия использовали методы элементного анализа и ИК-спектроскопии. Максимальная сорбционная емкость (СЕ) и коэффициенты распределения (D) металлов установлены при сорбции из раствора соляной кислоты (Pd, Pt), азотной (Ag^+) при оптимальных условиях извлечения. СЕ и D составляют 668 (Pd), 138 (Pt) и 140 (Ag) $\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$ и $7,5\cdot 10^5$ (Pd), $7,8\cdot 10^3$ (Pt) и $3,0\cdot 10^3$ (Ag) $\text{см}^3\cdot\text{г}^{-1}$. Исследована возможность извлечения платины и палладия при совместном присутствии, а также в присутствии ионов железа и цветных металлов.

Сорбент регенерируется солянокислым раствором тиомочевины. Исследована возможность применения биополимера для сорбционно-атомно-абсорбционного определения палладия в нефтехимическом катализаторе на основе оксида алюминия с предварительным кислотным разложением.

**ПОИСК СЕНСОРНОГО ЭЛЕМЕНТА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
КОНЦЕНТРАЦИИ САХАРОЗЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
МЕТОДОМ ОПТИЧЕСКОЙ МИКРОМЕТРИИ**

Щемелев И.С., Иванов А.В., Ферапонтов Н.Б.

Московский государственный университет

119234, г. Москва, Ленинские горы, д. 1

Определение сахарозы является неотъемлемым этапом при установлении качества сахаросодержащих пищевых продуктов, таких как мед, продукты переработки молока, кондитерские и хлебобулочные изделия, напитки и пр. В настоящей работе предложен способ анализа водных растворов сахарозы, основанный на изменении степени набухания гелей гидрофильных полимеров при их перемещении из чистого растворителя в раствор сахарозы. Измерения проводили методом оптической микрометрии (МОМ), где в качестве измерительного устройства используется микроскоп, снабженный видеокамерой, которая подключена к персональному компьютеру, содержащему пакет программ для получения и обработки экспериментальных данных. Данный метод анализа обладает такими достоинствами, как простота эксплуатации, дешевизна, отсутствие необходимости использования химических реагентов и сложной пробоподготовки, а также доступность приборного оборудования. Получение и обработку результатов предлагается проводить в кинетическом режиме, иллюстрирующем изменение степени набухания гранулы сенсора в анализируемом растворе. Получаемые в ходе изучения кинетики набухания полимеров поверхности, форма которых определяется исключительно природой полимера и определяемого вещества, позволяют определять концентрацию сахарозы в водных растворах, не дожидаясь равновесной степени набухания полимера, что позволяет значительно сократить время анализа.

В качестве потенциальных сенсорных элементов были рассмотрены сильно-кислотный катионит КУ-2×4 и слабокислотный катионит КБ-2э-3 в различных ионных формах. При изучении кинетики набухания данных полимеров в растворах сахарозы установлено, что более высокой чувствительностью к концентрации сахарозы, а, следовательно, и наиболее эффективным сенсором для определения ее концентрации показал себя катионит КБ-2э-3 в кальциевой форме. Данный факт может быть объяснен способностью поливалентных катионов металлов к взаимодействию с фиксированными ионами соседних цепей полимера, за счет чего увеличивается степень поперечной сшивки катионита и уменьшается его способность к набуханию, что приводит к наибольшей глубине минимума на начальном участке кинетической кривой. Катионит КБ-2э-3 демонстрирует также оптимальную скорость изменения степени набухания сенсора на начальном участке кинетической кривой, что является важным с точки зрения минимизации погрешности методики. Следовательно, указанный катионит может быть использован для экспрессного определения концентрации сахарозы в водном растворе.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В УСЛОВИЯХ КОНКУРЕНТНОЙ СОРБЦИИ НА ТИОКАРБОМОИЛИРОВАННОМ ПОЛИСИЛОКСАНЕ

Щербинин П.А.⁽¹⁾, Мельник Е.А.^(1,2), Холмогорова А.С.⁽¹⁾,
Неудачина Л.К.⁽¹⁾, Осипова В.А.⁽³⁾

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

⁽²⁾ Уральский научно-исследовательский институт метрологии
620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д. 4

⁽³⁾ Институт органического синтеза УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

В настоящее время спрос на благородные металлы (БМ) стремительно растет, в связи с этим открываются их новые месторождения, а риск попадания токсичных ионов БМ в окружающую среду увеличивается. В то же время растут объемы отходов аффинажного производства и электротехники. Поэтому особо актуальным становится исследование сорбционного извлечения ионов БМ из реальных систем с целью добычи БМ и мониторинга окружающей среды. Целью настоящей работы являлось изучение условий разделения ионов БМ в условиях конкурентной сорбции на 3-аминопропилполисилоксане, модифицированном тиомочевинными группами (ТКАППС). Анализируемый сорбент синтезирован в Институте органического синтеза РАН «золь-гель» методом.

Сорбцию Au^{3+} , Pt^{4+} и Pd^{2+} проводили в статистических условиях из аммиачно-ацетатного буферного раствора в присутствии ионов щелочных, щелочноземельных и переходных ионов металлов. Поскольку сорбция БМ протекает преимущественно в кислой среде, выбран интервал pH от 2.5 до 7.0.

Полученные экспериментальные зависимости $a=f(\text{pH})$ позволяют говорить о преимущественной сорбции Au^{3+} , Pt^{4+} и Pd^{2+} по сравнению с ионами благородных металлов. Наблюдается закономерность уменьшения сорбции ионов БМ с увеличением pH. Pd^{2+} преимущественно извлекается в сильнокислой среде ($\text{pH} < 4$), в растворах с $\text{pH} > 4$ происходит резкое понижение сорбции иона металла. Наибольшая степень извлечения Pt^{4+} зафиксирована при pH 4, в то время как Au^{3+} практически количественно сорбируется во всем исследуемом интервале pH ($0.35 \text{ ммоль/г} < a_{\text{Au}} < 0.55 \text{ ммоль/г}$). Значение адсорбции для ионов благородных металлов не превышает 0.05 ммоль/г. Проведенный эксперимент свидетельствует об избирательной сорбции Au^{3+} , Pt^{4+} и Pd^{2+} из кислых растворов, полученные экспериментальные данные могут стать основой для разработки методики селективного извлечения БМ из многокомпонентных растворов.

В дальнейшем планируется проведение ряда экспериментов с целью изучения сорбции в солянокислой среде.

Благодарим Морозову Марию Витальевну за помощь в получении результатов на атомно-эмиссионном спектрометре.

**СЕКЦИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ
И СТРУКТУРЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

**ТРОЙНЫЕ МОЛИБДАТЫ И ВОЛЬФРАМАТЫ КАК ОСНОВА
НОВЫХ ПЕРСПЕКТИВНЫХ СЛОЖНООКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ***Хайкина Е.Г.^(1,2), Солодовников С.Ф.^(3,4)*⁽¹⁾ Байкальский институт природопользования СО РАН

670047 г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, д. 6

⁽²⁾ Бурятский государственный университет

670000 г. Улан-Удэ, ул. Смолина, д. 24а

⁽³⁾ Институт неорганической химии СО РАН

630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3

⁽⁴⁾ Новосибирский национальный исследовательский
государственный университет

630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 1

Сложные оксиды Mo(VI) и W(VI) и, в частности, солеподобные молибдаты и вольфраматы с соответствующими тетраэдрическими оксоанионами XO_4^{2-} ($X = Mo, W$), принадлежат к числу классических объектов неорганической химии, кристаллохимии и материаловедения. Сфера применения этих соединений постоянно расширяется и уже сейчас простирается от косметики и медицины до лазерной техники и физики высоких энергий.

В 1960–1980 гг. в основном усилиями отечественных ученых осуществлялось интенсивное изучение двойных молибдатов и вольфраматов – соединений общей формулы $A_xB_y(XO_4)_z$, на базе которых впоследствии были разработаны функциональные материалы, в заметной степени удовлетворяющие потребности современного наукоемкого производства. В последние десятилетия центр тяжести исследований переместился на тройные молибдаты, число которых сейчас превышает 700, а количество структурных типов достигло 50. Более 95 % таких фаз впервые получены химиками БИП СО РАН и ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН. Многие из этих соединений перспективны в качестве твердых электролитов, сегнетоэлектриков, люминесцентных, лазерных материалов, материалов с низким коэффициентом термического расширения и др. Тройные вольфраматы пока значительно уступают тройным молибдатам по численности (около 70 фаз) и структурному многообразию (7 типов структур), что соответствует общей тенденции роста разрыва между группами молибдатов и вольфраматов по мере усложнения их состава.

В докладе обобщены результаты поиска, синтеза, изучения строения и функциональных свойств тройных молибдатов и вольфраматов. Особое внимание уделено основным направлениям поиска этих фаз и всесторонней характеристики соединений, принадлежащих к функционально значимым структурным типам NASICON, шеелита, $BaNd_2(MoO_4)_4$, $Cs_6Zn_5(MoO_4)_8$, аллюодита и др., а также фазам, формирующим ряд новых структурных типов.

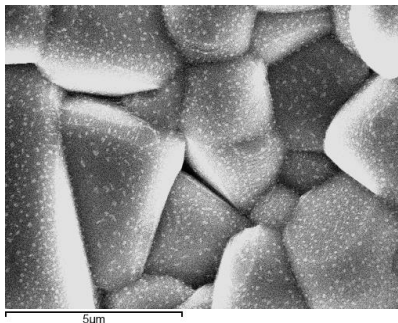
Работа выполнена в рамках Государственных заданий БИП СО РАН и ИНХ СО РАН и при частичной финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 20-03-00533 и 16-03-00510).

**ПРИРОДА ТРОЙНОЙ ПРОВОДИМОСТИ
В СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТАХ:
ТЕМАТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НА ПРИМЕРЕ
ЛАНТАН-ЗАМЕЩЕННОГО $GdBaCo_2O_{6-\delta}$**

Малышкин Д.А., Новиков А.Ю., Иванов И.Л., Серeda В.В., Цветков Д.С.

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

Недавно было показано, что некоторые кобальтиты со структурой двойного перовскита поглощают воду и демонстрируют повышение электропроводности во влажных атмосферах. Однако предположения о том, что их кристаллическая решетка способна поглощать протоны и, следовательно, данные оксиды действительно обладают тройной (ионной, протонной и электронной) проводимостью уже поставлены под сомнение. Мы детально исследовали кристаллическую структуру и фазовый состав различных лантан-замещенных образцов $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ и пришли к нескольким важным выводам. Во-первых, в окислительных условиях (например, на воздухе) замена La только Gd или только Ba в $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ приводит к образованию многофазных материалов. Например, вследствие перераспределения La между позициями Gd и Ba в кристаллической решетке $Gd_{1-x}La_xBaCo_2O_{6-\delta}$, происходит образование $BaCo_{1-x}Gd_xO_{3-\delta}$ (см. рисунок). Во-вторых, однофазный двойной перовскит может быть синтезирован на воздухе только путем одновременного, в определенных пределах, замещения Gd и Ba на La. Наконец, с использованием $Gd_{0.8}La_{0.2}Ba_{0.95}La_{0.05}Co_2O_{6-\delta}$ и $BaCo_{0.8}Gd_{0.2}O_{3-\delta}$ в качестве примеров мы показали, что хотя однофазный двойной перовскит не гидратируется, кубический перовскит $BaCo_{0.8}Gd_{0.2}O_{3-\delta}$ ($BaCo_{1-x}Gd_xO_{3-\delta}$ встречается в $Gd_{1-x}La_xBaCo_2O_{6-\delta}$ как примесь) поглощает значительное количество воды в аналогичных условиях. Таким образом, поглощение воды лантан-замещенным $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ наиболее вероятно происходит из-за наличия примесей.



СЭМ-микрофотография $Gd_{0.8}La_{0.2}BaCo_2O_{6-\delta}$, медленно ($100\text{ }^\circ\text{C}/\text{ч}$) охлажденного с $1100\text{ }^\circ\text{C}$ до комнатной температуры на воздухе

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации № МК-800.2020.3.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК 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

Соединения со структурой шеелита обладают такими функциональными характеристиками, как ионная проводимость, люминесцентные и диэлектрические или каталитическая активность. Поэтому данное семейство интересно с точки зрения материаловедения и представляют большой интерес для изучения.

Сам шеелит представляет собой вольфрамат кальция CaWO_4 , а стехиометричные шеелитоподобные соединения отвечают общей формуле ABO_4 . Настоящая работа посвящена исследованию соединений на основе шеелитоподобного молибдата кальция CaMoO_4 . При введении в катионную (A^{n+}) и/или анионную (BO_4^{n-}) подрешётку замещающих ионов возможно изменить физико-химические свойства матричного соединения и добиться лучших целевых характеристик. В данной работе допирование CaMoO_4 осуществлялось висмутом и германием. Ранее было показано существование твердых растворов $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{MoO}_4$ ($x=0..0.425$) и $\text{Ca}_{1-2y}\text{Vi}_{2y}\text{Mo}_{1-y}\text{Ge}_y\text{O}_4$ ($y=0..0.4$), в которых введение трехзарядного элемента (висмута) было реализовано путем введения и катионных вакансий (\square) и путем введения низкозарядного элемента (германия) соответственно. Целью настоящей работы было выявить возможности одновременной работы этих механизмов (внедрения вакансий и низкозарядного элемента в подрешетку В), поэтому объектами исследования стали сложные оксиды общей формулой $\text{Ca}_{1-1.5x-2y}\text{Vi}_{x+2y}\text{Mo}_{1-y}\text{Ge}_y\text{O}_4$.

Синтез составов $\text{Ca}_{1-1.5x-2y}\text{Vi}_{x+2y}\text{Mo}_{1-y}\text{Ge}_y\text{O}_4$ ($x=0.1-0.4$ и $y=0.05-0.1$) осуществлён по стандартной керамической технологии. Температуры отжига – 650°C (12 часов), 850°C (дважды по 24 часа). Фазовый состав контролировался с помощью РФА, после каждого отжига был проведён РФА. Рентгенограммы были обработаны и проанализированы, установлено, что все образцы кристаллизуются в матричной симметрии, и твердый раствор образуется при ($x=0.1-0.4$ и $y=0.05$) и ($x=0.1-0.4$ и 0.1). Также в качестве примеси могут быть обнаружены незначительные количества фазы на основе $\text{Vi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$. Рассчитанные параметры элементарной ячейки отличаются незначительно, что также подтверждает достижение предела области гомогенности. Аттестованы электропроводящие свойства заявленных сложных оксидов.

Работа выполнена в рамках гранта РФФ № 20-73-10048.

СОБСТВЕННАЯ И АКТИВИРОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ LiMgPO_4 , ДОПИРОВАННОГО РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Акулов Д.А.⁽¹⁾, Калинин М.О.⁽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

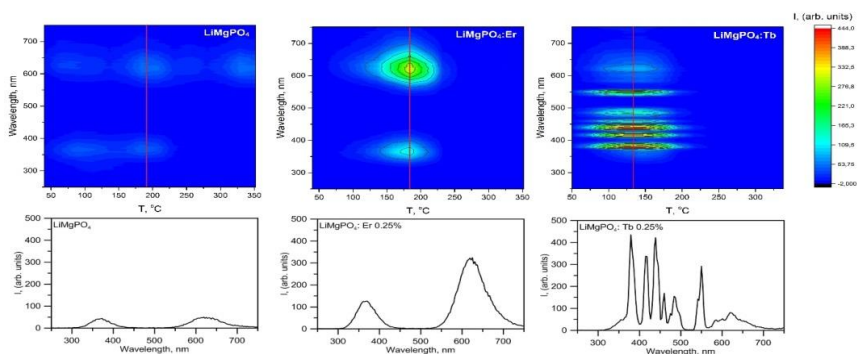
620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

⁽³⁾ Институт физики металлов УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 18

LiMgPO_4 , допированный РЗЭ, считается одним из перспективных материалов для люминесцентной дозиметрии, который может конкурировать с серийно выпускаемыми детекторами.

В данной работе исследовались образцы $\text{LiMgPO}_4\cdot\text{RE}^{3+}$ (RE= Nd, Gd, Dy, Tb, Sm, Er, Ho, Tm), полученные твердофазным методом. Мы изучили рентгенолюминесценцию, а также термически и оптически стимулированную люминесценцию (ТСЛ, ОСЛ) полученных образцов. Показано, что спектры РЛ и ТСЛ LiMgPO_4 , допированного такими РЗЭ как Gd, Dy, Tb, Sm, Tm, вызваны 4f-4f переходами (см. рисунок). Однако, в спектрах фосфата, содержащего ионы Nd^{3+} , Er^{3+} или Ho^{3+} , отсутствуют линии, характерные для данных РЗЭ, а имеются только сигналы от матрицы при 360 нм и 650 нм (см. рисунок). Мы обнаружили высокий выход ОСЛ и ТСЛ в этих образцах, несмотря на безызлучательный характер девозбуждения ионов РЗЭ. Таким образом, Nd^{3+} , Er^{3+} и Ho^{3+} выступают как сенсibilizаторы, улучшающие дозиметрические характеристики LiMgPO_4 . Мы предполагаем, что центры рекомбинации в недопированных и допированных ионами Nd^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} фосфатах имеют одинаковую природу и связаны с дефектами, образовавшимися при синтезе и под воздействием излучения.



Спектры кривых ТСЛ для образцов состава LiMgPO_4 , $\text{LiMgPO}_4\cdot\text{Er}$, $\text{LiMgPO}_4\cdot\text{Tb}$ и поперечные сечения при температурах, соответствующих максимальной интенсивности (показаны красными линиями)

Работа выполнена при поддержке РФФ (Грант № 20-13-00121).

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $\text{EuCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$)***Альхамова А.Д., Галайда А.П., Волкова Н.Е., Гаврилова Л.Я.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Сложнооксидные материалы, обладающие высокой электронной и ионной проводимостью, привлекают внимание исследователей. Область применения подобных соединений включает в себя использование в качестве электродов топливных элементов, кислородных мембран, катализаторов, чувствительных компонентов газовых сенсоров и пр. 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 сложных оксидов $\text{EuFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$.

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. 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 $\text{EuFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ изучали 4-х контактным методом на воздухе.

По данным рентгенофазового анализа установлено, в системе $\text{EuFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ образуются непрерывный ряд твёрдых растворов в интервале составов $0 \leq x \leq 1$. Рентгенограммы всех образцов были описаны в рамках орторомбической ячейки (пр. гр. *Pbnm*). Из рентгенографических данных были рассчитаны параметры элементарной ячейки $\text{EuFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ и координаты атомов. Установлено, что увеличение концентрации кобальта в образцах приводит к линейному уменьшению параметров и объема элементарной ячейки твёрдых растворов, что можно объяснить с точки зрения размерных эффектов. Концентрационные зависимости параметров и объема элементарной ячейки $\text{EuFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ хорошо подчиняются правилу Vegarda.

Показано, что с увеличением содержания кобальта в образцах $\text{EuFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ значения средних КТР увеличиваются, что связано с тем, что кобальт является более электроотрицательным элементом по сравнению с железом и, следовательно, прочность связи между 3d-металлом и кислородом ослабевает при введении кобальта.

Положительные значения коэффициента Зеебека для твердых растворов $\text{EuFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ во всем изученном интервале температур свидетельствуют о преимущественно дырочном типе проводимости. Увеличение общей проводимости с температурой связано с увеличением подвижности носителей заряда (электронных дырок, локализованных на атоме 3d-металла).

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $\text{PrBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{6-\delta}$** *Баженова П.А.^(1,2), Политов Б.В.⁽²⁾, Сунцов 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

ТОТЭ на основе протонпроводящих электролитов являются наиболее эффективными электрохимическими устройствам на сегодняшний день. Слоистые кобальтиты празеодима и бария с общей формулой $\text{PrBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{6-\delta}$ представляют интерес как потенциальные катоды для протонпроводящих ТОТЭ, благодаря сочетанию химической устойчивости, термобарической стабильности и повышенной электропроводности. Кроме того, по данным [1] введение небольших концентраций цинка в катионную подрешетку создает благоприятные условия для гидратации оксидов и поглощения протонов. Целью настоящей работы является синтез и изучение физико-химических свойств сложных оксидов состава $\text{PrBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{6-\delta}$.

Синтез материалов осуществляли по глицерин-нитратной технологии с финальной температурой отжига $T=1150$ °С. Кристаллическую структуру и фазовый состав исследуемых образцов изучали методом РФА. Уточнение структурных параметров однофазных сложных оксидов проводили методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программном пакете «Fullprof-2008». Было установлено образование твердых растворов до $x=0,1;0,2$ и $y=0,1;0,2$. При дальнейшем увеличении концентрации кальция и цинка на рентгенограммах появляются рефлексы, соответствующие примесным фазам оксида празеодима в различных формах (Pr_2O_3 , Pr_6O_{11} , PrO). По данным РФА все однофазные оксиды имеют тетрагональную структуру с пространственной группой $P4/mmm$. Объем элементарных ячеек растет с концентрацией цинка, что связано с разницей ионных радиусов цинка и кобальта. В образцах, замещенных только кальцием, снижение объема обусловлено меньшим ионным радиусом иона Ca^{2+} по сравнению с Ba^{2+} .

Содержание кислорода в образцах определяли методом йодометрического титрования, а также анализировали изменение кислородной нестехиометрии как функцию от температуры методом термогравиметрии. Общую электропроводность материалов и термо-ЭДС исследовали четырех контактным методом на воздухе в интервале температур 50-950 °С. Положительные значения термо-ЭДС и снижение электропроводности с температурой указывает на дырочный тип носителей заряда. Таким образом, при нагревании происходит частичное восстановление Co^{4+} до Co^{3+} и уменьшение концентрации дырочных носителей заряда. Установлено, что наибольшей электропроводностью 1217,44 См/см при 280 °С обладает сложный оксид $\text{PrBa}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_{6-\delta}$.

1. Liu B., Yang J., Yan D., Jia L., Chi B., Pu J., Li J. // International Journal of Hydrogen energy. 2020. V. 45, I. 55. P. 31009–31016.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ Pr-Ba-Fe-O*Базуева М.В., Беляева М.В., Волкова Н.Е., Гаврилова Л.Я.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Перовскитоподобные соединения со структурой $AA'VV'O_3$, где А - РЗЭ, А' – ЩЗЭ, В, В' – 3d-металлы, вызывают большой интерес в современной химии, вследствие их устойчивости в окислительных средах в широком диапазоне температур, высокой электропроводностью, а также термической стабильностью. Для эффективного использования данных соединений требуется изучать способы и условия их получения, области гомогенности, кристаллическую структуру и физико-химические свойства. Целью данного исследования является изучение фазовых равновесий и определении кристаллической структуры индивидуальных фаз в системе $Pr_2O_3 - BaO - Fe_2O_3$ при температуре $T=1100\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе.

Синтез образцов осуществлялся по глицерин-нитратной технологии на воздухе. Заключительный отжиг проводили при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта и с последующей закалкой на комнатную температуру. Фазовый состав определяли рентгенографически.

В квазибинарных системах Pr-Ba-O и Pr-Fe-O было подтверждено образование двух индивидуальных фаз составов $PrBaO_{2.5}$ и $PrFeO_3$ соответственно. Из данных РФА установлено, что оба сложных оксида кристаллизуются в орторомбической ячейке пространственной группы *Pbnm*.

В квазибинарной системе Ba-Fe-O в указанных условиях подтверждено существование ферритов $BaFe_{12}O_{19}$, $BaFe_2O_4$ и $BaFeO_{3.8}$, что согласуется с литературными данными.

Согласно результатам РФА закаленных образцов в системе $Pr_2O_3 - BaO - Fe_2O_3$ при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе было зафиксировано образование трех промежуточных фаз $Ba_{1-x}Pr_xFeO_{3.8}$, $PrBa_3Fe_2O_{7.5}$ и $Pr_2BaFe_2O_{7.8}$.

Сложные оксиды $Ba_{1-x}Pr_xFeO_{3.8}$ образуются в двух интервалах составов $0 \leq x \leq 0.5$ и $0.8 \leq x \leq 1.0$. Рентгенограмма однофазных оксидов, обогащенных барием, описывается в рамках кубической ячейки пр. гр. *Pm3m*. Тогда как, твердые растворы с высокой концентрацией ионов празеодима, имеют орторомбическую элементарную ячейку и являются изоструктурами ферриту $PrFeO_{3.8}$. Из данных РФА были рассчитаны параметры элементарной ячейки всех однофазных оксидов. Показано, что последовательное замещение ионов Ba^{2+} на ионы Pr^{3+} приводит к монотонному уменьшению объема элементарной ячейки, что связано с размерными факторами.

Сложный оксид $PrBa_3Fe_2O_{7.5}$ кристаллизуется в гексагональной ячейке (пр. гр. *P63mc*) с параметрами $a=b=11.816(1)\text{ \AA}$, $c=7.051(1)\text{ \AA}$.

Рентгенограмма оксида $Pr_2BaFe_2O_{7.8}$, относящегося к гомологическому ряду Раддлесдена-Поппера, хорошо описывается в рамках тетрагональной ячейки (пр. гр. *I4/mmm*), с параметрами $a=b=3.926(1)\text{ \AA}$, $c=20.486(1)\text{ \AA}$.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ*Балин И.А., Малышкин Д.А., Цветков Д.С.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Природные цеолиты известны как минералы с каркасной структурой, обладающие рядом уникальных свойств, благодаря которым они получили широкое применение во многих отраслях промышленности и сельском хозяйстве. Одна из главных особенностей цеолитов заключается в том, что вода в их составе может быть обратимо удалена при умеренном нагревании, что роднит цеолиты с оксидными протонными проводниками, которые могут использоваться, например, в твердооксидных топливных элементах.

Целью данной работы является изучение процесса гидратации/дегидратации природных цеолитов как модельных протонных проводников.

В общей сложности было изучено 8 образцов природных цеолитов с различных месторождений: по два образца натролита (месторождение: Пегматит №62, гора Карнасурт, Ловозерский массив, Кольский полуостров, Россия), морденита (месторождения: Айдахо, США; р. Амудиха, Эвенкия, Россия), гейландита (месторождения: Айдахо, США; р. Амудиха, Эвенкия, Россия) и по одному образцу анальцима (месторождение: Lafreider Hölle, Южный Тироль, Италия) и ломонита (месторождение: Трудолюбовка, Крым, Россия).

Химический состав образцов исследовали методами атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Пробы для метода ААС готовили щелочным сплавлением со смесью тетрабората и карбоната натрия. Полученные расплавы выщелачивали водой и хлористоводородной кислотой и затем переносили в мерные колбы. Аналогичным образом были приготовлены стандартные растворы, содержащие известное количество калия, кальция, стронция, бария, алюминия и кремния. Измерения выполняли на спектрометре ICAP 6500 DUO (ThermoScientific, США).

Для проведения анализа методом ЭДС образцы фиксировали в эпоксидной смоле и подвергали механической шлифовке и полировке. Измерения выполнены при помощи сканирующего электронного микроскопа Vega3 (Tescan, Чешская республика), оснащенного спектрометром Ultim MAX 40 (Oxford Instruments, Великобритания).

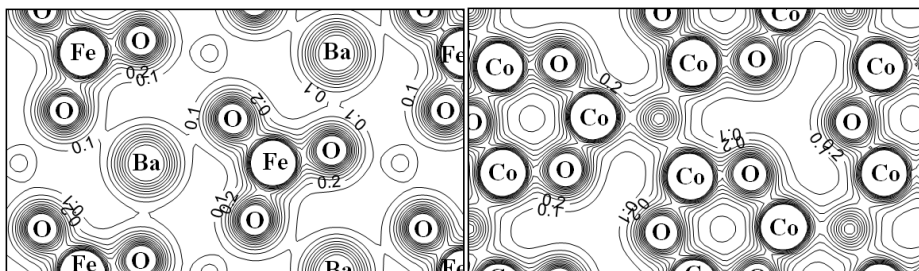
Гидратацию/дегидратацию выбранных образцов цеолитов изучали методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии на установках МК2-М5 (CI Precision, Великобритания) и ДСК-калориметре оригинальной конструкции.

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В КОБАЛЬТИТЕ $\text{CaBaCo}_3\text{FeO}_7$: *AB INITIO* МОДЕЛИРОВАНИЕ

Банников В.В.

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

С привлечением первопринципного метода FLAPW выполнен расчет электронного строения кобальтита $\text{CaBaCo}_3\text{FeO}_7$ (пространственная группа $R\bar{3}m$, $Z=2$, *D.I. Turkin et al., J. Magn.Mag. Mat., 422 (2017) 66*). Полученный зонный спектр характеризуется значительной спиновой поляризацией электронных состояний валентной полосы, не сводящейся однако к их простому относительному сдвигу, что позволяет предположить сложный характер обменных взаимодействий в кобальтитах данного семейства, а также высокую чувствительность их электронных и магнитных свойств к эффектам легирования и нестехиометрии. Основной вклад в валентную полосу вносят $3d$ -состояния Co/Fe совместно с $\text{O-}2p$, в то время как роль s -состояний Ca и Ba в ее формировании незначительна, малая степень заполнения последних указывает на то, что состояние катионов ожидается близким к Ca/Ba^{2+} . В то же время перекрытие $\text{Co/Fe-}3d$ и $\text{O-}2p$ состояний в валентной полосе оказывается существенным, что косвенно указывает на значительный ковалентный вклад в формирование Co-O и Fe-O связей в кобальтите. Эффективные атомные заряды, рассчитанные в схеме Бейдера, составляют $+1.56 e$ для Ca/Ba , $+1.54 e$ для Fe , $+1.19 e$ для Co и $-(1.13-1.21) e$ для атомов кислорода в различных позициях (тогда как в чисто ионной модели: $\text{Ca}^{2+}\text{Ba}^{2+}\text{Co}_3^{2+}\text{Fe}^{4+}\text{O}_7^{2-}$). Характер распределения зарядовой плотности в (0002) и $(000s)$ плоскостях кобальтита (рисунок) ($s=1/z_{\text{Co}}$, где $z_{\text{Co}} \approx 0.182$) также указывает на присутствие существенной ковалентной составляющей Co-O и Fe-O связей. Обменно-связанные тригональные комплексы $[\text{FeO}_3]$ и $[\text{Co}_3\text{O}_6]$ формируют отрицательно заряженную пространственную структуру со смешанной ковалентно-ионной связью, в пустотах которой расположены катионы Ca/Ba , связь между последними и атомами O , Fe/Co относится к преимущественно ионному типу.



Распределение зарядовой плотности в (0002) и $(000s)$ плоскостях кобальтита $\text{CaBaCo}_3\text{FeO}_7$ (слева и справа, соответственно)

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН (тема № АААА-А19-119031890025-9).

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
И КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ФАЗ,
ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ $1/2\text{Dy}_2\text{O}_3\text{--BaO--}1/2\text{Fe}_2\text{O}_3$**

Бастрон И.А., Волкова Н.Е., Гаврилова Л.Я.

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

Твердые растворы на основе ферритов и кобальтитов редкоземельных и щелочноземельных металлов являются перспективными материалами для применения в различных областях науки и техники. Благодаря химической и термической стабильности, а также высокой электропроводности и подвижности кислородной подрешетки, данные материалы используются в качестве кислородных мембран, электродов твердооксидных топливных элементов и т.д. Поэтому целью данной работы является изучение фазового равновесия и кислородной нестехиометрии сложных оксидов, образующихся в системе $1/2\text{Dy}_2\text{O}_3\text{--BaO--}1/2\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Синтез образцов осуществлялся по глицерин-нитратной технологии на воздухе, с последующем отжигом в течении 120 часов при 1100°C с промежуточными перетирами в среде этилового спирта. Фазовый состав полученных оксидов устанавливали методом порошковой рентгеновской дифракции. Определение параметров элементарной ячейки из дифрактограмм проводили с использованием программы «CelRef 4.0», уточнение – методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008».

По результатам РФА установлено, что из всех синтезированных оксидов однофазными получились $\text{Ba}_{0.65}\text{Dy}_{0.35}\text{FeO}_{3-\delta}$ и $\text{BaFe}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_{3-\delta}$, где $x = 0.1\text{--}0.15$ и $\text{Ba}_3\text{DyFe}_2\text{O}_{8-\delta}$. Кристаллическая структура образца $\text{Ba}_{0.65}\text{Dy}_{0.35}\text{FeO}_{3-\delta}$ была описана в тетрагональной ячейке (пр. гр. $P4/mmm$) с утроенным параметром c . Однофазные образцы $\text{BaFe}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_{3-\delta}$ удовлетворительно описываются в рамках в кубической элементарной ячейки (пр.гр. $Pm\bar{3}m$). Сложный оксид $\text{Ba}_3\text{DyFe}_2\text{O}_{8-\delta}$ кристаллизуется в моноклинной структуре с пространственной группой $C2/m$. Для всех однофазных образцов рассчитаны параметры элементарной ячейки.

Методом окислительно-восстановительного титрования для всех однофазных сложных образцов были рассчитаны абсолютные значения содержания кислорода и средние степени окисления ионов железа при комнатной температуре на воздухе. Методом ТГА было изучена кислородная нестехиометрия однофазных образцов в зависимости от температуры на воздухе.

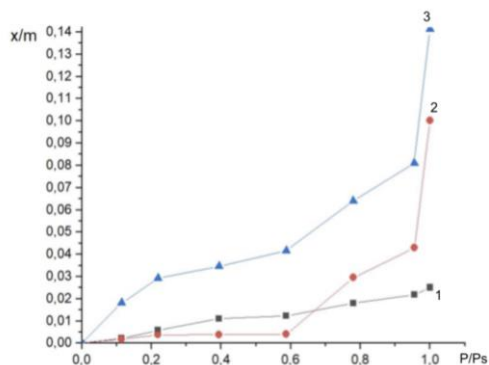
По результатам РФА всех образцов, синтезированных в системе $1/2\text{Dy}_2\text{O}_3\text{--BaO--}1/2\text{Fe}_2\text{O}_3$ был предложен изобарно-изотермический разрез фазовой диаграммы состояния указанной системы.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
НАНОКЛАСТЕРНОГО ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТА {Mo₇₂Fe₃₀}
С ТИАМИНОМ И ДОКСОРУБИЦИНОМ**

Белозерова К.А., Тонкушина М.О., Гагарин И.Д., Адамова Л.В., Остроушко А.А.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В данной работе была изучена статическая равновесная изотермическая сорбция паров метанола нанокластером Mo₇₂Fe₃₀ с составом [Mo₇₂Fe₃₀O₂₅₂(CH₃COO)₁₂{Mo₂O₇(H₂O)}₂{H₂Mo₂O₈(H₂O)}(H₂O)₉₁]·150H₂O, тиамин (витамин В₁) и системой Mo₇₂Fe₃₀-тиамин. Исследования направлены на создание перспективных средств на основе полиоксометаллатов для адресной доставки лекарственных препаратов.

Сорбционные характеристики системы позволят оценить механизм образования конъюгатов и процессы, происходящие в данной системе.



Изотермы сорбции метанола:
Mo₇₂Fe₃₀ (1), тиамин (2), система Mo₇₂Fe₃₀-тиамин (3)

Из полученных результатов мы видим, что Mo₇₂Fe₃₀ и тиамин обладают низкими сорбционными свойствами по сравнению с системой Mo₇₂Fe₃₀-тиамин (см. рисунок).

Высокая сорбирующая способность системы, состоящей из компонентов, обладающих низкой сорбирующей способностью, может быть обусловлена увеличением удельной поверхности. Также при взаимодействии молекулы ПОМ с молекулой тиамина может происходить рост полярности тиамина и, следовательно, улучшение сорбирования метанола.

Также было изучено взаимодействие Mo₇₂Fe₃₀ с доксорубицином. Исследование проводилось методами ИК и флуоресцентной спектроскопии. Методом ИК спектроскопии было доказано образование координационной связи между Mo₇₂Fe₃₀ и доксорубицином, а методом флуоресцентной спектроскопии - рассчитана энергия связи по уравнению Штерна-Фольмера.

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Pr-Ba-Co-O

Беляева М.В., Базуева М.В., Волкова Н.Е.

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 $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-BaO-CoO}$ при $T=1100^\circ\text{C}$.

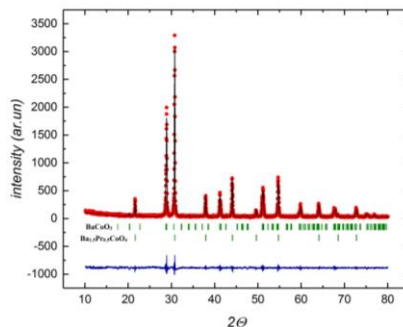
Синтез образцов производили по глицерин-нитратной технологии на воздухе. Фазовый состав был охарактеризован методом рентгенофазового анализа.

Было получено 17 образцов с различным соотношением металлических компонентов $\xi_{\text{Me}}=n_{\text{Me}}/(n_{\text{Pr}}+n_{\text{Ba}}+n_{\text{Co}})$ (см. таблицу).

Составы образцов для исследования фазовых равновесий

№	n_{Ba}	n_{Fe}	n_{Pr}	№	n_{Ba}	n_{Fe}	n_{Pr}	№	n_{Ba}	n_{Fe}	n_{Pr}
1	0,5	0	0,5	7	0,2	0,5	0,3	13	0,25	0,5	0,75
2	0	0,5	0,5	8	0,45	0,5	0,05	14	0,025	0	0,975
3	0,5	0,5	0	9	0,25	0,5	0,25	15	0,05	0	0,95
4	0,667	0,333	0	10	0,5	0,333	0,167	16	0,075	0	0,925
5	0,05	0,5	0,45	11	0,5	0,475	0,025	17	0,333	0	0,667
6	0,3	0,5	0,2	12	0,5	0,45	0,05				

В квазибинарной системе Pr-Ba-O была получен однофазный оксид состава PrBaO_4 , кристаллизующегося в орторомбической ячейке (пр. гр. $Pbnm$) с параметрами $a = 6.1926(5)\text{\AA}$; $b = 6.2199(4)\text{\AA}$; $c = 8.7400(7)\text{\AA}$. Из рентгенографических данных установлено, что образец $\text{Ba}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{CoO}_4$ содержит две фазы: BaCoO_3 кристаллизующийся в орторомбической решетки (пр. гр. $Pbnm$) с параметрами $a = 6.1765(4)\text{\AA}$, $b = 6.2118(4)\text{\AA}$, $c = 8.7196(6)\text{\AA}$ и кубический $\text{Ba}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{CoO}_4$ (пр. гр. $Rm\bar{3}m$) с размером ячейки $a = 4.1089(2)\text{\AA}$ (см. рисунок).

Рентгенограмма двухфазного образца $\text{Ba}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{CoO}_4$

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ СОЕДИНЕНИЙ $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$

Брюзгина А.В., Урусова А.С., Черепанов В.А.

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

Поскольку параметр c оксида $Y_2Ba_3Fe_{3.1}Co_{1.9}O_{13+\delta}$ был определен как упятеренное сравнение параметра a_p идеального перовскита, что приводит к образованию структуры « $a_p \times a_p \times 5a_p$ », поэтому структурный анализ $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$ был проведен из предположения, что серия образцов с $1.9 \leq u \leq 2.1$ сохраняет тип структуры $Y_2Ba_3Fe_5Co_2O_{13+\delta}$, предложенный Лебедевым с соавторами в работе [1]. Координаты ячейки для такого типа структуры были вычислены из рентгенографических данных, полученных в данной работе, и с привлечением результатов исследования HREM/EELS для состава $Y_2Ba_3Fe_5Co_2O_{13+\delta}$ [1], показавших образование сверхструктуры « $a_p \times a_p \times 5a_p$ » и распределение Y и Ba в позициях А-позиции, с образованием слоев Ba – Y – Ba – Ba – Y – Ba, распределение Fe и Co в В-позиции, с образованием слоев Co – Fe – Fe – Fe – Co. Это двойное катионное упорядочение соответствует следующей последовательности укладки вдоль оси c : «Ba–Co–Y–Fe–Ba–Fe–Ba–Fe–Y–Co–Ba».

Поскольку отклонение от стехиометрического состава по содержанию кобальта для однофазных образцов составляет 0.1 мол.%, то для образца $Y_2Ba_3Fe_{3.1}Co_{1.9}O_{13+\delta}$ были смоделированы и описаны в программе Ритвелда модель для распределения избытка железа между атомами кобальта – модель 1, когда весь «избыток» железа в позиции железа $Co1(2h)$.

Для образца $Y_2Ba_3Fe_{2.9}Co_{2.1}O_{13+\delta}$ были смоделированы и описаны в программе Ритвелда три возможные модели для распределения избытка кобальта между атомами железа:

- 1) модель 2: равномерное распределение «избытка» кобальта между позициями железа $Fe1(1d)$ и $Fe1(2h)$;
- 2) модель 3: весь «избыток» кобальта в позиции железа $Fe1(2h)$
- 3) модель 4: весь «избыток» кобальта в позиции железа $Fe1(1d)$

Рентгенограммы всех однофазных оксидов $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$ с $1.9 \leq u \leq 2.1$ были проиндексированы в рамках тетрагональной симметрии пространственной группы $P4/mmm$. Электронные дифракционные изображения также соответствовали пространственной группе $P4/mmm$.

1. Lebedev O.I., Turner S., Caignaert V., Cherepanov V.A., Raveau B. Exceptional layered ordering of cobalt and iron in perovskites // Chemistry of Materials. 2016. V. 28, I. 9. P. 2907–2910.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам № СП-3689.2019.1.

ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЧНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ИОНОВ БАРИЯ ИОНАМИ Sr^{2+} НА СТРУКТУРУ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА УПОРЯДОЧЕННОГО ПЕРОВСКИТОПОДОБНОГО МАНГАНИТА $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$ *Ваньшина П.А.^(1,2), Кудрякова В.С.⁽²⁾, Сунцов 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, было показано, что аноды твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) на основе упорядоченного по А-подрешетке двойного манганита $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$ (PBMO) обладают высокой электропроводностью, стабильностью при окислении/восстановлении и устойчивостью к коксованию [1]. В настоящей работе исследовано влияние частичного замещения ионов бария ионами Sr^{2+} на структуру и свойства PBMO.

Оксиды $\text{PrBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0.2, 0.5$) были синтезированы глицериннитратным методом с последующим отжигом в воздушной атмосфере при температуре 1450 °С. Результаты рентгенофазового анализа полученных образцов показали, что допирование стронцием способствует образованию упорядоченной структуры манганитов.

Температурные зависимости электропроводности оксидов из области твердых растворов $\text{PrBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_{6-\delta}$ (PBSMO), полученные четырехзондовым методом, указывают на полупроводниковый характер проводимости. Следует отметить, что замещение бария меньшими по размеру ионами стронция способствует росту проводимости, что согласуется с ранее опубликованными экспериментальными данными [2]. Отрицательные значения термоэдс в интервале температур 25–950 °С свидетельствуют об электронном типе носителей заряда в исследуемых оксидах.

Коэффициенты термического расширения (КТР) PBSMO, определенные методом высокотемпературной дилатометрии в интервале температур 25–1000 °С на воздухе, варьируются в диапазоне $9\text{--}13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Полученные значения соизмеримы с КТР цериевых электролитов, что позволяет рассматривать исследуемые оксиды в качестве перспективных материалов электродов ТОТЭ.

1. Sengodan S., Choi S., Jun A., Shin T.H. et al. Layered oxygen-deficient double perovskite as an efficient and stable anode for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells // *Nature Materials*. 2016. V. 14, № 2. P. 205–206.

2. Choi S., Sengodan S., Park S. et al. A robust symmetrical electrode with layered perovskite structure for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells: $\text{PrBa}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_{5+\delta}$. // *J. Mater. Chem. A*. 2016. V. 4, № 5. P. 1747–1753.

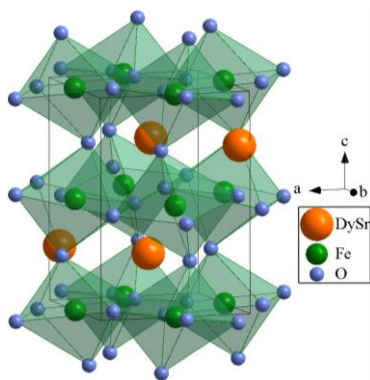
**СИНТЕЗ И СТРУКТУРА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ,
ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ $1/2 \text{Dy}_2\text{O}_3\text{--SrO--}1/2 \text{Fe}_2\text{O}_3$ ПРИ 1100°C** *Визнер А.С., Брюзгина А.В., Урусова А.С., Черепанов В.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Целью данного исследования является изучение фазовых равновесий в системе $1/2 \text{Dy}_2\text{O}_3\text{--SrO--}1/2 \text{Fe}_2\text{O}_3$ при 1100°C .

Синтез образцов проводили по глицерин-нитратной технологии. В качестве исходных компонентов использовали оксид диспрозия Dy_2O_3 (99.9%), карбонат стронция SrCO_3 (99.9%), предварительно прокаленные при 1100°C и 500°C соответственно, и оксалат железа двуводный $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (квалификация Ч.). Растворение навесок компонентов проводили в азотной кислоте HNO_3 (квалификация ч.д.а.) с использованием глицерина (квалификация ч.д.а.) в качестве органического прекурсора. Отжиг образцов проводили при температуре 1100°C на воздухе в течении 60 часов с последующей закалкой на комнатную температуру.

Определение фазового состава образцов проводили при комнатной температуре с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000 в $\text{Cu K}\alpha$ излучении. Структурные параметры были уточнены профилем методом Ритвелда с использованием пакета Fullprof. Структурная модель была построена при помощи программы Diamond.

На данный момент установлено образование твёрдого раствора $\text{Dy}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ пространственной группы $Pbnm$ $0.0 \leq x \leq 0.1$ и $P4/mmm$ для $0.8 \leq x \leq 0.9$, а также образование индивидуального оксида $\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (пр. гр. $Ia3d$). На рисунке изображена структурная модель для состава $\text{Dy}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$.



Структурная модель для $\text{Dy}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$
с выделенным окружением для атома Fe (4b)

Основываясь на результатах фазового анализа 25 синтезированных образцов, был построен первичный разрез фазовой диаграммы $1/2 \text{Dy}_2\text{O}_3\text{--SrO--}1/2 \text{Fe}_2\text{O}_3$ при 1100°C с разделением на 8 областей.

**СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ В СИСТЕМЕ Pr-Sr-Co-O***Власова М.А., Маклакова А.В., Волкова Н.Е., Гаврилова Л.Я.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Обширный класс сложных оксидов, каковым являются кобальтиты редкоземельных и других металлов, представляет собой основу многих материалов с удачным сочетанием электрических, магнитных и каталитических свойств. Данные материалы используются в качестве электродов высокотемпературных топливных элементов, катализаторов дожигания выхлопных газов, кислородных мембран. 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-O.

Синтез образцов проводили по стандартной глицерин-нитратной технологии. Заключительный отжиг проводили при 1100 °С на воздухе в течение 240 часов с промежуточными перетирами и последующим медленным охлаждением на комнатную температуру. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Определение параметров элементарных ячеек из дифрактограмм осуществляли с использованием программ «CelRef 4.0», уточнение полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008».

Согласно результатам РФА в системе Pr-Sr-Co-O установлено образования двух типов твёрдых растворов: $Sr_{1-x}Pr_xCoO_{3-\delta}$ (при $0.2 \leq x \leq 0.3$ и $0.5 \leq x \leq 1.0$) и $Sr_{2-y}Pr_yCoO_{4-\delta}$ (при $0.8 \leq y \leq 1.2$). Рентгенограммы однофазных оксидов $Sr_{1-x}Pr_xCoO_{3-\delta}$ при $0.5 \leq x \leq 0.9$ удовлетворительно описываются в рамках орторомбической ячейки пр. гр. *Pbnm*, а оксидов $Sr_{1-x}Pr_xCoO_{3-\delta}$ при $0.2 \leq x \leq 0.3$ - в рамках кубической ячейки (пр. гр. *Pm3m*). Рентгенограммы однофазных оксидов $Sr_{2-y}Pr_yCoO_{4-\delta}$ при $0.8 \leq y \leq 1.2$ кристаллизуются в тетрагональной ячейке пр. гр. *I4/mmm*. Для всех однофазных оксидов были рассчитаны параметры элементарной ячейки и координаты атомов. Показано, что при увеличении концентрации ионов Pr наблюдается уменьшение параметров и объёма элементарной ячейки для сложных оксидов, что связано с размерными эффектами.

Содержания кислорода для всех однофазных образцов определяли методами дихроматометрического титрования и высокотемпературной термогравиметрии. Показано, что кислородная нестехиометрия δ уменьшается с ростом содержания празеодима в $Sr_{1-x}Pr_xCoO_{3-\delta}$. Установлено, что с увеличением концентрации допанта в $Sr_{1-x}Pr_xCoO_{3-\delta}$ значение КТР уменьшается. Максимальное значение общей электропроводности для образцов $Sr_{1-x}Pr_xCoO_{3-\delta}$ достигается при температуре около 300-500 °С. Коэффициент Зеебека положителен во всем исследуемом интервале температур, что свидетельствует о преимущественно дырочном типе проводимости.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 19-33-90058\19).

СТАТИСТИКО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ РАСПЛАВ-КРИСТАЛЛ НА ДИАГРАММАХ СОСТОЯНИЯ ФТОРИДНЫХ СМЕСЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

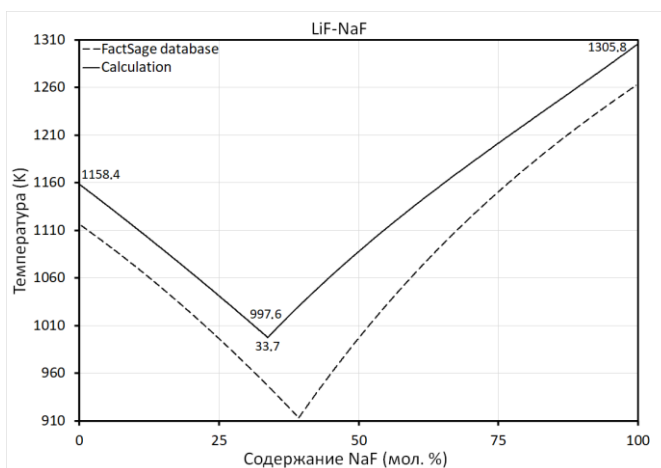
Давыдов А.Г., Ткачев Н.К.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

В последние десятилетия большое внимание сосредоточено на использовании фторидных расплавов при проектировании жидкосолевых ядерных реакторов, переработке отработавшего ядерного топлива, развитии солнечной энергетики. В вопросах, связанных с технологией процессов, первоочередными являются сведения о термодинамической стабильности и границах существования фаз.

В докладе будет представлена статистико-термодинамическая модель для расчета равновесий между расплавом и кристаллом в солевых смесях. Вычисление равновесий «расплав-кристалл» осуществляется в работе посредством приравнивания химических потенциалов компонентов в обеих фазах. При этом, свободная энергия жидкой фазы включает стандартный вклад идеальной газовой смеси, твердосферное отталкивание в приближении MCSL, кулоновское взаимодействие в приближении MSA, а также дополнительный заряд-дипольный вклад, полученный в рамках термодинамической теории возмущений. Свободная энергия ионных кристаллов вычисляется в соответствии с уравнением Борна-Майера при учете колебательного вклада по модели Дебая.

Также в докладе будет проведено сопоставление результатов расчетов кривых ликвидус на фазовых диаграммах фторидных смесей щелочных металлов с литературными данными. На рисунке, для примера, дано сопоставление расчетных кривых ликвидус с данными FactSage для эвтектической смеси LiF-NaF.



Ликвидус на фазовой диаграмме эвтектической смеси LiF-NaF

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90180.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОРОДНОЙ НЕСТЕХИОМЕТРИИ
СЛОЖНОГО ОКСИДА $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$** *Емелин П.С., Малышкин Д.А., Цветков Д.С.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Постоянно возрастающие потребности в электроэнергии, а также истощение ресурсов из повсеместно используемых не возобновляемых источников энергии заставляет искать пути решения этой проблемы. Одним из перспективных вариантов является разработка и модернизации различных концептов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). В частности, кобальтит лантана бария $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ является довольно перспективным соединением как материал катода в таких топливных элементах вследствие высоких транспортных характеристик.

Целью настоящей работы является изучение зависимости кислородной нестехиометрии $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ от температуры и парциального давления кислорода.

Для приготовления исследуемых образцов были использованы стандартный керамический и глицерин-нитратный методы. Установлено, что наиболее экспрессным и эффективным методом синтеза является глицерин-нитратный, который позволяет получить более мелкодисперсные порошки. Фазовый состав и кристаллическую структуру полученных оксидов определяли методом рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа соответственно.

Методом термогравиметрического анализа была определена зависимость кислородной нестехиометрии $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ от температуры и парциального давления кислорода. Термогравиметрические исследования проводили на установке DynTHERM LP-ST (Rubotherm, Германия), оснащенной *in situ* датчиком кислорода, расположенным в непосредственной близости от образца. Парциальное давление кислорода задавали и контролировали путем пропускания газовой смеси заданного состава. Измерения проводили при постоянном парциальном давлении кислорода в зависимости от температуры. О достижении равновесия судили по совпадению политерма массы, определенных как в режиме нагрева, так и в режиме охлаждения. Смена парциального давления кислорода производилась при комнатной температуре. Абсолютное значение кислородной нестехиометрии было определено с привлечением окислительно-восстановительного титрования и прямого восстановления образцов в токе водорода непосредственно в термогравиметрической установке. На основе полученных результатов была построена равновесная $p\text{O}_2$ – T – δ диаграмма.

**СИНТЕЗ И ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРА РЕШЕТКИ
ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И СОДЕРЖАНИЯ ВОДЯНОГО ПАРА В РАБОЧЕЙ
АТМОСФЕРЕ ДЛЯ СЛОЖНОГО ОКСИДА $BaZr_{1-x}Y_xO_{3-d}$ ($x=0.1, 0.5$)**

Закирьянов П.О., Иванов И.Л., Цветков Д.С., Зувев А.Ю.

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

Благодаря допированию сложных оксидов другими металлами, можно добиться от материала проявления специфических свойств, иногда радикально отличающихся от свойств вещества базового состава. Такие модифицированные оксиды могут использоваться в топливных элементах как протонные проводники.

Цель данной исследовательской работы состоит в измерении параметров кристаллической решетки $BaZr_{1-x}Y_xO_{3-d}$ ($x=0.1, 0.5$) от температуры и содержания водяного пара в рабочей атмосфере, с целью установления содержания влаги в образце.

Целевые сложные оксиды состава $BaZr_{1-x}Y_xO_{3-d}$ ($x=0.1, 0.5$) были синтезированы путем пиролиза смеси соответствующих оксидов, полученных термическим разложением нитратов бария, циркония и иттрия, взятых, в соответствующих стехиометрии целевого сложного оксида, количествах.

Стехиометрия соединения была достигнута в жидкой фазе, из сухих навесок карбоната бария, оксида иттрия и раствора нитрата циркония. Исходные сухие вещества были предварительно прокалены и получены в своих устойчивых модификациях с постоянным составом. Пиролиз образцов производился в алундовых тиглях при 600 °С. После чего образцы отжигались при 900 °С, 1100 °С и повторно при 1100 °С с перетирами в этаноле, между отжигами. Впоследствии образцы были подвергнуты рентгенофазовому анализу при температурах от 25 до 1100 °С, и в атмосфере с различным содержанием водяного пара. Методом Ритвлера были определены параметры кристаллической решетки и построены температурные зависимости для каждого содержания водяного пара в рабочей атмосфере.

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФ №18-73-00022.

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН ВОДОРОДА В СИСТЕМЕ «МЕТАН – МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВОДОРОД – КОМПОЗИТ

Ni/La_{0,90}Sr_{0,10}ScO_{2,95}»

Захаров Д.М.⁽¹⁾, Ананьев М.В.⁽²⁾

⁽¹⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

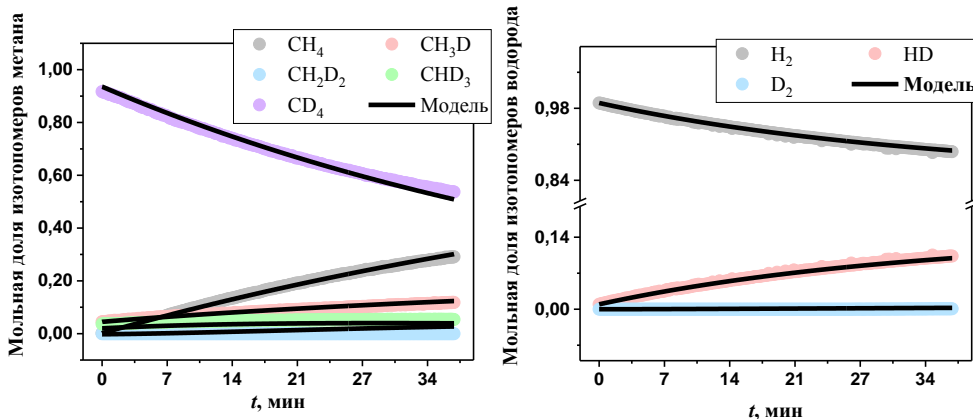
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

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

Композиты на основе протонпроводящих оксидов исследуются в последние годы как перспективные компоненты протонно-керамических топливных элементов, электролизеров, а также мембран для получения водорода высокой чистоты и конверсии углеводородного сырья. Важнейшим вопросом использования данных материалов является их каталитическая активность в отношении реакций обмена водорода между компонентами газовой фазы и поверхностью композита.

Исследование массопереноса водорода в системах «молекулярный водород – композит», «метан – композит» и «метан – молекулярный водород – композит» выполняли на цилиндрических пористых композитах Ni/La_{0,90}Sr_{0,10}ScO_{2,95} с удельной поверхностью 0,85 и 1,60 м²/г методом изотопного обмена водорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы при общих давлениях 2 и 10 мбар в температурном диапазоне 100 – 800 °С (см. рисунок).



Зависимости от времени концентраций изотопомеров метана и водорода в газовой фазе в системе «метан – молекулярный водород - Ni/La_{0,90}Sr_{0,10}ScO_{2,95}» полученные при T = 400 °С и давлении 2 мбар смеси CH₄+H₂ 9:1

Установлено, что скоростьопределяющей стадией массопереноса водорода в атмосфере молекулярного H₂ является поверхностная диффузия адатомов водорода к трехфазной границе. Тогда как, в смеси CH₄+H₂ лимитирующей стадией является обмен адатомов водорода (H)_a с (CH_x)_a группами в адсорбционном слое композита: (CD_x)_a + (H)_a = (CD_{x-1}H)_a + (D)_a.

МЕХАНИЗМ ИОННОГО ОБМЕНА H^+/K^+ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$

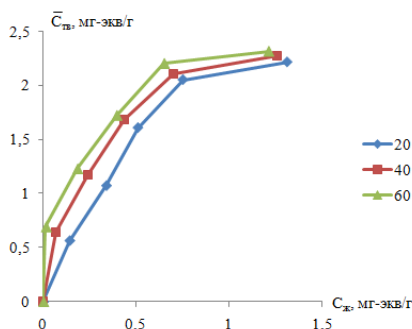
Камайкина В.М., Коваленко Л.Ю., Бурмистров В.А.

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

Замещение ионов Sb^{+5} на ионы V^{+5} в полисурьмяной кислоте (ПСК) состава $H_2Sb_2O_6 \cdot nH_2O$, $1 \leq n \leq 4$, кристаллизующейся в структурном типе пирохлора (пр.гр.симв. $Fd3m$), приводит к уменьшению размеров полостей и величины ионообменной емкости при обмене H^+/K^+ по сравнению с ПСК. Однако не до конца понятно, какая стадия является лимитирующей при ионном обмене и влияет ли размер вводимого катиона и его гидратируемость. В связи с этим целью работы являлся синтез твердых растворов $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ и исследование кинетики ионного обмена H^+/K^+ при различных температурах.

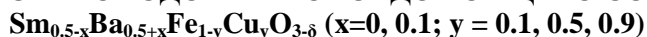
Синтез образцов проводили методом соосаждения солянокислых растворов, содержащих ионы Sb^{+5} и V^{+5} , в избытке дистиллированной воды. Выпадали осадки желто-зеленого цвета. Образцы отмывали до нейтральной среды, высушивали, количество V^{+5} контролировали титрованием маточных растворов. В качестве объекта исследования был выбран образец состава $H_2Sb_{1,8}V_{0,2}O_6 \cdot nH_2O$. Для проведения ионного обмена в колбу поместили 0,5 г данного порошка и 100 мл воды. Суспензию нагревали на водяной бане при заданной температуре и приливали порциями (0,5 мл) раствор КОН (0,70 М). Показания рН фиксировали с помощью рН-метра Мультитест ИПЛ-103.

На рис. 1 представлены изотермы ионного обмена при температурах: 20, 40 и 60 °С. С ростом температуры замещение H^+/K^+ происходит быстрее, что связано с меньшим размером гидратной оболочки ионов K^+ . При этом не наблюдается изменения ионообменной ёмкости при повышении температуры (рисунок). Вероятно, лимитирующей стадией ионного обмена H^+/K^+ является движение ионов H^+ и K^+ по каналам структуры меньшего диаметра. В докладе обсуждается влияние взаимодействия гидратируемых ионов K^+ с каркасом структуры на кинетику ионного обмена H^+/K^+ в исследуемых твердых растворах.



Изотермы ионного обмена при различных температурах

**ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ
И КИСЛОРОДНОЙ НЕСТЕХИОМЕТРИИ
ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ ОБЩЕГО СОСТАВА**



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 использоваться 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 $\text{Sm}_{0.5-x}\text{Ba}_{0.5+x}\text{Fe}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.1$; $y=0.1, 0.5, 0.9$) в зависимости от температуры на воздухе.

Твердые растворы были синтезированы по глицерин-нитратной технологии. Отжиг образцов проводился при температуре 900-1100°C на воздухе в течение 120 часов с промежуточными перетираниями и с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что образцы, отвечающие составам $\text{Sm}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1$; 0.9) являются однофазными, при этом, для твердого раствора с большим содержанием меди, дифрактограмма была проиндексирована в рамках тетрагональной сингонии (пр.гр. *P4/mmm*), в то время как образец содержащий больше железа был описан в рамках кубической элементарной ячейки (пр. гр. *Pm-3m*). Для $\text{Sm}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Sm}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$, было обнаружено присутствие Sm_2O_3 .

Содержание кислорода в $\text{Sm}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{Fe}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ определяли методами йодометрического титрования и высокотемпературной термогравиметрии в широком интервале температур на воздухе.

СЛОЖНЫЕ ОКСИДЫ В СИСТЕМЕ $1/2\text{Dy}_2\text{O}_3\text{-SrO-CoO}$

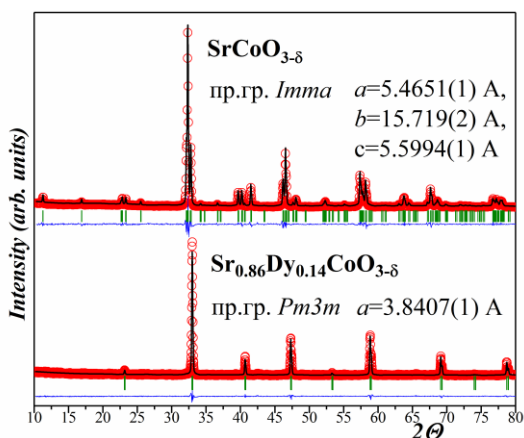
Коломиец Е.С., Брюзгина А.В., Урусова А.С., Черепанов В.А.

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

Образцы для исследования были синтезированы по глицерин-нитратной технологии. Отжиг исследуемых образцов проводили при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ в течении 120 часов с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта. 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.

В данной работе при синтезе на воздухе с последующей закалкой с $1100\text{ }^\circ\text{C}$ кобальтит диспрозия $\text{DyCoO}_{3-\delta}$ однофазным получен не был.

Из данных РФА установлено, что допирование по А-подрешётке диспрозием $\text{Sr}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CoO}_3$, приводит к образованию кубического твердого раствора. На рисунке изображены рентгенографические данные образцов закаленных с $1100\text{ }^\circ\text{C}$.



Рентгенограммы образцов $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ (сверху) и $\text{Sr}_{0.86}\text{Dy}_{0.14}\text{CoO}_{3-\delta}$ (снизу), обработанные по методу Ритвелда, красные точки – экспериментальные данные; сплошная черная линия – теоретический спектр; сплошная синяя линия – разница между экспериментальными данными и расчетным спектром

На данный момент зафиксировано образование твердого раствора $\text{Sr}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CoO}_3$ пространственной группы $Pm\bar{3}m$ при $0.14 \leq x \leq 0.2$, а также подтверждено образование в изучаемых условиях оксидов Dy_2SrO_4 (пр. гр. $Pnam$) и $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ (пр. гр. $Imma$).

Основываясь на результатах фазового анализа 24 синтезированных образцов, был первичный изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния $1/2\text{Dy}_2\text{O}_3\text{-SrO-CoO}$ с разделением на 7 полей при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе.

ПОЛУЧЕНИЕ И АТТЕСТАЦИЯ ВІМЕVOX С ЗАМЕЩЕНИЕМ Nb И Fe И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Кочергина Д.Э., Крылов А.А., Буянова Е.С.

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

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) благодаря высокой эффективности преобразования химической энергии в электрическую являются интересными для изучения альтернативными источниками тока. Одним из важнейших компонентов таких систем являются материалы с высокой кислородно-ионной проводимостью. Их интенсивный поиск позволил обнаружить такие соединения, как ванадат висмута состава $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ и твердые растворы на его основе, получившие общее название ВІМЕVOX. Последние получают путем замещения ванадия катионом другого металла, что приводит к увеличению кислородно-ионной проводимости. Соединение $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ существует в нескольких полиморфных модификациях - α , β и γ . Наибольшее разупорядочение кислородной подрешетки характерно для высокотемпературной γ -модификации.

Для повышения проводящих характеристик электролитов на основе ВІМЕVOX могут быть созданы композитные материалы. Композиты или композитные материалы формируются из двух или более компонентов, один из которых выступает основной матрицей.

В настоящей работе твердофазным методом синтеза путем ступенчатых отжигов в интервале температур от 673 К до 1073 К получены твердые растворы следующих составов: $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_{x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$, $x = 0.1 - 0.5$, с шагом 0.1. В качестве исходных соединений взяты оксиды Bi_2O_3 , V_2O_5 , Fe_2O_3 , Nb_2O_5 . Аттестация полученных порошкообразных образцов проведена при помощи рентгенофазового анализа. Все составы однофазны, примеси отсутствуют. Образцы кристаллизуются в тетрагональной сингонии с пространственной группой $I4/mmm$ (образцы с концентрацией допантов равной 0.2 – 0.5) и в орторомбической сингонии с пространственной группой $Pnnn$ (образец с концентрацией допантов 0.1). Рассчитаны параметры элементарной ячейки соединений. На основе полученных матриц синтезированы композитные материалы с добавлением нано- Bi_2O_3 и нано- Fe_2O_3 . Их количество составило 0.5, 5, 10, 15, 20 % от массы композита. Проведена оценка возможных взаимодействий в системах.

Электропроводность полученных твердых растворов и композитов измерена как функция температуры в диапазоне температур от 1073 К до 473 К в режиме охлаждения методом импедансной спектроскопии. Построены годографы импеданса, проведена их обработка методом эквивалентных схем. Вид годографов меняется при изменении температуры. По данным импедансной спектроскопии построены температурные зависимости общей проводимости образцов, проведена оценка их электрофизических характеристик. Проведено сравнение характеристик композитных материалов разного состава.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ “La₂CoO₄”–“Ca₂CoO₃”–“Ca₂NiO₃”–La₂NiO₄ ПРИ 1373 К НА ВОЗДУХЕ

Кудашева Е.В., Киселев Е.А., Гилев А.Р., Черепанов В.А.

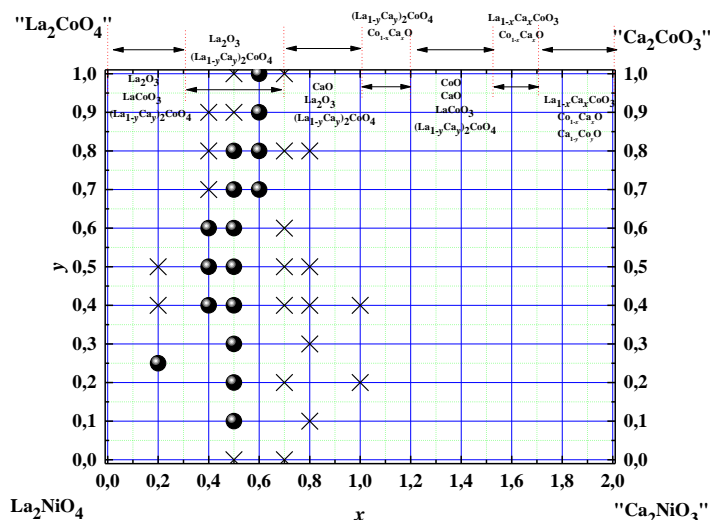
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

С развитием альтернативной энергетики сложные оксиды A₂BO_{4±δ} (где А – РЗЭ и/или ЩЗМ, В – 3d-переходный металл), построенные по структурному типу K₂NiF₄, стали привлекать внимание исследователей как потенциальные катодные материалы для ТОТЭ, катализаторы в различных ОВР.

Целью работы являлось исследование областей существования твёрдых растворов La_{2-x}Ca_xNi_{1-y}Co_yO_{4±δ} со структурой типа K₂NiF₄ и фазовых равновесий в смежных фазовых полях изобарно-изотермического сечения “La₂CoO₄”–“Ca₂CoO₃”–“Ca₂NiO₃”–La₂NiO₄ диаграммы состояния квазичетвертной системы ½La₂O₃ – CaO – CoO – NiO при 1373 К на воздухе.

Образцы твёрдых растворов La_{2-x}Ca_xNi_{1-y}Co_yO_{4±δ} синтезировали по цитратно-нитратной технологии.

По результатам РФА, однофазные образцы твердых растворов La_{2-x}Ca_xNi_{1-y}Co_yO_{4±δ} имели тетрагональную структуру, пр. гр. *I4/mmm*. Неоднофазные образцы помимо основной тетрагональной фазы содержали следующие примесные фазы: La_{1-x}Ca_xCoO₃ (пр. гр. *R3c*), La₂O₃ (пр. гр. *P3m1*) и/или Ca_{1-x}Co_xO, пр. гр. *Fm3m*, в верхней области диаграммы (см. рисунок); Ca_{1-x}Co_xO и Ni_{1-x}Co_xO, пр. гр. *Fm3m*, в нижней области диаграммы рисунка.



Изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния
квазичетвертной системы “La₂CoO₄”–“Ca₂CoO₃”–“Ca₂NiO₃”–La₂NiO₄ при 1373 К
на воздухе (точка – однофазный, крестик – неоднфазный)

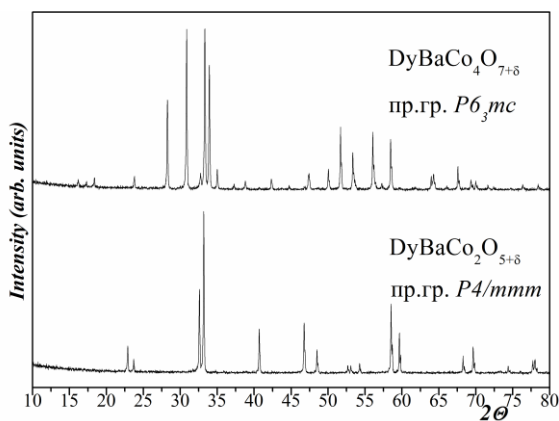
ОКСИДЫ, ОБРАЗУЮЩИЕСЯ В СИСТЕМЕ $1/2\text{Dy}_2\text{O}_3\text{-BaO-CoO}$ *Кузнецова Е.В., Брюзгина А.В., Урусова А.С.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Данная работа посвящена изучению фазовых равновесий в системе $1/2\text{Dy}_2\text{O}_3\text{-BaO-CoO}$ при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе, а так же изучение кристаллической структуры сложных оксидов $\text{BaCo}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_{3-\delta}$.

Образцы для исследования были синтезированы по глицерин-нитратной технологии. В качестве исходных веществ были использованы оксид диспрозия Dy_2O_3 , карбонат бария BaCO_3 и металлический кобальт. Отжиг образцов проводили при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 120 часов с последующей закалкой на комнатную температуру. Определение фазового состава образцов проводили рентгенографически с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000 в $\text{Cu K}\alpha$ -излучении.

В системе $\text{DyCoO}_{3-\delta} - \text{BaCoO}_{3-\delta}$ по данным РФА установлено образование единственного однофазного оксида состава $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, кристаллизующегося в тетрагональной ячейке с пространственной группой $P4/mmm$.

Согласно РФА установлено, что в системе $1/2\text{Dy}_2\text{O}_3\text{-BaO-CoO}$ на воздухе при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ на сегодняшний момент времени образуются помимо фазы $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ сложный оксид $\text{DyBaCo}_4\text{O}_7$, а также твердый раствор на основе BaCoO_3 , замещенный по В-позиции. На рисунке изображены рентгенографические данные образцов $\text{DyBaCo}_4\text{O}_7$ и $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, закаленных с $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

Рентгенограммы образцов $\text{DyBaCo}_4\text{O}_7$ и $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$

Основываясь на результатах фазового анализа 20 синтезированных образцов, первичный изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния $1/2\text{Dy}_2\text{O}_3\text{-BaO-CoO}$ был разделен на 12 полей при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе.

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И КИСЛОРОДНАЯ
НЕСТЕХИОМЕТРИЯ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $Nd_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$** *Легонькова В.С., Аксенова Т.В.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Важное место в поиске и создании новых сложнооксидных материалов, перспективных для использования в различных областях техники, занимает группа многокомпонентных твердых растворов на основе частично замещенных кобальтитов/ферритов редкоземельных/щелочноземельных металлов.

Для определения областей гомогенности и кристаллической структуры твердых растворов общего состава $Nd_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ по глицерин-нитратной технологии были получены образцы с $x = 0.05; 0.1; 0.2; 0.7; 0.8$ и $0.1 \leq y \leq 0.9$. В качестве исходных компонентов для синтеза использовали Nd_2O_3 (НО-Л), $BaCO_3$ (ос.ч.), $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ (ч.д.а.) и металлический кобальт. Металлический кобальт получали восстановлением оксида Co_3O_4 при 673–973 К в токе водорода. Заключительный отжиг проводили при 1373 К на воздухе в течение 120 часов с последующим медленным охлаждением образцов до комнатной температуры.

Дифрактограммы медленно охлажденных кобальтитов $Nd_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ с $x=0.05$ и $0.6 \leq y \leq 1.0$, подобно незамещенному $NdFeO_{3-\delta}$, были проиндексированы в рамках орторомбически искаженной перовскитоподобной ячейки (пр. гр. $Pbnm$), тогда как барий обогащенные оксиды с $x=0.7$ и $0.7 \leq y \leq 1.0$ и $x = 0.8$ и $0.4 \leq y \leq 0.9$ кристаллизовались в идеальной кубической структуре (пр. гр. $Pm\bar{3}m$).

Рентгенограммы образцов $Nd_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ с $x=0.1; 0.2$ и $0.1 \leq y \leq 0.9$ содержали в равновесии два типа твердых растворов с орторомбической (пр. гр. $Pbnm$) и тетрагональной (пр. гр. $P4/mmm$) структурой, а с $x = 0.7$ и $0.2 \leq y \leq 0.6$ и $x = 0.8$ и $y = 0.3$ – с кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) и тетрагональной (пр. гр. $P4/mmm$) структурой.

Для всех однофазных составов $Nd_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ из рентгенографических данных были рассчитаны параметры элементарных ячеек. Установлено, что замещение кобальта на железо в $Nd_{0.2}Ba_{0.8}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ приводит к монотонному уменьшению параметров a , b , c и объема элементарной ячейки.

Методом термогравиметрического анализа для $Nd_{0.2}Ba_{0.8}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ $y = 0.5; 0.7$ и 0.9 получены зависимости кислородной нестехиометрии от температуры в интервале 298–1373 К на воздухе. Абсолютные значения содержания кислорода в образцах определены методом йодометрического титрования в шести параллелях. Показано, что содержание кислорода в оксидах $Nd_{0.2}Ba_{0.8}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ при 298 К на воздухе увеличивается с увеличением содержания железа от 2.65 ± 0.03 для $y = 0.5$ до 2.71 ± 0.03 для $y = 0.9$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение №075-15-2019-1924).

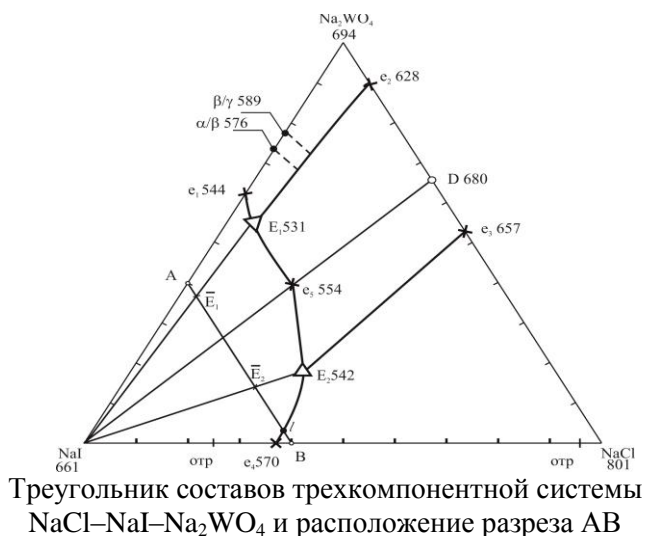
ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ИЗ ХЛОРИДА, ИОДИДА И ВОЛЬФРАМАТА НАТРИЯ

Лихачева С.С., Егорова Е.М.

Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

Материалы на основе неорганических солей щелочных металлов применяются в таких отраслях, как машиностроение, приборостроение, энергетика, металлургия, а также в качестве сред для выращивания монокристаллов [1]. Методом дифференциального термического анализа изучена трехкомпонентная система $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{WO}_4$. Соединение конгруэнтного плавления $\text{NaCl} \cdot \text{Na}_2\text{WO}_4$, образующееся в системе $\text{NaCl-Na}_2\text{WO}_4$, разбивает систему $\text{NaI-NaCl-Na}_2\text{WO}_4$ на два треугольника, в каждом из которых образуется тройная эвтектика.

Для экспериментального исследования трехкомпонентной системы $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{WO}_4$ выбран разрез $A[60\% \text{ NaI} + 40\% \text{ Na}_2\text{WO}_4]-B[60\% \text{ NaI} + 40\% \text{ NaCl}]$ в поле кристаллизации иодида натрия (см. рисунок). На бинарной стороне иодида и вольфрамата натрия образуется соединение конгруэнтного плавления, и реализуются две эвтектические точки. Наличие соединения делит систему на два симплекса, каждый из которых следует рассматривать как отдельную тройную эвтектическую систему. Изучением серии политермических разрезов определены характеристики (температура плавления и состав) двух эвтектических точек E_1 и E_2 .



1. Sveinbjörnsson D., Christiansen A.S., Viskinde R. et al // Journal of the Electrochemical Society. 2014. V. 161, № 9. P. A1432-A1439. doi:10.1149/2.1061409jes

**СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
ТЕТРАХЛОРКУПРАТА И ГЕКСАХЛОРКУПРАТА ГЛИЦИНИЯ**

Мазурин М.О., Ершов В.Д., Цветков Д.С., Иванов И.Л., Зуев А.Ю.

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

Сложные органо-неорганические галогениды меди представляют большой интерес как с точки зрения уникальных функциональных свойств (оптических, электронных, магнитных и т. д.), так и с точки зрения координационной химии. В настоящее время известно большое количество хлоркупратов различной стехиометрии (три-, четыре-, пента-, и гексахлоркупраты), содержащих в своей структуре катионы разнообразных органических молекул, в т.ч. аминокислот.

Настоящая работа посвящена синтезу и описанию кристаллической структуры двух хлоркупратов различной стехиометрии на основе катионов глициния (GlyH^+). В результате работы получены порошки тетрахлоркупрата глициния $(\text{GlyH})_2\text{CuCl}_4$ (**I**) и гексахлоркупрата глициния предполагаемого состава $(\text{GlyH})_4\text{CuCl}_6 \cdot \text{Gly}$ (**II**).

Содержание меди и хлора в образцах (**I**) и (**II**) подтверждали методами йодометрического и меркуриметрического титрования соответственно. На основании полученных данных, а также результатов элементного СНН-анализа предложена формула соединения (**II**).

Порошки полученных соединений проанализированы методами рентгеновской дифракции. Структуру тетрахлоркупрата глициния $(\text{GlyH})_2\text{CuCl}_4$ возможно описать моноклинной кристаллической решеткой (пр. гр. $P 2_1/c$) с параметрами $a = 12.214 \text{ \AA}$, $b = 7.831 \text{ \AA}$, $c = 6.998 \text{ \AA}$, $\beta = 105.859^\circ$. Структуру гексахлоркупрата глициния $(\text{GlyH})_4\text{CuCl}_6 \cdot \text{Gly}$ возможно описать триклинной кристаллической решеткой (пр. гр. $P 1$) с параметрами $a = 5.129 \text{ \AA}$, $b = 12.201 \text{ \AA}$, $c = 9.144 \text{ \AA}$, $\alpha = 101.325^\circ$, $\beta = 105.886^\circ$, $\gamma = 97.453^\circ$.

Работа подготовлена при финансовой поддержке ППК 3.1.1.1.2-20.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АТТЕСТАЦИЯ ЭЛЕКТРОДОВ**НА ОСНОВЕ $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$**

Максимчук Т.Ю.⁽¹⁾, Федотовских Е.А.^(1,2), Пикалова Е.Ю.^(1,2), 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

Поиск и создание новых оксидных материалов для конструкционных частей твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) – перспективная и актуальная тенденция современной физикохимии. Использование высоких рабочих температур вызывает быструю деградацию мощностных характеристик ТОТЭ, а понижение температуры ТОТЭ с 1000 до 500 °С приводит к возрастанию поляризационного сопротивления катодного материала. В качестве решения этой проблемы предлагается использование в ТОТЭ катодных материалов, которые являются проводниками смешанного (электронно-ионного) типа (МИЕС).

В настоящей работе в качестве подобных материалов выбраны сложнооксидные фазы со структурой Раддлеса-Поппера $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($x = 0-0.4$). В качестве электролита предложено использование перспективного состава $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$, как обладающего высокими значениями ионной проводимости.

Синтез сложных оксидов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ был проведен методом пиролиза цитрат-солевых композиций. Методом порошковой рентгеновской дифракции выполнена фазовая и структурная аттестация $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ и проведено изучение химической совместимости оксидов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($x = 0; 0.2$) с материалом электролита $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$.

Из полученных порошковых материалов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ были приготовлены электродные шликеры, которые были нанесены на подложки электролита $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$. Поляризационные характеристики электродов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ и электродов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ с использованием оксидного коллектора $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ были изучены методом импедансной спектроскопии на симметричных ячейках с помощью потенциостата SI 1260 и электрохимического интерфейса SI 1287 (Solartron Industries Inc.) в частотном диапазоне 0.01 Гц – 300 кГц при амплитуде возмущающего переменного напряжения 10 мВ. Измерения проводили в лаборатории твердооксидных топливных элементов ИВТЭ УрО РАН.

Установлено, что использование коллектора $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ улучшает поляризационные характеристики электродов из $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($x = 0-0.4$). Разработанные двухслойные электроды превосходят по характеристикам электроды с коллекторами на основе драгоценных металлов и могут быть рекомендованы к практическому применению.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (проекты №20-03-00151, №19-03-00230).

**ИК СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА
НОВОГО ЛЮМИНАФОРА НА ОСНОВЕ NaYGeO₄,
АКТИВИРОВАННОГО ТРЕХВАЛЕТНЫМ ТУЛИЕМ**

Меленцова А.А.^(1,2), Липина О.А.⁽²⁾, Чуфаров А.Ю.⁽²⁾, Зубков В.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

В настоящее время большое внимание исследователей уделяется соединениям со структурой оливина, поскольку они могут быть использованы во многих технически важных приложениях, таких как оптические преобразователи излучений, сцинтилляторы, люминофоры, болцмановские термометры [1].

Для оценки влияния метода синтеза на спектрально-люминесцентные свойства натриевых ортогерманатов нами были синтезированы две серии образцов NaY_(1-x)Tm_xGeO₄ (x=0.005-0.04) твердофазным методом и NaY_(1-x)Tm_xGeO₄ (x=0.02-0.2) золь-гель методом. По результатам рентгенографических исследований было установлено, что все образцы кристаллизуются в орторомбической сингонии, пр.гр. *Pnma* (Z = 4), что соответствовало литературным данным [2]. Основой структуры является плотнейшая двухслойная гексагональная упаковка из кислородных атомов, в которой атомы германия, имеют тетраэдрическую координацию, а остальные атомы – октаэдрическую. "Изолированные" тетраэдры соединяются между собой связями O-A-O.

Методом люминесцентной спектроскопии получены концентрационные зависимости спектрально люминесцентных свойств для обеих серий, а так же температурная зависимость для образцов NaY_(1-x)Tm_xGeO₄ (x=0.005-0.04) синтезированных твердофазным методом. Возбуждение производилось лазером при непрерывной накачке с длиной волны $\lambda_{ex} = 808$ нм. Характерные ИК спектры эмиссии германатов содержат две широкие полосы в диапазонах 1.3–1.6 мкм и 1.6–2.2 мкм, соответствующие последовательным переходам $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ и $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ в ионах Tm³⁺. При импульсном лазерном возбуждении (808 нм, $\tau_{au} = 2$ мс) исследованы спектрально кинетические характеристики зон 1.3–1.6 мкм и 1.6–2.2 мкм. Из полученных спектров были рассчитаны времена жизни возбужденных состояний.

Для оценки перспективности дальнейшего использования NaY_{0.965}Tm_{0.035}GeO₄ в качестве бесконтактного датчика температуры с оптическим считыванием был выполнен расчет абсолютной чувствительности.

1. Emiradag-Eanes M.E., Krawiec M., Kolis J.W. // Journal of Chemical Crystallography. 2001. V. 31. P. 281–285.

2. Yeon J., Hardway J.B., Sefat A.S., Latschaw A.M. // Solid State Sciences. 2014. V. 34. P. 24–30.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ИОНОВ МАРГАНЦА, ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА $\text{Bi}_{22}\text{W}_5\text{O}_{48}$

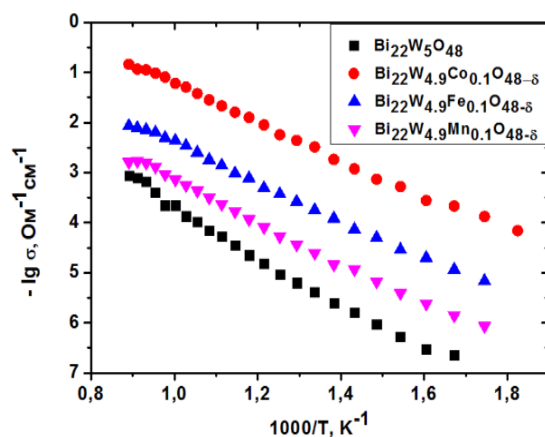
Маякова А.С., Каймиева О.С., Буянова Е.С.

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

В настоящее время актуальной проблемой является поиск новых высокопроводящих материалов для твердооксидных топливных элементов и мембран электрохимических устройств. Среди таких материалов особенно выделяют вольфраматы висмута с флюоритоподобной структурой, обладающие высокими значениями ионной проводимости при температурах 500-800 °С. Допирование вольфраматов висмута переходными *3d*-металлами дает возможность повысить стабильность данных соединений в нормальных условиях, а также увеличить вклад электронной и ионной составляющих проводимости.

Поэтому целью настоящей работы является получение, изучение структуры и физико-химических свойств замещенных 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 °С с закалкой после последней стадии отжига. По результатам рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-3, $\text{CuK}\alpha$ -излучение) установлено, что образцы обладают кубической структурой (пр. гр. *Fm-3m*). Электропроводность образцов определяли методом импедансной спектроскопии (импедансметр Elins 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). Установлено, что наибольшее значение электропроводности имеет состав $\text{Bi}_{22}\text{W}_{4.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{48-\delta}$ ($\sigma_{850}=1.45 \cdot 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) с энергией активации 0.71 эВ.



Зависимость общей электропроводности $\text{Bi}_{22}\text{W}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{48-\delta}$
($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$; $x=0.0-0.1$) от температуры

**ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ НА ОСНОВЕ LaNbO_4 ,
ЗАМЕЩЕННОГО КАЛЬЦИЕМ И ВАНАДИЕМ,
И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ**

Муфлиханова 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

На сегодняшний день актуальным является поиск новых соединений с ионной или смешанной ионно-электронной проводимостью, являющихся 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.

Особое внимание привлекли соединения общего состава AVO_4 , где А – двух или трехзарядные катионы, В – пентавалентный металл (V, Nb). Замещение катионов в сложных оксидах осуществляется с целью модифицирования проводящих свойств и может быть реализовано по двум механизмам: замещение в подрешетку А (редкоземельного элемента); замещение в подрешетку В (пентавалентного катиона).

Целью настоящей работы является получение и структурная характеристика замещенного в А и в В подрешетку ниобата лантана составов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Nb}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-\delta}$ ($x = 0-0.05$, $\Delta x = 0.025$; $y = 0-0.3$, $\Delta y = 0.1$).

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 . Конечная температура синтеза составила 1000 °С. Фазовый состав контролировали методом РФА.

Во всей исследованной области концентраций образуются твердые растворы на основе ниобата лантана LaNbO_4 , в большинстве случаев присутствует область существования тетрагональной модификации $\text{LaNb}_{0.703}\text{V}_{0.297}\text{O}_4$ (пр.гр. *I41/a*), а также LaNbO_4 . При замещении ванадием кроме основной структуры образуется ванадат лантана состава LaVO_4 (пр. гр. *P21/n*) моноклинной модификации. Образцы допированные кальцием содержат орторомбическую фазу CaNb_2O_6 (пр. гр. *Pbcn*).

Рассчитаны параметры элементарной ячейки серии $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Nb}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-\delta}$. Наблюдается линейный характер зависимости от состава. Установлено, что они меняются незначительно. Оценен размер частиц полученных порошков и КТР полученных 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.

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И КИСЛОРОДНАЯ
НЕСТЕХИОМЕТРИЯ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $Gd_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$** *Мысик Д.К., Аксенова Т.В.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Настоящая работа посвящена изучению кристаллической структуры и кислородной нестехиометрии твердых растворов, образующихся в квазичетверной системе Gd-Sr-Co-Fe-O при 1373 К на воздухе.

Для определения областей гомогенности и структуры твердых растворов общего состава $Gd_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ по глицерин-нитратной технологии были получены образцы с $x = 0.1$; 0.7 и $0.1 \leq y \leq 1.0$. В качестве исходных компонентов для синтеза использовали Gd_2O_3 , $SrCO_3$, $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ и металлический кобальт. Металлический кобальт получали восстановлением оксида Co_3O_4 при 673–973 К в токе водорода. Заключительный отжиг проводили при 1373 К на воздухе в течение 120 часов с последующей закалкой образцов на комнатную температуру. Скорость охлаждения образцов при этом достигала 300–500 К/мин.

По результатам РФА установлено, что однофазные сложные оксиды $Gd_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ образуются в интервале составов $0.6 \leq y \leq 1.0$ при $x=0.1$ и 0.7 .

Дифрактограммы оксидов $Gd_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ с $x=0.1$ и $0.6 \leq y \leq 1.0$, подобно незамещенному $GdFeO_{3-\delta}$, были проиндексированы в рамках орторомбически искаженной перовскитоподобной ячейки (пр. гр. *Pbnm*), тогда как стронций обогащенные твердые растворы $Gd_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ с $x=0.7$ и $0.6 \leq y \leq 1.0$ кристаллизовались в идеальной кубической структуре (пр. гр. *Pm3m*).

Рентгенограммы образцов $Gd_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ с $x=0.1$ и $0.1 \leq y \leq 0.4$ содержали в равновесии два типа твердых растворов с орторомбической (пр. гр. *Pbnm*) и тетрагональной (пр. гр. *I4/mmm*) структурой, а с $x=0.7$ и $0.1 \leq y \leq 0.5$ – с кубической (пр. гр. *Pm3m*) и тетрагональной (пр. гр. *I4/mmm*) структурой.

Для всех однофазных составов $Gd_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ ($x=0.1$; 0.7 и $0.6 \leq y \leq 1.0$) из рентгенографических данных были рассчитаны параметры элементарных ячеек. Установлено, что замещение кобальта на железо приводит к монотонному увеличению параметров a , b , c и объема элементарной ячейки, что связано размерным эффектом: замещение ионов кобальта ($r_{Co^{3+}/Co^{4+}} = 0.75/0.67 \text{ \AA}$, к.ч. = 6) большими по размеру ионами железа ($r_{Fe^{3+}/Fe^{4+}} = 0.785/0.725 \text{ \AA}$, к.ч. = 6).

Методом термогравиметрического анализа для оксидов $Gd_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ с $x=0.1$ и $y=0.6$; 0.8 , с $x=0.7$ и $y=0.7$; 0.9 получены зависимости кислородной нестехиометрии от температуры в интервале 298–1373 К на воздухе. Абсолютные значения содержания кислорода в образцах определены методом йодометрического титрования в шести параллелях. Показано, что содержание кислорода в твердых растворах увеличивается с увеличением содержания железа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение №075-15-2019-1924).

ПОЛУЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ $\text{LaVO}_4\text{-SrMoO}_4$ *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 $\text{LnMO}_{4\pm\delta}$, где Ln = редкоземельный элемент (РЗЭ), М = пятивалентный металл (V). Замещение катионов в сложных оксидах типа $\text{LnMO}_{4\pm\delta}$ 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 LaVO_4 состава $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{V}_{1-y}\text{Mo}_x\text{O}_{4-\delta}$ ($x = 0\text{--}0.2$, $y = 0.8\text{--}1.0$)

Твердые растворы синтезированы по стандартной керамической технологии в несколько стадий с использованием стехиометрических количеств SrCO_3 , La_2O_3 , MoO_3 , V_2O_5 . Образцы в виде брикетов подвергали отжигу при температурах 650–1000 °С. Контроль фазового состава осуществлен методом РФА.

Рассчитаны параметры элементарной ячейки твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{V}_{1-y}\text{Mo}_x\text{O}_{4-\delta}$. Определен характер зависимости от состава растворов. Планируется оценивание размера 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.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗ $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = \infty, 1, 2$)
МЕТОДОМ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ***Ожиганов М.Э., Гилев А.Р., Киселев Е.А., Черепанов В.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Никелаты лантана $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3, \infty$) привлекают интерес исследователей как потенциальные электродные материалы электрохимических устройств. Кислород-ионные транспортные свойства данных слоистых фаз, за исключением $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, остаются практически неизученными ввиду отсутствия способа получения газоплотной керамики на их основе. Целью данной работы являлось получение образцов $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = \infty, 1, 2$), исследование импеданса соответствующих симметричных ячеек на основе $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, выявление и оценка вкладов, ответственных за кислородно-ионный транспорт в исследуемых фазах.

Синтез всех образцов был осуществлён по цитрат-нитратной технологии. Отжиг порошков проводился при 950 °C ($n=1$), 1100 °C ($n=2$) и 900 °C ($n=\infty$) с промежуточным перетирированием. Суммарное время отжига составило 5, 85 и 18 часов, соответственно. Однофазность полученных оксидов была подтверждена методом рентгенофазового анализа (РФА). Для изготовления симметричных ячеек суспензии исследуемых порошков наносили на таблетки $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ с последующим припеканием при температуре на 50 °C превышающей температуру синтеза. Съёмку годографов импеданса проводили в потенциостатическом режиме от 300 кГц до 1 мГц с амплитудой сигнала 15-20 мВ, используя потенциостат Р-40х с модулем FRA-24М в диапазоне температур 500-800 °C на воздухе. Кислородопроницаемость газоплотных таблеток $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ с различной толщиной для определения ионной проводимости была измерена в ячейке оригинальной конструкции в интервале температур 800-1000 °C.

Анализ годографов импеданса показал, что поляризационное сопротивление исследованных ячеек состоит из трех вкладов: высоко- (R_{HF}), средне- (R_{MF}) и низкочастотного (R_{LF}). Рассчитанные значения ёмкостей и энергий активаций для данных вкладов указывают на то, что их можно отнести к следующим процессам: перенос заряда через границу электрод/электролит (R_{HF}), перенос заряда и ионная диффузия в электроде (R_{MF}) и обменные процессы на границе электрода с газовой фазой (R_{LF}). Энергии активации среднечастотного вклада составили 123 ± 1 кДж/моль ($n=1$), 119 ± 3 кДж/моль ($n=2$) и 161 ± 3 кДж/моль ($n=\infty$), которые сопоставимы с энергией активации ионной проводимости (116 ± 3 кДж/моль) для $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, рассчитанной из данных по кислородопроницаемости. Такие результаты, позволяют предположить, что вклад R_{MF} , главным образом, характеризует ионную проводимость данных материалов. Значение проводимости $\sigma_{MF} = 1/R_{MF}$ и ионной проводимости для $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ были близки и составили 0.0013 ± 0.0001 и 0.0019 ± 0.0007 См/см при 800 °C, соответственно. Рассчитанные проводимости σ_{MF} уменьшались с увеличением n при $T < 700$ °C.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЯ SrTmCuS₃

Гармонов А.А.⁽¹⁾, Великанов Д.А.⁽²⁾, Русейкина А.В.⁽¹⁾,
Остапчук Е.А.⁽¹⁾, Григорьев М.В.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Тюменский государственный университет
625049, г. Тюмень, ул. Семакова, д. 10

⁽²⁾ Институт физики СО РАН
660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, д. 50/38

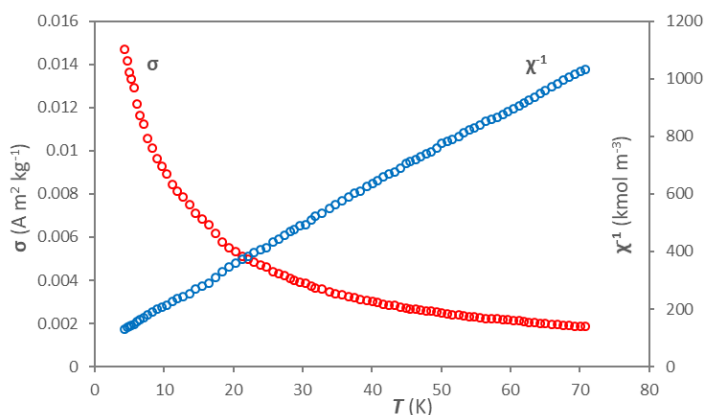
Низкотемпературная (от 4.2 до 71 К) массовая намагниченность SrTmCuS₃ была измерена на СКВИД-магнитометре в магнитном поле 796 А/м.

Магнитные свойства соединения SrTmCuS₃ определяются ионами Tm³⁺, другие компоненты не имеют значимых магнитных моментов. Экспериментальные данные по массовой намагниченности и рассчитанные из них значения обратной магнитной восприимчивости SrTmCuS₃ при температурах от 4.2 К до 71 К представлены на рисунке. Закон Кюри-Вейсса очень хорошо соответствует этому графику с отрицательной температурой Кюри-Вейсса:

$$\chi^{-1} = C^{-1}(T - \theta_W), \quad \theta_W < 0.$$

Такая зависимость характерна для антиферромагнетиков. Однако значения параметров модели (C и θ_W) оказались чувствительны к выбору диапазона температур (особенно θ_W). При изменении нижней границы диапазона от 5 до 35 К рассчитанные значения C возрастали от 0.0718 до 0.0766 К·м³/кмоль, а значения θ_W изменялись от -5.09 до -8.68 К. Последние значения ближе к истине, поскольку закон Кюри-Вейсса более точен вдали от точки фазового перехода. Соответствующие значения эффективного магнитного момента получились равными 6.76 μ_B и 6.98 μ_B при теоретическом значении 7.56 μ_B .

Переход в упорядоченное антиферромагнитное состояние возможен при температурах ниже 4.2 К.



Массовая намагниченность и обратная восприимчивость
в зависимости от температуры

СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМ $\text{SrS} - \text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Lu}$)*Останчук Е.А., Григорьев М.В., Русейкина А.В.*

Тюменский государственный университет

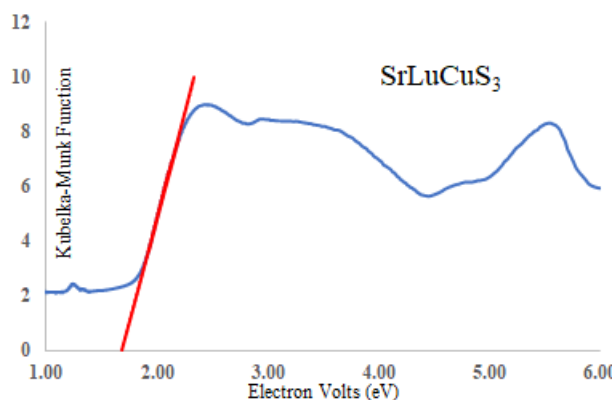
625049, г. Тюмень, ул. Семакова, д. 10

В системах $\text{SrS} - \text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Lu}$) в квазибинарных разрезах $\text{CuLnS}_2 - \text{SrS}$ образуются соединения SrTmCuS_3 и SrLuCuS_3 ромбической сингонии, их кристаллы изоструктурны (пр. гр. *Стсн*, структурный тип KZrCuS_3) параметры э.я.: $a = 3.92237(4) \text{ \AA}$, $b = 12.9577(1) \text{ \AA}$, $c = 10.0667(1) \text{ \AA}$ (SrTmCuS_3) and $a = 3.91105(4)$, $b = 12.9504(1)$, $c = 10.0206(1)$ (SrLuCuS_3).

Спектр диффузного отражения соединений SrLnCuS_3 ($A = \text{Tm}, \text{Lu}$) измеряли с использованием спектрометра Shimadzu UV-2600.

При изучении ИК спектров соединений обнаружена пониженная отражательная способность в ближней инфракрасной области спектра. Это подразумевает наличие поглощения в инфракрасном диапазоне, которое должно отсутствовать в соответствии с теоретическими расчётами зонной структуры у идеальных кристаллических структур. Дополнительное инфракрасное поглощение связано с дефектами кристаллической структуры, которые часто имеют место в сульфидах.

Из графиков Кубелки-Мунка оценены значения ширины запрещенной зоны, которые составили 2.35 эВ для SrTmCuS_3 и 1.68 эВ для SrLuCuS_3 (см. рисунок).



Функции Кубелки-Мунка

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПЕРОВСКИТОВ $\text{La}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{MnO}_{3\pm y}$ (M - ЩЕЛОЧНОЙ МЕТАЛЛ)*Пермякова А.Е., Русских О.В., Остроушко А.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Материалы на основе манганита лантана со структурой типа перовскита находят применение в различных областях техники, например, являются компонентами твердооксидных топливных элементов, термокаталитических устройств для защиты атмосферы. Манганиты лантана, допированные ионами щелочных металлов, представляют интерес в качестве каталитических материалов для окисления углеродсодержащих веществ. Благодаря их высокой каталитической активности становится возможным значительно снизить содержание металлов платиновой группы в реальном каталитическом устройстве, что в свою очередь существенно снижает его стоимость, делает более доступным.

Сложные оксиды со структурой перовскита $\text{La}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{MnO}_{3\pm y}$ (M = щелочной металл) синтезированы методом горения органо-нитратных композиций, с использованием поливинилового спирта или поливинилпирролидона. Прекурсоры, содержащие разное количество органического компонента (ϕ), были приготовлены для изучения влияния состава исходного прекурсора на характеристики процесса горения и свойства сложнооксидных материалов.

Исследованы максимальная температура пиролиза, состав пиролитических газов, процессы термохимического генерирования зарядов. Фазовый состав образцов определяли при помощи дифрактометра Bruker D8 ADVANCE, CuK α , морфологию – электронного микроскопа AURIGA CrossBeam (Carl Zeiss NTS), удельную поверхность – анализатора TRISTAR 3020 (Micromeritics). Исследована каталитическая активность в реакции окисления сажи кислородом воздуха (гравиметрический метод). Обеспечивался плотный контакт сажи с катализатором (соотношение – 1/4) в диапазоне температур 250-450°C.

В процессе синтеза сложных оксидов на основе манганита лантана обнаружено явление термохимического генерирования зарядов за счет выделения в окружающую среду заряженных молекулярных частиц. Существенное влияние на генерирование зарядов оказывает приложение внешнего электромагнитного поля. Установлено влияние состава прекурсора на формирование ансамблей наночастиц сложнооксидного материала, удельную поверхность. Выявлена зависимость кислородной нестехиометрии, каталитической активности полученных материалов, как от условий синтеза, так и от ионного радиуса, электроотрицательности допирующего иона. Окисление сажи протекало преимущественно по механизму образования промежуточных неустойчивых карбонатоподобных комплексов, максимум каталитической активности наблюдали для M с наиболее низкой устойчивостью карбонатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ – грант № 19-03-00230_a.

ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ОДНО- И ДВУСЛОЙНОГО ТОНКОПЛЕНОЧНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ТОТЭ С НЕСУЩИМ АНОДОМ*Русакова Д.С.⁽¹⁾, Калинина Е.Г.^(1,2), Пикалова Н.С.^(1,3),**Ермакова Л.В.⁽⁴⁾, Пикалова Е.Ю.^(1,3)*⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ Институт электрофизики УрО РАН

620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 106

⁽³⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

⁽⁴⁾ Институт химии твердого тела УрО РАН

620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

Одним из универсальных методов формирования тонкопленочного электролита твердооксидного топливного элемента (ТОТЭ) является электрофоретическое осаждение (ЭФО). При реализации метода ЭФО выделяют проблему осаждения на непроводящие материалы, в частности, на анодные подложки ТОТЭ. Целью настоящей работы было формирование одно- и двуслойного электролита на основе протонпроводящего материала - допированного церато-цирконата бария, кислородионных материалов - допированного самарием диоксида церия и допированного скандием и иттрием оксида циркония на анодной подложке.

Данная работа посвящена исследованию возможности электрофоретического осаждения однослойного электролита следующих составов: $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta} + 1$ масс. % CuO (BCZYYbO-CuO), $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (SDC), $\text{Zr}_{0.8433}\text{Sc}_{0.0922}\text{Y}_{0.0645}\text{O}_{1.9216}$ (ZSYO) и двуслойных электролитов ZSYO/SDC и BCZYYbO-CuO/SDC на пористых анодных подложках состава 56.4 % NiO-43.6 % SDC. Для проведения ЭФО применяли предварительное восстановление анодов в смеси H_2 (5 %)/Ag при 650 °С, а также нанесение на невосстановленные аноды проводящего слоя мелкодисперсного порошка платины. Для реализации ЭФО были приготовлены и исследованы (дисперсный состав и дзета-потенциал) суспензии электролитных материалов в различных дисперсионных средах - изопропанол/ацетилацетон (70/30 об. %) и изопропанол (100 об. %). Исследовали применение добавки в суспензии зарядового агента (молекулярный йод) и дисперсанта - полиэтиленimina (PEI). Электрофоретическим осаждением получены тонкопленочные слои следующих составов: SDC, BCZYYbO-CuO , ZSYO, BCZYYbO-CuO/SDC и ZSYO/SDC на анодной подложке NiO-SDC и изучена их микроструктура. Выявлена проблема возникновения разрывов в слое электролита при спекании на предварительно восстановленных анодах, тогда как тонкопленочные структуры на подложках с подслоем платины были получены без нарушения сплошности покрытия.

Работа выполнена в рамках государственного задания (тема № АААА-А19-119061090040-7). Работа выполнена при частичной поддержке проекта РФФИ № 20-03-00151.

СИНТЕЗ ВАНАДИЙ-ЗАМЕЩЕННЫХ ВОЛЬФРАМАТОВ ВИСМУТА И ИХ ИЗУЧЕНИЕ

Сабирова И.Э., Каймиева О.С.

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

Исследования в области разработки электролитных материалов для твердооксидных топливных элементов являются актуальным направлением ввиду развития альтернативной энергетики. Особый интерес для изучения представляют материалы на основе кубической структуры δ - Bi_2O_3 , которые известны высокими значениями кислородно-ионной проводимости.

Целью представленной работы является получение ванадий-замещенных вольфраматов висмута $\text{Bi}_{23}\text{W}_{4-x}\text{V}_x\text{O}_{46.5-\delta}$, $\text{Bi}_{22}\text{W}_{4.5-x}\text{V}_x\text{O}_{47.25-\delta}$, $\text{Bi}_{22}\text{W}_{5-x}\text{V}_x\text{O}_{48-\delta}$ (где $x = 0-0.3$; $\Delta x = 0.05$) и их комплексное изучение.

Вольфраматы висмута были получены методами твердофазного синтеза и соосаждения. Конечная стадия синтеза вольфраматов висмута характеризовалась проведением закалки образцов на комнатную температуру с целью стабилизации кубической структуры. Аттестация образцов рентгенофазовым анализом (дифрактометр ДРОН-3, CuK_α -излучение) показала, что условия закалки и метод синтеза влияют на фазовый состав образцов. Из рентгенографических данных для твердых растворов со структурой флюорита (пр.гр. *Fm-3m*) были рассчитаны параметры элементарной ячейки.

Исследована морфология поверхности сколов вольфраматов висмута $\text{Bi}_{23}\text{W}_4\text{O}_{46.5}$ и $\text{Bi}_{22}\text{W}_{4.4}\text{V}_{0.1}\text{O}_{47.25}$ методом растровой электронной микроскопии (сканирующий электронный микроскоп EVO LS 10 с энергодисперсионным анализатором Inca X-Max 150). Согласно полученным микроизображениям установлено, что вольфраматы висмута образуют достаточно плотную керамику с низкой пористостью.

Результаты термогравиметрического анализа (термоанализатор TG STA 409 PC Luxx) вольфраматов висмута состава $\text{Bi}_{23}\text{W}_4\text{O}_{46.5}$ и $\text{Bi}_{23}\text{W}_{3.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{46.5-\delta}$ указывают на термическую стабильность образцов. По данным дилатометрического анализа (дилатометр DIL 402 C) для образца состава $\text{Bi}_{23}\text{W}_4\text{O}_{46.5}$ рассчитан коэффициент термического расширения равный $13 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

Электропроводящие свойства вольфраматов висмута были изучены методом импедансной спектроскопии (импедансметр Z-3000X фирмы "Elins") в режиме охлаждения в температурном интервале 850-300 $^\circ\text{C}$. Согласно результатам, полученным в ходе обработки годографов импеданса, было установлено, что замещение вольфраматов висмута ионами ванадия приводит к росту электропроводности.

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СЛОЖНОГО ОКСИДА $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$** *Серёда А.В., Серёда В.В., Цветков Д.С.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Работа посвящена получению и исследованию свойств соединения состава $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$. Такие соединения могут использоваться как компоненты датчиков кислорода и кислородопроводящих мембран.

В качестве исходных веществ для синтеза образцов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$ при помощи стандартного керамического метода были использованы La_2O_3 , SrCO_3 и Fe_2O_3 . Стехиометрическая смесь прекурсоров отжигалась при 900 °С (8 ч), 1000 °С (8 ч) и 1100 °С (>50 ч) с промежуточными перетирами. В качестве метода определения элементного состава полученного соединения была использована сканирующая электронная микроскопия (TESCAN MIRA 3) с возможностью энергодисперсионного анализа (Oxford Instruments UltimMax 40). Было установлено содержание примеси Si в количестве 4 ат. % в В-подрешетке $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$. Однофазность образца подтверждена с помощью рентгенофазового анализа (Shimadzu XRD-7000).

Термогравиметрическим методом (восстановление в токе водорода при 1200 °С, термовесы Netzsch STA 409) было исследовано абсолютное содержание кислорода в образце. Зависимости кислородной нестехиометрии от температуры (500-1000 °С) и парциального давления кислорода ($0.21 \cdot 10^{-3}$ атм) также изучались с помощью термогравиметрического анализа (Rubotherm DYN LP).

Для измерения термического расширения методом дилатометрического анализа (Netzsch DIL 402 PC) из порошка состава были сформированы бруски. Полученная температурная зависимость относительного удлинения образца в диапазоне 25-1000 °С на воздухе позволила рассчитать коэффициент термического расширения. С учётом изменения нестехиометрии образца с температурой, из высокотемпературного участка дилатометрической кривой рассчитан коэффициент химического расширения.

Зависимость инкрементов энтальпии, ΔH , от температуры была изучена методом дроп-калориметрии (Setaram МНТС-96) в диапазоне от комнатной температуры до 1000 °С. Зависимость $\Delta H(T)$ имеет вид, характерный для инкрементов энтальпии образцов переменного состава, обменивающихся кислородом с атмосферой при повышенных температурах. Для того, чтобы рассчитать $\Delta H(T)$ для $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$ постоянного состава были использованы зависимости $\delta(T)$, полученные термогравиметрически, и значения энтальпии восстановления $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$, исследованной методом дифференциальной сканирующей калориметрии (Setaram Sensys 830).

СРАВНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОКСИДОВ **$Y_2Ba_3Fe_{2.9}Co_{2.1}O_{13+\delta}$ и $Y_{1+w}Ba_{2-w}(Fe_{0.66}Co_{0.34})_3O_{8+\delta}$ ($w=0.2$)***Соломахина Е.Е., Брюзгина А.В., Урусова А.С.*

Уральский федеральный университет

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

Повышенный интерес к твердым растворам состава $Y_2Ba_3Fe_{5-y}Co_yO_{13-\delta}$ возник после получения сложного оксида $Y_2Ba_3Fe_3Co_2O_{13-\delta}$ со слоистой уятеренной структурой типа « $a_p \times a_p \times 5a_p$ » в работе [1]. Поиск области гомогенности для данного ряда твердых растворов дал следующие результаты: однофазные оксиды тетрагональной симметрии образуются при $1.7 \leq y \leq 2.1$. При помощи метода просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения было установлено, что тетрагональная структура типа « $a_p \times a_p \times 5a_p$ » наблюдается только при $1.9 \leq y \leq 2.1$, а при $1.7 \leq y \leq 1.8$ образуются оксиды с упорядочением вдоль оси с типа « $a_p \times a_p \times 3a_p$ ». Номинальный состав последних может быть записан следующим образом $Y_{1+w}Ba_{2-w}(Fe_{1-x}Co_x)_3O_{8+\delta}$, где $w = 0.2$, $0.34 \leq x \leq 0.36$.

Настоящая работа посвящена исследованию физико-химических свойств оксидов $Y_2Ba_3Fe_{2.9}Co_{2.1}O_{13+\delta}$ и $Y_{1.2}Ba_{1.8}Fe_{1.98}Co_{1.02}O_{8+\delta}$. Исследуемые образцы были получены при помощи глицерин-нитратного синтеза. Отжиг образцов проводился на воздухе при температуре 1100 °С в течение 120 часов и с последующей закалкой на комнатную температуру. Однофазность образцов подтверждали с помощью метода порошковой рентгеновской дифракции.

Абсолютное значение индекса кислородной нестехиометрии определяли с помощью йодометрического титрования. Содержание кислорода при комнатной температуре для $Y_2Ba_3Fe_{2.9}Co_{2.1}O_{13+\delta}$ составило 13.88, а для $Y_{1.2}Ba_{1.8}Fe_{1.98}Co_{1.02}O_{8+\delta}$ – 8.03. Температурные зависимости содержания кислорода образцов были получены с помощью ТГА. Стоит отметить, что увеличение содержания кобальта в образцах фактически не изменяет среднюю степень окисления 3d-металлов.

Температурная зависимость относительного линейного расширения сложных оксидов была измерена в интервале температур 25–1100 °С на воздухе. Из полученных данных были рассчитаны коэффициенты термического расширения (КТР). Установлено, что КТР образцов мало отличаются друг от друга и лежат в интервале $(15.36-15.85) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Электротранспортные свойства были изучены 4-контактным методом на воздухе в интервале температур 25–1100 °С.

1. Lebedev O. I., Turner S., Caignaert V., Cherepanov V.A., Raveau B. Exceptional layered ordering of cobalt and iron in perovskites // Chemistry of Materials. 2016. V. 28, I. 9. P. 2907–2910.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам № СП-3689.2019.1 «Получение новых перспективных материалов для электрохимических устройств на основе феррита иттрия-бария».

**ОБРАЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
В СИСТЕМАХ Gd^{3+} , Eu^{3+} - ОРГАНИЧЕСКАЯ КИСЛОТА***Кузнецова И.В., Сугатов Д.С., Грызлова В.И.*Воронежский государственный университет инженерных технологий
394036, г. Воронеж, пр. Революции, д. 19

Уникальные фотофизические и магнитно-релаксационные характеристики присущие ионам Gd^{3+} , Eu^{3+} и их комплексным соединениям с моно- и полидентантными лигандами дают возможность использовать их для создания люминесцентных сенсоров и парамагнитных зондов для применения в биоаналитических и медицинских целях.

Целью настоящей работы явилось исследование образования комплексных соединений Gd^{3+} , Eu^{3+} с органическими кислотами (щавелевой и галловой) методом Остромысленского-Жоба. Для определения состава металлокомплекса готовили растворы каждого из компонентов с одинаковой молярной концентрацией и смешивали их в антибатных соотношениях (от 1:9 до 9:1), сохраняя неизменным общий объем раствора ($V_M + V_R = \text{const}$), и, как следствие, сумму общих молярных концентраций металла и лиганда ($c_M + c_R = c = \text{const}$). Концентрация металла в серии растворов будет $c_M = c(1 - x)$, а концентрация лиганда: $c_R = c \cdot x$, где x – мольная доля лиганда в смеси металл–лиганд. Определяли максимальное светопоглощение на длинах волн 340-670 нм. Измерения светопоглощения проводили при постоянных значениях ионной силы, температуры и pH растворов. Состав комплекса $MeLn_n$ определяли по следующей формуле: $n = x_{\text{max}} / (1 - x_{\text{max}})$, где n – количество лигандов в комплексе, x_{max} – соотношение при максимальном значении оптической плотности $D_{\text{набл}}$.

Установили, что Eu^{3+} образует устойчивый комплекс со щавелевой кислотой состава $MeLn_n$ 1:1 и менее устойчивый комплекс состава 1:2 (ему соответствует плавный пик на кривой поглощения). С галловой кислотой ион Eu^{3+} устойчивый комплекс состава $MeLn_n$ 1:2.

Ион Gd^{3+} образует с галловой кислотой два устойчивых комплекса состава $MeLn_n$ 1:1 и 1:3. Со щавелевой кислотой ион Gd^{3+} образует соль оксалат гадолиния, которая имеет малую растворимость в воде и, поэтому, при таких концентрациях исходных реагентов в ней не растворяется.

ПОЛУЧЕНИЕ И ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА ШЕЕЛИТОПОДОБНЫХ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ

Ca_(1-3x)La_{2x}MoO₄ И Sr_(1-3x)La_{2x}MoO₄

Судакова А.Ю., Михайловская З.А.

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

Получение сложных оксидов со структурой шеелита представляет большой интерес благодаря тому, что 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 AVO₄ и отличаются разнообразием химического состава, что обеспечивает такое разнообразие их свойств.

Данная работа посвящена получению, определению областей гомогенности и аттестации электропроводящих характеристик соединений на основе CaMoO₄ и SrMoO₄ при замещении позиции А атомами лантана. Замещение было реализовано по механизму катионных вакансий, с образованием серий сложных оксидов Ca_(1-3x)La_{2x}MoO₄ и Sr_(1-3x)La_{2x}MoO₄.

Образцы были синтезированы по керамической технологии в несколько стадий, со ступенчатым повышением температуры в диапазоне 650-925 °С и промежуточным перетиранием в среде этилового спирта. В качестве исходных реагентов использовали CaCO₃, SrCO₃, MoO₃, La₂O₃, 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 CaMoO₄ и SrMoO₄, кристаллизующихся в тетрагональной сингонии (пр. гр. I₄/a) возможно при $x \leq 0.1$ и $x \leq 0.15$, соответственно. Рассчитанные параметры элементарной ячейки (см. таблицу) соответствуют замещению большим и меньшим (по сравнению с кальцием или стронцием) ионом.

Параметры элементарной ячейки сложных оксидов Ca/Sr_(1-3x)La_{2x}MoO₄

Сложный оксид	$a \pm 0.005, \text{ \AA}$	$c \pm 0.005, \text{ \AA}$	$V \pm 0.02, \text{ \AA}^3$
Ca _{0.85} La _{0.1} MoO ₄	5.2244	11.453	312.60
Ca _{0.7} La _{0.2} MoO ₄	5.272	11.547	320.94
Sr _{0.925} La _{0.05} MoO ₄	5.3954	12.013	349.69
Sr _{0.85} La _{0.1} MoO ₄	5.394	11.993	348.92
Sr _{0.7} La _{0.2} MoO ₄	5.395	11.977	348.65
Sr _{0.55} La _{0.3} MoO ₄	5.392	11.961	347.80

Методом импедансной спектроскопии аттестованы электропроводящие свойства полученных сложных оксидов.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ
ИМПЕДАНС $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($x=0.5, 0.6$; $y=0.2, 0.3, 0.4$)***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 (ТОТЭ). Целью данной работы являлось получение сложных оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($x=0.5, y=0.2, 0.3-0.4$; $x=0.6, y=0.4-0.5$), исследование их кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и электротранспортных свойств.

Синтез образцов был выполнен по цитратно-нитратной технологии с последующей серией высокотемпературных отжигов на воздухе при 950-1350 °С. Фазовый состав и кристаллическую структуру образцов исследовали при комнатной температуре на воздухе методом рентгенофазового анализа (РФА). Температурные зависимости кислородной нестехиометрии (δ) были определены по результатам термогравиметрического анализа (ТГА) в интервале 25-1100 °С на воздухе. Общую электропроводность измеряли четырех-контактным методом на постоянном токе в диапазоне 25-1000 °С на воздухе. Импедансные спектры были сняты для симметричных ячеек $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}/\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (LCNF0604/SDC) и $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}/\text{La}_{28-z}\text{W}_{4+z}\text{O}_{54+1.5z}$ ($z = 0.85$, LCNF0604/LWO) в интервале температур 500-800 °С в атмосфере сухого и влажного воздуха, соответственно.

Согласно РФА, образцы $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($x=0.5, y=0.2, 0.3$; $x=0.6, y=0.4$) были получены однофазными и имели структуру типа K_2NiF_4 (пр. гр. $I4/mmm$). Содержание кислорода в LCNF0604 уменьшается при $T>350$ °С, что обусловлено выходом кислорода из оксида в газовую фазу. Температурные зависимости общей электропроводности образцов LCNF указывают на полупроводниковый тип проводимости. На годографах импеданса симметричных ячеек LCNF0604/SDC и LCNF0604/LWO можно выделить 3 вклада, которые могут быть отнесены к следующим процессам: 1) перенос заряда через межфазную границу электрод/электролит (R_{HF}); 2) перенос заряда и диффузия в электродном материале (R_{MF}); 3) кислородный обмен на границе электрод/газовая фаза (R_{LF}). Наибольший вклад в поляризационное сопротивление (R) ячейки LCNF0604/SDC вносит процесс переноса заряда через границу электрод/электролит (при $T>650$ °С). Для LCNF0604/LWO сопротивление R_{LF} существенно больше, чем R_{HF} и R_{MF} в интервале $500\leq T\leq 800$ °С. Энергия активации процесса переноса заряда и диффузии для ячейки LCNF0604/LWO существенно уменьшается при $T<650$ °С, что может указывать на наличие протонной проводимости в LCNF0604.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-00008).

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФОСФОРНОСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ

Тимушков П.В., Ярошенко Ф.А., Бурмистров В.А., Власов Д.А.

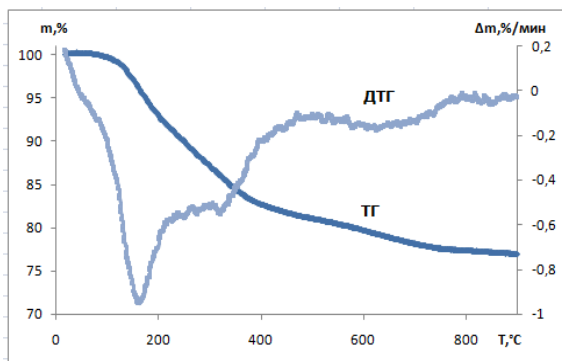
Челябинский государственный университет
454021, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129

Сурьмяные кислоты, обладающие высокой протонной проводимостью в средне-температурном диапазоне, представляют интерес для водородной энергетики. Так, допирование полисурьмяной кислоты (ПСК) ионами P^{5+} повышает величину протонной проводимости: фосфорносурьмяная кислота (ФСК) имеет проводимость на 1-2 порядка выше при температурах 100-250 °С. Однако в литературе отсутствуют данные по исследованию влияния состава ФСК на ее протонпроводящие свойства.

В связи с этим целью работы являлось уточнение состава ФСК методом термogrавиметрии.

Синтез ФСК проводили по известной методике путем смешения растворов H_3PO_4 и $SbCl_5$ с последующим гидролизом, в качестве объекта исследования был выбран образец ФСК с соотношением $P:Sb=1:7$. Термические исследования выполнили на дериватографе Q-1500D в интервале температур 25–900 °С, скорость нагрева составляла 10 °/мин.

На кривой ТГ (см. рисунок) фиксируется монотонное уменьшение массы образца, на котором наблюдается наложение отдельных стадий. Кривая ДТГ имеет три максимума при температурах 165, 256 и 620 °С, которые смещаются в область более высоких температур по сравнению с ПСК. Расчет позволил установить брутто-состав полученных соединений и количество молекул воды на формульную единицу.



Зависимости ТГ и ДТГ для ФСК (P:Sb = 1:7)

Из этого следует, что допирование P^{5+} приводит к увеличению количества воды на одну молекулу по сравнению с исходной ПСК. По-видимому, рост протонной проводимости ФСК при температурах 100-250 °С связан с увеличением числа молекул воды.

Согласно расчету, на первой стадии (100-220 °С) происходит удаление 1,5 молекулы воды, а на второй стадии (220-350 °С) - удаление 2,5 молекул воды. Брутто-формула соединения при 400 °С - $Sb_{1.75}P_{0.25}O_5$. На третьей стадии (460-770 °С) удаляется кислород в результате реакции восстановления Sb^{5+} до Sb^{3+} .

Из этого следует, что допирование P^{5+} приводит к увеличению количества воды на одну молекулу по сравнению с исходной ПСК.

СИНТЕЗ НОВЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(II) И МАРГАНЦА(II) НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫХ β -ДИКЕТОНОВ

Тобышева П.Д.^(1,2), Хамидуллина Л.А.^(1,2), Пузырев И.С.⁽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

Функционализированные β -дикетоны и их металлокомплексы располагают обширным разнообразием биологической активности: антибактериальной, инсектицидной, фунгицидной, антиоксидантной, противоопухолевой и противовирусной, включая HIV-вирус.

Успешное применение металлопрепаратов в качестве лекарственных средств стимулирует исследователей искать новые биологически активные лиганды, флукутировать состав координационной сферы, выбирать металлы, которые могут привести к терапевтическому или цитотоксическому эффекту. Так, кобальт входит в состав витамина B12, участвующего в эритропоэзе и работе ДНК. Марганец играет важную роль в регуляции иммунной системы и состава крови. Ионы Co^{2+} и Mn^{2+} проявляют антиоксидантную активность в составе кобаламина и супероксиддисмутазы. В повышенной концентрации данные металлы способны неспецифически связываться с белками, замещая исходные кофакторы, вызывать окислительный стресс и блокировать работу многих ферментов.

Целью данной работы является синтез комплексов Co^{2+} и Mn^{2+} с трифторметил- и метоксифенил-производными β -дикетонов, потенциально обладающих биологической активностью.

Комплексы синтезировали в результате реакции обмена с использованием соли металла в присутствии основания. В качестве солигандов выступали бипиридин, этанол или вода.

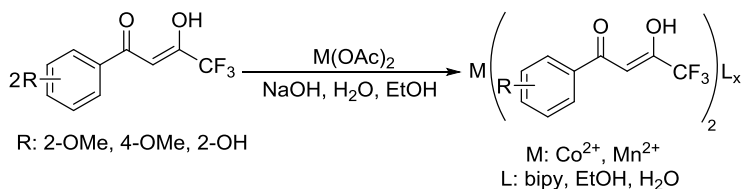


Схема синтеза комплексов Co^{2+} и Mn^{2+} с исследуемыми соединениями

Состав и строение комплексов охарактеризованы данными элементного анализа, ИК-Фурье спектроскопии и РСА.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 20-43-660042.

ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ **$\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ (M = 3d-МЕТАЛЛ)**

Толстов К.С.^(1,2), Политов Б.В.⁽²⁾, Сунцов А.Ю.⁽²⁾, Кожевников В.Л.⁽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

Сложные оксиды общей формулы $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ (M=3d-металл) являются перспективными материалами анодов твердооксидных топливных элементов, благодаря своей устойчивости и проводящим свойствам в восстановительной атмосфере. При этом электротранспортные свойства данных образцов сложным образом зависят от природы 3d-металла. В свою очередь, известно, что перенос заряда в оксидах контролируется их дефектной структурой. Поэтому, целью данной работы является анализ процессов образования электронных и структурных дефектов для сложных оксидов $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$, где M = Co, Ni и Mg.

В ходе данной работы был проведен синтез образцов $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$, $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{MoO}_{6-\delta}$ и $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_{6-\delta}$ по глицерин-нитратной технологии с предварительным прокаливанием при T=900 °C и финальным отжигом на воздухе при T=1100 °C. Образцы, содержащие никель, были получены однофазными на воздухе, при этом образец, допированный кобальтом, был прокален в атмосфере H_2 для устранения примесных фаз SrMoO_4 и Sr_3MoO_6 .

Параметры элементарной ячейки были уточнены полнопрофильным методом Ритвельда. Данным методом также был проведен количественный анализ фаз, содержащихся в образцах. Было установлено, что данные образцы получают в тетрагональной кристаллической решетке (пр.гр. $I4/m$). Методом Ритвельда было получено, что содержание примесных фаз во всех образцах меньше 1 масс. %.

Анализ дефектной структуры был проведен путем математической обработки зависимостей кислородной нестехиометрии δ от температуры и давления кислорода, полученных методом кулонометрического титрования. Предложенные модели дефектной структуры построены в предположении о наличии редокс пар $\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{5+}$ и $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ и включают учет наличия примесных фаз.

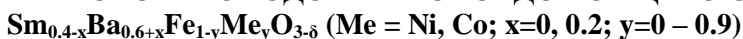
**СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ Eu-Ba-Fe-Co-O***Трапезникова Е.В., Волкова Н.Е., Черепанов В.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Сложные оксиды со структурой перовскита являются объектами большого количества исследований из-за их способности быть устойчивыми в широком интервале температур, высокой электропроводности, химической и термической стабильности. Ранее было установлено, что на воздухе в кобальт- и железосодержащих системах происходит образование упорядоченных слоистых структур с послойным раздельным и смешанным расположением катионов в А-позициях перовскитоподобной структуры. Целью настоящей работы стало определение кристаллической структуры и физико-химических свойств в зависимости от концентрации допанта для твердых растворов $Ba_{1-x}Eu_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$.

Синтез образцов осуществлялся по глицерин-нитратной технологии на воздухе при 1100 °С в течение 120 часов с промежуточными перетираниями и последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Фазовый состав исследуемых образцов определяли методом РФА. Уточнение структурных параметров анализируемых сложных оксидов проведено методами Ле-Бейла и Ритвелда в программе «Fullprof-2008».

Для исследования возможности образования твердых растворов общего состава $Ba_{1-x}Eu_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ были получены образцы с различными концентрациями допантов. По результатам РФА установлено, что однофазными являются образцы $Ba_{0,9}Eu_{0,1}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ ($y = 0.1-0.4$), $Ba_{0,6}Eu_{0,4}Fe_{0,7}Co_{0,3}O_{3-\delta}$ и $Ba_{0,65}Eu_{0,35}FeO_{3-\delta}$. Рентгенограммы всех оксидов были описаны в кубической ячейке пространственной группы $Pm\bar{3}m$; параметры элементарной ячейки определены методом Ле-Бейла. При соотношении $Eu/Ba \approx 1:1$ происходит формирование двойных перовскитов $EuBaCo_{2-z}Fe_zO_{6-\delta}$, которые были получены в интервале составов $0 \leq z \leq 1$. На рентгенограммах неоднородных образцов были зафиксированы рефлексы, относящиеся к примесным фазам: $Ba(FeCo)O_{3-\delta}$, $Eu(FeCo)O_{3-\delta}$ и $Ba(CoFe)_2O_{6-\delta}$. Необходимо отметить, что при соотношении $Eu/Ba \approx 2:3$, в указанных системах возможно образование пятислойных упорядоченных перовскитоподобных фаз, однако, применение РФА не позволяет зафиксировать образование данной сверхструктуры из-за двойникования кристаллов в ортогональных направлениях, и их обнаружение возможно лишь с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Для всех однофазных образцов методами йодометрического титрования и ТГА определено содержание кислорода и средняя степень окисления 3d металлов в широком диапазоне температур на воздухе. Четырехконтактным методом были изучены электротранспортные свойства образцов $Ba_{1-x}Ln_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$. Положительные значения коэффициента Зеебека во всем изученном интервале температур свидетельствуют о преимущественно дырочном типе проводимости.

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 $A_{1-x}A'_xV_{1-y}V'_yO_{3-\delta}$ (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 $\text{Sm}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{Fe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3-\delta}$ (Me = Ni, Co; x = 0–0.3 при $\Delta x = 0.1$) в зависимости от температуры на воздухе.

Сложные оксиды были синтезированы по глицерин-нитратной технологии. Отжиг образцов проводился при температуре 1100 °С на воздухе в течение 120 часов 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 однофазен лишь образец состава $\text{Sm}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. Кристаллическая структура данного образца была описана в рамках кубической элементарной ячейки (пр. гр. *Pm3m*). Для образцов $\text{Sm}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Sm}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ обнаружено присутствие сторонних фаз составов $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ (пр. гр. *Pmmm*) и $\text{BaNiO}_{3-\delta}$ (пр. гр. *P63/mmc*).

При индексации дифрактограмм кобальт-замещенных составов было установлено, что при малом содержании (до x = 0.5) Со оксиды кристаллизуются в две кубические фазы, отвечающие $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_{3-\delta}$ (пр. гр. *Pm3m*) и $\text{Sm}_2\text{Ba}_3(\text{Fe},\text{Co})_5\text{O}_{15-\delta}$ (пр. гр. *Pm3m*). Стоит отметить, что последний имеет вид кубической сингонии на дифрактограмме, однако при исследовании методом HRTEM показывает сверхструктурное упорядочение вдоль оси *c*. С увеличением содержания кобальта (x > 0.5) в образцах происходит образование двойного перовскита $\text{SmBa}(\text{Co},\text{Fe})_2\text{O}_{5.5+\delta}$ (пр.гр. *P/4mmm*), гексагонального феррита бария $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ (пр. гр. *P63/mmc*) и кубического $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_{3-\delta}$ (пр. гр. *Pm3m*).

Содержание кислорода в $\text{Sm}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ (x = 0–0.3), определяли методом йодометрического титрования. Показано, что увеличение концентрации кобальта в оксидах приводит к уменьшению содержания кислорода (3-δ), что связано с меньшей степенью окисления ионов кобальта по сравнению с ионами железа.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НИКЕЛЯ (II) И КОБАЛЬТА (II) С ГИДРОКСИЭТИЛИМИНОДИМЕТИЛЕНФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Фархтдинова К.Р., Ризен Ю.О., Корнев В.И.

Удмуртский государственный университет

426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д. 1

Гидроксиэтилиминоди(метилеиенфосфоновая) кислота (ГЭИДФ) (Hydroxyethyl-imino-bis(methylenphosphonic) acid, НЕМРА) является новым малоизученным фосфоновым комплексоном, который применяется в промышленных средствах для ингибирования и диспергирования солеотложений, ингибирования коррозии металлов. Цель настоящей работы – исследовать процессы комплексообразования в системах Ni(II) – НЕМРА, Co(II) – НЕМРА для установления состава и устойчивости образующихся комплексных соединений, интервала рН их существования в сопоставлении с процессами комплексообразования с участием хорошо изученного комплексона – нитрилотри(метилеиенфосфоновой) кислоты (НТФ).

Исследования проводились методом спектрофотометрического титрования с постоянным контролем значения кислотности среды при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ и ионной силе $0,1 \text{ моль/дм}^3$ (NaClO_4) при различных мольных соотношениях $M : L = 2:1; 1:1; 1:2; 1:3$. Обработка экспериментальных данных осуществлялась с использованием программы HyperSpec. Установленные значения состава и констант устойчивости комплексов металлов с ГЭИДФ приведены в таблице. Для сравнения приведены состав и устойчивость комплексных соединений металлов с НТФ, полученные в других работах [1].

Константы устойчивости
комплексных соединений Ni (II) и Co (II) с ГЭИДФ и НТФ

Комплекс	$\lg\beta$ (ГЭИДФ)	$\lg\beta$ (НТФ)	Комплекс	$\lg\beta$ (ГЭИДФ)	$\lg\beta$ (НТФ)
$[\text{NiH}_2\text{L}]$	$23,02 \pm 0,01$	25,09			
$[\text{NiHL}]^-$	$18,53 \pm 0,02$	19,33	$[\text{CoHL}]^-$	$20,04 \pm 0,01$	20,63
$[\text{NiL}]^{2-}$	$12,24 \pm 0,02$	11,06	$[\text{CoL}]^{2-}$	$14,61 \pm 0,03$	14,37
$[\text{NiOHL}]^{3-}$	$17,25 \pm 0,01$	—	$[\text{CoOHL}]^{3-}$	$17,4 \pm 0,02$	—
$[\text{Ni}_2\text{L}]$	$14,40 \pm 0,03$	—	$[\text{Co}_2\text{L}]$	$15,35 \pm 0,01$	—
			$[\text{CoL}_2]^{6-}$	$19,56 \pm 0,02$	—
			$[\text{CoOHL}_2]^{7-}$	$17,53 \pm 0,01$	—

Установлено, что также как для НТФ, прочность комплексов Co(II) с ГЭИДФ выше, чем комплексов Ni(II). Близкие значения констант устойчивости комплексных соединений Ni(II) и Co(II) с ГЭИДФ и НТФ мольного состава 1:1 позволяют предположить, что гидроксиэтильная группа ГЭИДФ может участвовать в координации ионов металлов, подобно метилеиенфосфоновой группе НТФ.

1. Pettit L.D., Powell H.K.J. The IUPAC Stability Constants Database // Academic Software – Version 4.74.

ВЛИЯНИЕ ВОДЫ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ НА ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН КИСЛОРОДА С ОКСИДОМ $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_{3-\delta}$

Ходимчук А.В.⁽²⁾, Захаров Д.М.⁽²⁾, Ананьев М.В.⁽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

Протонпроводящие оксиды являются перспективными функциональными материалами для электрохимических устройств в распределенной и водородной энергетике. Целью работы является исследование влияния воды в газовой фазе на кинетику изотопного обмена кислорода с оксидом $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_{3-\delta}$.

Исследование проводили методом изотопного обмена кислорода с импульсной подачей изотопно-обогащенной смеси на порошкообразных образцах оксида $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_{3-\delta}$ ($S_{\text{уд.}} = 5.6 \text{ м}^2/\text{г}$) в диапазоне температур 300–600 °С и парциальных давлений кислорода 5–21 % в сухой (O_2) и влажной (смесь 21 % O_2 + 3% H_2O) атмосферах. Степень обогащения кислорода 96 %, чистота кислорода 99.9996 %. Рассчитаны скорости межфазного обмена кислорода, рисунок 1.

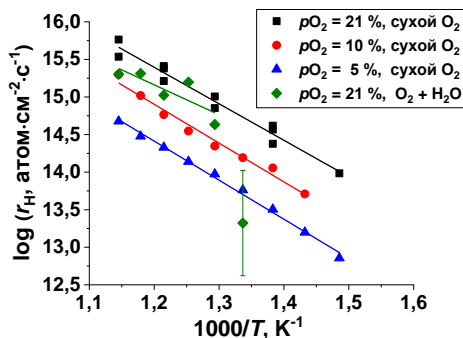


Рисунок 1. Температурные зависимости скорости межфазного обмена кислорода для оксида $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_{3-\delta}$

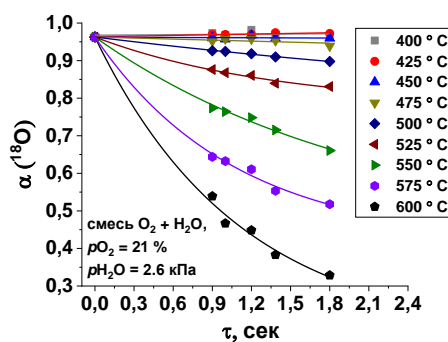


Рисунок 2. Зависимости от времени доли изотопа ^{18}O (α) в газовой фазе для оксида $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_{3-\delta}$

Показано, что в сухом кислороде обмен с оксидом осуществляется по механизму диссоциативной адсорбции кислорода с вероятностью инкорпорирования кислорода 0.25 ± 0.03 во всем исследованном диапазоне T и p_{O_2} . В случае увлажненного кислорода обмен осуществляется по механизму диссоциативной адсорбции при температурах выше 500 °С с близким значением вероятности инкорпорирования 0.26 ± 0.04 . Полученные экспериментальные данные указывают на то, что при $T < 500$ °С отсутствует гетерообмен кислорода между газовой фазой и оксидом, рисунок 2 (вероятность инкорпорирования кислорода равна нулю), а изменение изотопного состава газовой фазы в этих условиях протекает по механизму диссоциативной адсорбции по r_0 -типу с участием адсорбционного слоя оксида, сформированного гидроксильными группами на его поверхности.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЩЕЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ТЕРМО-ЭДС*Хузягулов Э.Р., Гилев А.Р., Киселев Е.А., Черепанов В.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Никелаты РЗЭ и/или ЦЗМ, имеющие структуру типа K_2NiF_4 , могут применяться в качестве кислород-проводящих мембран и катодных материалов твердооксидных топливных элементов.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния допирования марганцем на основные параметры электропереноса в твердых растворах $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) в зависимости от температуры.

Для достижения поставленной цели были синтезированы образцы твердых растворов $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{4+\delta}$ с $x = 0.1, 0.2, 0.3$, получены экспериментальные зависимости общей электропроводности, кислородной нестехиометрии (δ) и коэффициентов термо-ЭДС от температуры.

Образцы твердых растворов $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) были синтезированы по цитратно-нитратной технологии с последующим спеканием на воздухе при 1623 К в течение 20-30 ч. В качестве исходных веществ использовали La_2O_3 (ЛаО-Д), SrCO_3 («ос.ч.»), $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ («х.ч.») и MnO_2 (99%). Фазовый состав полученных образцов контролировали рентгенографически. Температурные зависимости кислородной нестехиометрии для $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{4+\delta}$ были получены методом термогравиметрического анализа (ТГА) при помощи термоанализатора Netzsch STA 409 PC в интервале температур 303-1373 К на воздухе. Измерения общей электропроводности и коэффициентов термо-ЭДС проводились одновременно с использованием стандартной 4-зондовой методики при постоянном токе и дифференциального метода в собственном градиенте печи (10-15 К), соответственно, с использованием платиновых токоподводов в интервале температур 298-1223 К на воздухе.

Установлено, что для сложных оксидов $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.1, 0.2, 0.3$) наблюдается полупроводниковый тип проводимости во всем исследованном интервале температур. Для объяснения экспериментальных данных были предложены модели, на основании которых были рассчитаны основные энергетические характеристике электронно-дырочного транспорта исследуемых соединений. Согласно результатам моделирования было установлено, что марганец находится преимущественно в состояниях Mn^{3+} и Mn^{4+} и не участвует в процессе переноса заряда для образцов $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{4+\delta}$ с $x = 0.1$ и 0.2 . При комнатной температуре почти все ионы Ni^{3+} находятся в низкоспиновом состоянии, а с увеличением температуры доля ионов в высокоспиновом состоянии увеличивается. Допирование марганцем приводит к уменьшению доли катионов Ni^{3+} в высокоспиновом состоянии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-03-00753 А).

НОВЫЙ ДВОЙНОЙ БОРАТ $Rb_3Tm_2V_3O_9$

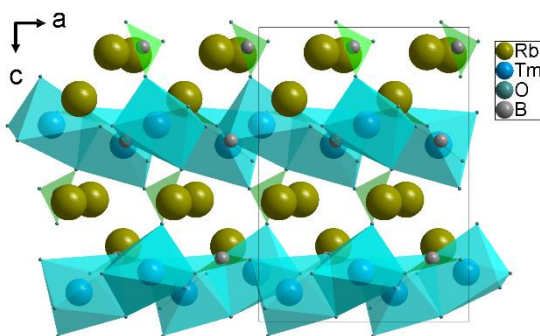
Цыдыпов Э.Б.⁽¹⁾, Субанатов А.К.⁽²⁾, Базаров Б.Г.⁽²⁾,
Ковтунец Е.В.⁽²⁾, Базарова Ж.Г.⁽²⁾

⁽¹⁾ Бурятский государственный университет
670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, д. 24а

⁽²⁾ Байкальский институт природопользования СО РАН
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, д. 6

При исследовании фазовых отношений в системе $Rb_2O-Tm_2O_3-V_2O_5$ установлено образование нового двойного бората $Rb_3Tm_2V_3O_9$.

Поликристаллический порошок $Rb_3Tm_2V_3O_9$ получен методом твердофазных реакций. Методом Ритвельда с использованием данных по $Rb_3Y_2(VO_3)_3$ [1] уточнено кристаллическое строение $Rb_3Tm_2V_3O_9$. $Rb_3Tm_2V_3O_9$ кристаллизуется в ромбической сингонии (пр. гр. $Pna2_1$, $a = 8.6648(1)$, $b = 9.5238(1)$, $c = 12.1722(1)$ Å, $Z = 4$, $R_{wp} = 3.23$). Основной структурной единицей $Rb_3Tm_2V_3O_9$ являются димеры Tm_2O_{10} , образованные полиэдрами $TmO_6 - TmO_7$, объединенные общей гранью. Димеры, соединенные через общие вершины, образуют зигзагообразную цепь вдоль оси a , при этом звенья цепи усилены треугольниками VO_3 , которые всеми вершинами присоединяются к соседним димерам. Вдоль осей b и c эти цепочки, соединенные друг с другом через группы VO_3 , образуют трехмерный каркас. Вдоль оси a в каналах располагаются атомы рубидия, координационные числа атомов рубидия – семь, шесть и четыре (см. рисунок).



Проекция кристаллической структуры $Rb_3Tm_2V_3O_9$ вдоль b оси

1. Gao J.H., Li R.K. $Rb_3Y_2(VO_3)_3$ with a noncentrosymmetric structure // Acta Cryst. 2007. V. C63. P. i112-i114.

Работа выполнена в рамках государственного задания БИП СО РАН № 0273-2021-0008 и при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект №18-08-00985 а), с использованием оборудования ЦКП БИП СО РАН.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Sr-Нo-Fe-O

Чекушина Я.В., Хвостова Л.В., Волкова Н.Е., Черепанов В.А.

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

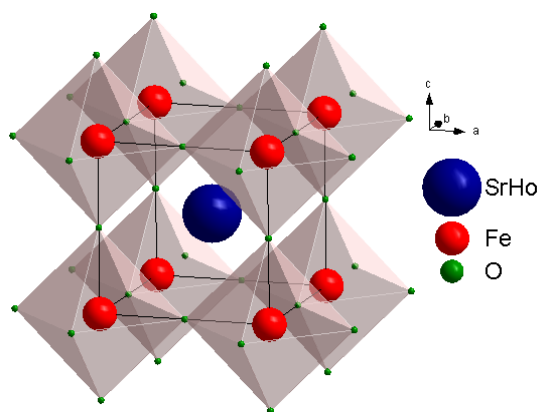
Важным вопросом современности остается поиск и внедрение в электрохимический процесс новых катодных материалов с улучшенными свойствами. В качестве перспективных материалов рассматриваются перовскитоподобные сложные оксиды на основе редкоземельных элементов и 3d-переходных металлов. Они демонстрируют структурную стабильность при рабочей температуре, необходимую электропроводность и совместимость с материалами электролитов. Контролируемое допирование компонента в подрешетку позволяет варьировать свойства сложных оксидов.

Целью данной работы является изучение области гомогенности, кристаллической структуры сложных оксидов, образующихся в системе Ho-Sr-Fe-O.

Синтез образцов проводили по глицерин-нитратной технологии. Фазовый состав полученных оксидов определяли рентгенографически. Определение параметров элементарных ячеек осуществляли с использованием программы «CelRef 4.0», уточнение – методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008». Для установления кислородной нестехиометрии образцов проводили йодометрическое титрование при 25 °С.

С помощью рентгенофазового анализа установлено, что в системе Ho-Sr-Fe-O при 1100 °С на воздухе существует единственный тип твердых растворов $Sr_{1-x}Ho_xFeO_{3-\delta}$. Установлены области гомогенности $Sr_{1-x}Ho_xFeO_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.2$ и $0.9 \leq x \leq 1.0$), методом рентгеновской порошковой дифракции изучена их кристаллическая структура.

На рисунке представлена рентгенограмма и структурная модель элементарной ячейки (b) образца $Sr_{0.8}Ho_{0.2}FeO_{3-\delta}$.



Структурная модель элементарной ячейки $Sr_{0.8}Ho_{0.2}FeO_{3-\delta}$

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИОБИЙ-ЗАМЕЩЕННЫХ ВОЛЬФРАМАТОВ ВИСМУТА*Черемных А.В., Каймиева О.С.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

На сегодняшний день актуальна проблема экологичного использования электрохимических устройств, среди которых особо выделяются твердооксидные топливные элементы. Твердые электролиты на основе Vi_2O_3 , которые являются составной частью таких устройств, наиболее перспективны в изучении. Фаза $\delta\text{-Vi}_2\text{O}_3$ – хорошо известный кислород-ионный проводник со структурой типа флюорита, которая стабильна в диапазоне температур 729-825 °С. Стабилизировать $\delta\text{-Vi}_2\text{O}_3$ при комнатной температуре можно путем введения в структуру подходящих ионов.

Целью настоящей работы является получение и исследование твердых растворов с общей формулой $\text{Vi}_{22.5}\text{W}_{4.5-x}\text{Nb}_x\text{O}_{47.25-\delta}$ ($x = 0-0.5$, $\Delta x = 0.05$). Образцы заданного состава были получены твердофазным методом. Навески соответствующих оксидов (Vi_2O_3 (ос. ч.), WO_3 (ос. ч.), Nb_2O_5 (ос. ч.)) взвешивали в стехиометрических количествах и перетирали в агатовой ступке. Порошки отжигали по 8 часов в печи при температурах 600-970 °С. Для стабилизации кубической структуры при комнатной температуре выполняли закалку образцов с 970 °С.

С помощью рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-3, CuK_α -излучение) с использованием программ «FPeak» «Match-DEMO», «Celref» было обнаружено, что все образцы обладают структурой, подобной кубической модификации оксида висмута и имеют незначительное изменение параметров кристаллической ячейки. С помощью дилатометрического анализа (дилатометр DIL 402C), для образца состава $\text{Vi}_{22.5}\text{W}_{4.3}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{47.25-\delta}$ показано, что при 780 °С происходит фазовый переход, вероятно, из тетрагональной в кубическую структуру. Коэффициент термического расширения равен $13.8 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Для образца состава $\text{Vi}_{22.5}\text{W}_{4.1}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_{47.25-\delta}$ фазовых переходов не обнаружено. Коэффициент термического расширения равен $12.3 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

Определение общей электропроводности исследуемых образцов проводили в диапазоне температур от 850 до 200 °С в режиме охлаждения методом импедансной спектроскопии (импедансметр Elins Z-3000X). Для проведения измерений образцы были подготовлены в виде таблеток, спеченных при 970 °С и покрытых мелкодисперсной платиной для улучшения контакта с электродами. Установлено, что наибольшим значением электропроводности обладает образец состава $\text{Vi}_{22.5}\text{W}_{4.4}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{47.25-\delta}$ ($\sigma_{750}(\text{Vi}_{22.5}\text{W}_{4.4}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{47.25-\delta}) = 3.00 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (задание АААА-А20-120061990010-7).

КЛАСТЕРЫ ВОДЫ (H₂O)_n, n = 2–6: ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИОННОЙ ИЗОМЕРИИ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ГАЗОФАЗНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ

Широкова Е.А., Разуваев А.Г., Игнатов С.К.

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

Повышенный интерес к кластерам воды обусловлен их участием в ряде важных химических и физических процессов, протекающих в атмосфере Земли.

Кластеры воды (H₂O)_n образуются за счёт объединения *n* молекул воды водородными связями. Для этих мультимолекулярных комплексов характерны два типа изомерии: 1) изомерия кислородного «скелета» (структуры, образованной атомами кислорода), 2) изомерия сетки водородных связей для одного и того же «скелета». Существование второго типа изомерии связано с тем, что образование водородных связей в кластере подчиняется правилам, аналогичным правилам Бернала – Фаулера для кристалла льда.

В данной работе исследуется влияние ориентационной изомерии малых нейтральных кластеров воды на их термодинамические функции и концентрации в газовой фазе. Рассматриваются все возможные изомерные структуры для кластеров (H₂O)_n с *n* от 2 до 6 включительно. Термодинамические параметры кластеров определяются напрямую квантовохимическим расчётом.

Исходные структуры для расчёта генерируются с помощью оригинальной программы в два этапа: сначала из плоских графов с *n* вершинами отбираются те, которые можно преобразовать в трёхмерный кислородный «скелет», затем для каждого кислородного «скелета» генерируются все возможные ориентационные изомеры, для которых выполняются правила Бернала – Фаулера для кластеров воды.

Для каждого из рассматриваемых изомеров квантовохимическими методами выполняется оптимизация геометрии, расчёт колебательных частот и термодинамических свойств (полной энергии E_{tot} , энергии с учётом нулевых колебаний $E_{\text{tot}} + \text{ZPE}$, стандартных внутренней энергии $U^0_{298\text{K}}$, энергии Гиббса $G^0_{298\text{K}}$ и энтальпии $H^0_{298\text{K}}$). Вычисляются термодинамические параметры реакции образования кластера воды из отдельных молекул, а также константа равновесия этой реакции и концентрации кластеров в газовой фазе.

В расчёте концентраций учитываются все возможные ориентационные изомеры, что позволяет получить новые результаты по сравнению с общепринятым подходом, когда концентрация рассчитывается только для нескольких наиболее энергетически выгодных структур.

Дополнительно изучается энергетическое распределение кластеров и зависимость энергетических параметров кластеров от их геометрии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Нижегородской области в рамках научных проектов № 20-03-00282 и № 18-43-520012.

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $\text{BaCo}_{0.8}\text{R}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Er}$ и Lu)**

Мальшкин Д.А., Новиков А.Ю., Иванов И.Л., Цветков Д.С.

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

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), представляя собой перспективный и экологически безопасный источник энергии высокой эффективности, достаточно продолжительное время вызывают большой интерес исследователей по всему миру. Повышение экономической привлекательности данных устройств и расширение круга материалов, пригодных для использования, требует снижения рабочей температуры до 600–800 °С и ниже. В этом смысле интересной альтернативой традиционным ТОТЭ с кислородпроводящим электролитом являются топливные элементы на основе протонпроводящих оксидных материалов. Преимуществами таких устройств являются пониженные температуры эксплуатации, отсутствие разбавления топлива (водорода) парами воды и, как следствие, потенциально большая полнота использования топлива, более высокая ЭДС и более простая конструкция анодной секции. Всё отмеченное выше приведёт к существенному удешевлению стоимости топливного элемента. 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 настоящей работы является изучение кристаллической структуры сложных оксидов $\text{BaCo}_{0.8}\text{R}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Er}$ и Lu).

В настоящей работе для приготовления образцов $\text{BaCo}_{0.8}\text{R}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Er}$ и Lu) были использованы стандартный керамический и глицерин-нитратный методы. Установлено, что наиболее экспрессным и эффективным методом синтеза является глицерин-нитратный, который позволяет получить более мелкодисперсные порошки. Фазовый состав и кристаллическую структуру полученных оксидов определяли методом рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, соответственно.

Кристаллическую структуру кобальтитов $\text{BaCo}_{0.8}\text{R}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Er}$ и Lu) изучали методом высокотемпературного рентгеноструктурного анализа *in situ* на воздухе в интервале температур (25–1100) °С. Уточнение структуры анализируемых образцов проводили методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программной среде Fullprof.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации № МК-800.2020.3.

**СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
В СИСТЕМЕ Pr – Fe – Co – O***Айсаринова Д.Т., Базуева М.В., Волкова Н.Е., Гаврилова Л.Я.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Сложнооксидные материалы, имеющие высокую электронную и ионную проводимость, находят широкое применение в качестве электродов топливных элементов, кислородных мембран, катализаторов дожигания выхлопных газов и т.д. Особое внимание уделяется оксидам с перовскитоподобной структурой на основе редкоземельных элементов и 3d-металлов, поэтому в рамках настоящей работы изучены область гомогенности и кристаллическая структура твердых растворов в системе Pr – Fe – Co – O.

Синтез образцов для исследования осуществлялся по глицерин-нитратной технологии. Заключительный отжиг проводили при температуре 1100 °С на воздухе с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта и последующей закалкой на комнатную температуру. Фазовый состав полученных оксидов контролировался рентгенографически. Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки ICDD и программного пакета «freak». Определение параметров элементарных ячеек из дифрактограмм осуществляли с использованием программы «CelRef 4.0», уточнение – методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2016».

Согласно результатам РФА закаленных образцов установлено, что при 1100°С на воздухе образуются непрерывный ряд твердых растворов $\text{PrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ $0 \leq x \leq 1.0$. Рентгенограммы однофазных оксидов удовлетворительно описываются в рамках орторомбической ячейки пространственной группы Pbnm.

Для всех однофазных образцов в системе Pr – Fe – Co – O рассчитаны параметры элементарной ячейки и координаты атомов. Установлено, что при увеличении концентрации кобальта в образцах $\text{PrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ параметры и объем элементарной ячейки сложных оксидов монотонно уменьшаются, что можно объяснить с точки зрения размерных эффектов.

При анализе рентгенограмм 32 образцов был предложен изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния системы $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-CoO-Fe}_2\text{O}_3$.

**СЕКЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
ДЛЯ Na- И K-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ
НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Антипов Е.В.

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

Li-ионные аккумуляторы, изначально разработанные для портативных переносных устройств, уже сейчас находят широкое применение в качестве стационарных накопителей энергии, в электромобилях и др. В настоящее время стремительно развиваются исследования в области Na и K-ионных аккумуляторов, которые обладают целым рядом преимуществ по сравнению с литий-ионными. Удельные энергетические характеристики металл-ионных аккумуляторов, в основном, определяются свойствами используемых электродных материалов. Для удовлетворения потребностей существующих и, особенно, новых применений, электродные материалы металл-ионных аккумуляторов нуждаются в существенном улучшении их удельных энергетических параметров, безопасности и стоимости.

Аналогично электродным материалам для литий-ионных аккумуляторов смешанные оксиды и полианионные соединения Na и K интенсивно исследуются как потенциальные катодные материалы с целью повышения удельных энергетических характеристик. В то время как слоистые оксиды демонстрируют большую удельную энергию, для полианионных материалов характерны более высокая термическая устойчивость и долговременная циклируемость, вследствие ковалентно связанных структурных каркасов. Дополнительные преимущества ожидаются от синергетического эффекта объединения различных анионов (таких как $(\text{XO}_4)^{p-}$ и F^-) в анионной подрешетке.

В докладе будет представлен обзор наших исследований новых фосфатов и фторидо-фосфатов переходных металлов в качестве перспективных электродных материалов для Na-ионных и K-ионных аккумуляторов с особым акцентом на взаимосвязи между химическим составом, условиями синтеза, кристаллической структурой и электрохимическими свойствами материалов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 17-73-30006).

ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_4$ *Абакумова Е.В., Галишева А.О., Тарасова Н.А., Анимича И.Е.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

На сегодняшний день стоит актуальная задача по созданию сложнооксидных соединений, которые имеют протонную проводимость. Сложнооксидные соединения могут быть использованы в качестве электролитов в протон-проводящих твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ). С использованием протонных электролитов можно снизить рабочие температуры до 500-700 °С и обеспечить снижение себестоимости производства ТОТЭ. С точки зрения транспортных свойств наиболее подробно описаны сложные оксиды, обладающие структурой перовскита или производной от нее. Так, ранее был обнаружен перенос ионов кислорода в соединениях на основе BaNdInO_4 , характеризующегося структурой Раддлеса-Поппера. Возможность протонного переноса в соединениях с блочно-слоевой структурой была впервые показана на примере донорно- и акцепторно-допированных соединений на основе BaLaInO_4 .

В данной работе путем изовалентного допирования получены сложные оксиды $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.1$), исследованы их структура, кислородно-ионная и протонная проводимость. Установлено, что допирование скандием In-подрешетки в BaLaInO_4 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%.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОМПОЗИТОВ $\text{SrWO}_4 - \text{SiO}_2$ *Белятова В.А., Гусева А.Ф., Пестерева Н.Н.*

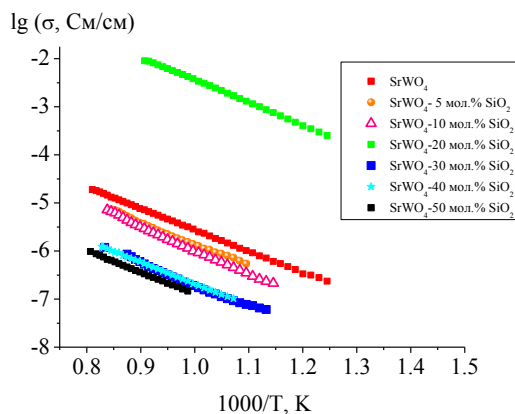
Уральский федеральный университет

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

В настоящее время поиск соединений с высокими значениями кислородной проводимости является актуальной задачей. Интерес представляют соединения со структурой шеелита, допированные высокодисперсной добавкой.

В работе исследовались композиты $(1-x)\text{SrWO}_4 - x\text{SiO}_2$, где $x = 0.05 - 0.5$ мол. доли, полученные механическим смешением на воздухе.

Политермы проводимости SrWO_4 и композитов представлены на рисунке. Для всех составов наблюдали линейную зависимость логарифма электропроводности от обратной температуры. Максимум проводимости соответствует составу, содержащему 20 мол. %; его электропроводность при температуре 900 °С на 2.5 – 2.8 порядков выше проводимости SrWO_4 . В настоящее время продолжается исследование полученного композитного эффекта.



Зависимость электропроводности композитов от обратной температуры

Авторы выражают благодарность н.с. Д.В. Короне.

Результаты исследований получены в рамках выполнения государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ, регистрационный номер проекта АААА-А20-120061990010-7, с использованием оборудования УЦКП “Современные нанотехнологии” УрФУ.

**СИНТЕЗ И СТРУКТУРА Ba^{2+}/Ti^{4+} - СОДОПИРОВАННЫХ
СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОВ НА ОСНОВЕ $BaLaInO_4$** *Бородулина Е.Н., Галишева А.О., Тарасова Н.А., Анимица И.Е.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Одним из вызовов, предъявляемых двадцать первым веком человечеству, является изменение климата и загрязнение воздуха из-за высокого потребления ископаемого топлива. В то же время, истощение основных ископаемых источников энергии на Земле ожидается в ближайшем будущем, поэтому необходим переход к использованию источников чистой энергии. Соответственно, разработка высокоэффективных альтернативных источников энергии является актуальной задачей. Одним из возможных путей достижения этой цели является развитие водородных энергетических систем. Такие системы включают различные электрохимические устройства, в том числе, протон-проводящие топливные элементы.

Протон-проводящие электролиты на основе сложных оксидов способны демонстрировать высокую протонную проводимость в диапазоне температур 300 – 700 °С благодаря высоким значениям как концентрации протонов, так и их подвижности. Как представитель нового класса протонных проводников недавно была описана фаза $BaLaInO_4$ со структурой Раддлесдена-Поппера. Было показано, что как донорное, так и акцепторное допирование катионных подрешеток значимым образом влияет на структуру и, как следствие, на транспортные свойства соединений. В настоящей работе впервые проведено одновременное акцепторное и донорное допирование подрешеток лантана и индия и изучено влияние такого допирования на структуру, в том числе, локальную.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМАТА КАЛЬЦИЯ И ОКСИДА ТИТАНА

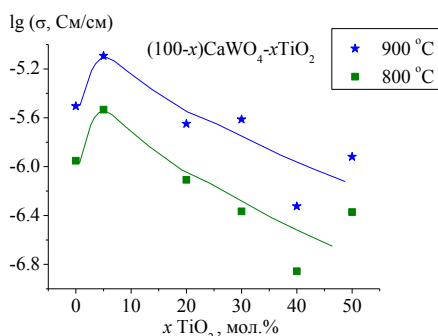
Бояришинова А.А., Гусева А.Ф., Пестерева Н.Н.

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

В настоящее время получение и применение высокотемпературных кислород-ионных проводников на основе простых и сложных оксидов остается актуальной задачей.

Одним из методов увеличения ионной проводимости твёрдых электролитов является гетерогенное допирование [1-2]. В настоящей работе представлены данные исследования композитов $(100-x)\text{CaWO}_4-x\text{TiO}_2$, ($x = 0.05-0.5$ мол.дол). Измерена температурная зависимость общей проводимости композитов, полученных твердофазным методом. Установлено, что проводимость композитов $(100-x)\text{CaWO}_4-x\text{TiO}_2$ увеличивается при небольших содержаниях добавки TiO_2 .

На рисунке представлены зависимости общей электропроводности композитов $\text{CaWO}_4\text{-TiO}_2$ от содержания TiO_2 . Концентрационные зависимости имеют вид кривой с максимумом, что характерно для систем ионный проводник – диэлектрик. Максимум проводимости соответствует составу, содержащему 5 мол.%; его электропроводность при температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$ на $0.5 - 0.8$ порядков выше проводимости CaWO_4 .



Зависимость проводимости $\text{CaWO}_4\text{-TiO}_2$ от содержания TiO_2

Авторы выражают благодарность н.с. Д.В. Короне.

Результаты исследований получены в рамках выполнения государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ, регистрационный номер проекта АААА-А20-120061990010-7, с использованием оборудования УЦКП “Современные нанотехнологии” УрФУ.

1. Нейман А.Я., Пестерева Н.Н. // Электрохимия. 2005. Т. 41, № 6. С. 680–693.
2. Нейман А.Я., Карапетян А.В., Пестерева Н.Н. // Электрохимия. 2014. Т. 50, № 1. С. 66–77.

**ПОЛУЧЕНИЕ МЕДНО-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ
НА ОСНОВЕ МЕЛАМИНОФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ПОЛИМЕРА
ДЛЯ ЭЛЕКТРО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

*Висурханова Я.А., Бейсенбекова М.Е., Ордабаева А.Т.,
Соболева Е.А., Иванова Н.М.*

Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан
100008, г. Караганда, ул. Алиханова, д. 1

Известно, что создание металл-углеродных нанокомпозитов может обеспечить необходимую дисперсность и стабильность частицам металлов-катализаторов, а взаимодействие металлической фазы с углеродной матрицей усиливает их реакционную способность и придаёт им целый комплекс новых свойств. В данной работе медно-углеродные (Cu/C) композиты получены методом термолиза меламинаформальдегидного полимера (МФП), синтезированного в присутствии соли меди, введённой *in situ* процесса поликонденсации меламина с формальдегидом. Для отверждения образующегося полимера была применена щавелевая кислота.

Рентгенофазовыми анализами (РФА) установлено, что при введении щавелевой кислоты в реакционную среду образования композита формируются кристаллические фазы оксалата меди (CuC_2O_4). Изучено влияние количества вводимой щавелевой кислоты (0,8, 2,8 и 5,5 г) на фазовый состав образующихся композитов МФП + CuC_2O_4 и медно-углеродных композитов после термолиза. Термическая обработка (ТО) полученных композитов проведена при температурах 400, 500 и 700 °С в закрытых тиглях (т.е. с ограниченным доступом воздуха) в течение 2 часов. Согласно РФ-анализам, на рентгенограммах медно-углеродных композитов, образующихся после ТО при 400 и 500 °С, присутствуют пики обоих оксидов меди (CuO , Cu_2O) и уширенный пик с максимумом при $d = 3,35 \text{ \AA}$, соответствующий углеродной фазе. Их относительные интенсивности меняются в зависимости от введённого количества щавелевой кислоты и, соответственно, увеличением содержания оксалата меди, а также от температуры ТО, с повышением которой содержание углеродной фазы снижается. В фазовых составах Cu/C-композитов после ТО при 700 °С кроме слабо выраженной углеродной фазы и обоих оксидов меди имеются кристаллиты восстановленной меди.

Полученные медно-углеродные композиты были применены в качестве катализаторов для активации катода в процессе электрогидрирования ацетофенона (АФ) как модельного соединения. В фазовых составах этих композитов после гидрирования АФ было установлено резкое снижение содержания оксида меди (II), повышение количества оксида меди (I) и появление (или возрастание) кристаллических фаз восстановленной меди, способной катализировать электрогидрирование АФ. Однако скорости электрогидрирования АФ повысились по сравнению с электрохимическим восстановлением незначительно, причём композиты с меньшим содержанием углеродной фазы оказались немного активнее.

**ГИДРАТАЦИЯ ПРОТОННЫХ ПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ $BaLaInO_4$
С ЗАМЕЩЕНИЕМ В ПОДРЕШЕТКАХ ЛАНТАНА И ИНДИЯ***Галишева А.О., Дмитриева А.А., Тарасова Н.А., Анимица И.Е.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Одной из актуальных задач современного неорганического материаловедения является поиск материалов, пригодных к использованию в эффективных, экологических и дешевых источниках энергии. Среди прочих, активный интерес ученых вызывает разработка и внедрение источников энергии на водородном топливе, например, твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Применение протон-проводящего электролита в ТОТЭ позволяет снизить рабочие температуры с 1000 °С до 500-700 °С, по сравнению с традиционным кислород-проводящим ТОТЭ, и при этом сохранить его рабочие характеристики.

Широко изученными протонными проводниками являются сложные оксиды со структурой перовскита или производной от неё. Наличие кислородных вакансий в таких структурах способствует интеркаляции молекул воды и проявлению протонного переноса. Однако такие соединения обладают существенными недостатками, ограничивающими их практическое использование. Новым классом материалов, характеризующихся протонным переносом, являются соединения с блочно-слоевой структурой Раддлсдена-Поппера. Ранее они изучались только как кислородно-ионные проводники. Однако в последние годы была показана возможность транспорта протонов в таких соединениях, в том числе в соединениях на основе $BaLaInO_4$. При этом фундаментальные закономерности протонного переноса, такие как влияние типа допирования (донорное и акцепторное) на процессы гидратации, до сих пор не установлены.

В настоящей работе были получены сложные оксиды составов $BaLa_{1-x}Ba_xInO_{4-0.5x}$ и $BaLaIn_{1-x}Ti_xO_{4+0.5x}$ и проведена их рентгенофазовая аттестация. Методом термогравиметрии изучены процессы гидратации полученных соединений. С помощью ИК-спектроскопии установлена природа протонных частиц в структуре. Обсуждено влияние типа допирования и концентрации допан-та на процессы гидратации $BaLaInO_4$.

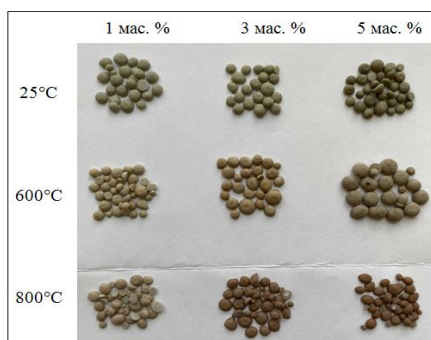
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПИГМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ГЛАУКОНИТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОКРАШЕННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ С НАБОРОМ МИКРО- И МЕЗОЭЛЕМЕНТОВ

Губанова В.Р., Перегудов Ю.С.

Воронежский государственный университет инженерных технологий
394036, г. Воронеж, пр. Революции, д. 19

На данный момент в технологии минеральных удобрений в качестве красящего вещества используются железоксидные пигменты. Такие гранулированные удобрения, как карбамид, аммиачная селитра, двойной суперфосфат, по внешнему виду трудноразличимы, так как имеют белый цвет. Термическая активация природного минерала – глауконита позволяет получить пигменты с широкой цветовой шкалой. Целью работы являлось получение пигментов на основе глауконита для цветовой маркировки минеральных удобрений и в качестве добавки необходимых микро- и мезоэлементов.

Объекты исследования: глауконит Каринского месторождения Челябинской области и отвержденный плав нитроаммофоса. Классификацию глауконита проводили с использованием набора сит. Термическая активация глауконита осуществлялась в электропечи ЭКПС-10 при температурах 400, 600, 800 и 1000 °С. Пигменты исследовали на влагонасыщение, укрывистость, маслосемоткость. Для получения гранулированных окрашенных удобрений навеску отвержденного плава нитроаммофоса нагревали до его плавления (150 °С), добавляли пигменты в количестве 1, 3, 5 мас. % и перемешивали. Полученную смесь продавливали через фильеру с диаметром отверстий 5 мм (см. рисунок).



Гранулы нитроаммофоса, окрашенные глауконитовыми пигментами

Использование полученных пигментов позволяет осуществлять цветовую маркировку удобрений и добавлять микроэлементы (Co, Cu, Zn, Mn, Fe) и мезоэлементы (Ca, Mg, S), которые входят в состав природного минерала.

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ
ОТХОДОВ ОТ ПРОИЗВОДСТВА УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА**

Жанахова А.Н., Дыскина Б.Ш.

Южно-Уральский государственный университет
454080, г. Челябинск, пр. Ленина, д. 76

При производстве углеродного волокна из полиакрилонитрильного сырья получается большое количество отходов. Складирование большого количества отходов приводит к экономическим потерям для предприятий, а их утилизация оказывает пагубное воздействие на окружающую среду. Поэтому актуальной задачей является разработка такой технологии, с помощью которой можно было бы реализовывать отходы производства в потребляемую продукцию.

Целью работы является разработка технологии по переработке измельченного углеродного волокна и создание на его основе композиционного материала.

Из представленных на сегодняшний день методов получения композиционных материалов, метод контактного формования является наиболее примитивным, но вместе с тем очень дешевым и быстрым. Для переработки отходов это наилучшее сочетание.

Также было проведено сравнение двух силиконовых компаундов для создания формы. Компаунд марки Super Mold M40 показал наиболее подходящие характеристики.

Таким образом, методом контактного формования с применением эпоксидного связующего и добавки в виде стекловолокна (вуаль) были получены опытные образцы и проведено испытание на трехточечный изгиб (см. рисунок).



Образцы для механических испытаний

Анализ результатов позволяет сделать вывод о том, что полученный материал можно использовать только в малонагруженных изделиях, либо изготавливать первичные маты для дальнейшего использования в конечной продукции. Работы по изготовлению матов уже ведутся. Также планируется провести подбор оптимального связующего.

**ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ
НА ОСНОВЕ Тi-ДОПИРОВАННОГО $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$** *Жукова З.А., Матвеев Е.С., Кочетова Н.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Сложный оксид $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ со структурой браунмиллерита проявляет кислородно-ионную и протонную проводимость, но значения проводимости невелики из-за упорядоченного расположения вакансий кислорода. Для улучшения свойств используют методы допирования: гомогенного (частичное замещения атомов в структуре сложного оксида на атомы других элементов) и гетерогенного (создания композитов). Можно использовать оба подхода одновременно. В настоящей работе в качестве основной фазы был выбран Тi-допированный индат бария $\text{Ba}_2\text{InTiO}_{5.5}$, имеющий разупорядоченную структуру кубического перовскита, а в качестве гетерогенного допанта – сложный оксид $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$; данные сложные оксиды образуют между собой эвтектическую систему. Выбор объектов исследования обусловлен интересными результатами, полученным для композитов на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и Ba_2InMO_6 [1].

Целью работы было получение и изучение электрических свойств композитов $(1-x)\text{Ba}_2\text{InTiO}_{5.5} \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ ($0.1 \leq x \leq 0.9$), полученных по твердофазной технологии методом *in situ* (то есть при синтезе компонентов в одной реакционной смеси) в интервале температур 900–1300 °С из исходной стехиометрической смеси веществ BaCO_3 , In_2O_3 , Nb_2O_5 и TiO_2 (ос.ч). Фазовый состав был изучен методом РФА (XRD-7000, Shimadzu, Япония), показано наличие двух фаз, характеризующихся кубической структурой типа перовскита, параметры которых соответствуют указанным в литературе для $\text{Ba}_2\text{InTiO}_{5.5}$ ($a=4.165 \text{ \AA}$) и $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ ($a=4.142 \text{ \AA}$).

Композиционная керамика была приготовлена при спекании 1400 °С – 12 ч. Измерение общей электропроводности проводили при температурах 950–250 °С методом импедансной спектроскопии (Z-1000P, Elins, Россия) в сухой и влажной атмосферах ($p_{\text{H}_2\text{O}}=1 \cdot 10^{-2}$ атм. – влажно; $p_{\text{H}_2\text{O}}=3 \cdot 10^{-5}$ атм. – сухо). Было показано, что при температурах ниже 700 °С электропроводность всех исследуемых композитов существенно повышается во влажной атмосфере по сравнению с сухой, что обуславливается образованием в структуре протонных дефектов и появлением вклада протонной проводимости.

С ростом x , то есть с ростом низкопроводящей гетерогенной добавки $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, величина общей проводимости образцов систематически снижается, то есть композиционного эффекта проводимости в исследуемой системе не обнаружено.

1. Kochetova N., Alyabysheva I., Animitsa I. Composite proton-conducting electrolytes in the $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InTaO}_6$ system // Journal of Power Sources. 2017. V. 306. P. 118–125.

ПРОТОННЫЙ ПЕРЕНОС В Ba^{2+}/Ti^{4+} - СОДОПИРОВАННЫХ СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТАХ НА ОСНОВЕ $BaLaInO_4$ *Иванова А.А., Галишева А.О., Тарасова Н.А., Анимица И.Е.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Интерес к изучению материалов, способных к транспорту протонов в области средних температур (300 – 700°C), обусловлен возможностью их использования в качестве материала электролита в твердооксидных топливных элементах. Большинство из известных протонных проводников обладают структурой перовскита или производной от нее. Однако, в последние годы появились работы, описывающие соединения $AA'BO_4$ с блочно-слоевой структурой Раддлесдена-Поппера как протонные проводники. Структура $BaLaInO_4$ может быть описана чередованием оксидных и перовскитных слоев. Показано, что данное соединение способно к диссоциативному поглощению паров воды из газовой фазы при гидратации в отсутствие в структуре вакансий кислорода вследствие встраивания гидроксо-групп в оксидные слои. Данный процесс сопровождается повышением координационного числа части атомов Ba/La с 9 до 12. Также было показано, что повышение значений протонной проводимости (вплоть до ~ 1.5 порядка величины) может быть достигнуто при допировании катионной подрешетки La^{3+} ионами Ba^{2+} и катионной подрешетки In^{3+} ионами Ti^{4+} , то есть, при акцепторном и донорном допировании соответственно. В настоящей работе впервые проведено Ba^{2+}/Ti^{4+} - содопирование катионных подрешеток $BaLaInO_4$ и исследована возможность протонного переноса в полученных фазах с блочно-слоевой структурой.

**ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА
ДОПИРОВАННОГО КРЕМНИЕМ ИНДАТА БАРИЯ***Канакина С.А., Христова М.О., Алябышева И.В.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Сложнооксидные материалы обеспечили прогресс современному материаловедению. В настоящее время топливные элементы, газовые датчики, приборы дозированной подачи газов и др. являются широко востребованными и используются в научной, производственной и бытовой аппаратуре. Сложнооксидные материалы, обладающие высокой ионной проводимостью, представляют значительный интерес для электрохимии, в связи с этим активно ведется поиск и разработка новых материалов с улучшенными свойствами.

Объектами данного исследования были выбраны производные от сложного оксида $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. Индат бария имеет структуру браунмиллерита с большой степенью некомплектности по кислороду, так как $1/6$ позиций атомов кислорода вакантна. Высокие значения проводимости достигаются для него выше 930°C , когда вакансии разупорядочиваются. Стабилизировать разупорядоченное состояние кислородных вакансий до низких температур можно путем гомогенного и гетерогенного допирования.

В настоящей работе были получены образцы в системе $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_{1.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_{5.1}\cdot x\text{Ba}_2\text{SiO}_4$ ($x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 1.0$). Синтез индивидуальных фаз и получение композитов осуществляли твердофазным методом *in situ* из предварительно обработанных исходных веществ BaCO_3 , In_2O_3 и SiO_2 . Смесь подвергалась ступенчатому отжигу в течение суток в температурном интервале $800\text{--}1200^\circ\text{C}$ с промежуточными перетирами в среде этилового спирта. Данными рентгенофазового анализа подтвержден их фазовый состав.

Для композиционных образцов проведен ДСК анализ на синхронном термическом анализаторе (Netzsch STA 409 PC Luxx, Германия). На кривых ДСК при охлаждении наблюдается два экзотермических пика, соответствующих температурам плавления и эвтектики системы $\text{Ba}_2\text{In}_{1.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_{5.1}\text{--}\text{Ba}_2\text{SiO}_4$. Температура эвтектики составила 1380°C . На основе полученных данных был построен фрагмент диаграммы состояния.

Для проведения электрических измерений полученный порошок прессовали в таблетки диаметром 7 мм, толщиной 1-2 мм и спекали при температуре 1300°C 24 часа. Электропроводность измеряли методом электрохимического импеданса (Z-1000P, Elins, Россия) в частотном диапазоне 50 Гц – 3 МГц в сухой ($p\text{H}_2\text{O}=3\cdot 10^{-5}$ атм) и влажной ($p\text{H}_2\text{O}=2\cdot 10^{-2}$ атм) атмосферах в интервале температур $200\text{--}900^\circ\text{C}$.

**СИНТЕЗ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА $Gd_{2-x}Nd_xZr_2O_7$ ($x=0.25, 0.50$)***Косолапова Ю.М.⁽¹⁾, Бузина А.Ф.⁽¹⁾, Анохина И.А.^(1,2), Анимица 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

В течение последних десятилетий повышенный интерес представляет разработка химически инертных тугоплавких материалов для создания различных функциональных керамик, способных работать при высоких температурах в различных агрессивных средах. В связи с этим актуален поиск материала для создания новых кислород-ионных датчиков для оксидно-галогенидных расплавов.

Сложный оксид $Gd_2Zr_2O_7$, имеющий кубическую структуру пирохлора, находит широкое применение в промышленности и ядерной энергетике благодаря сочетанию таких свойств, как высокая термическая и радиационная стойкость, низкая теплопроводность. Снизить температуру синтеза однофазных образцов и улучшить механические свойства керамики можно с помощью гомовалентного допирования. В данной работе Nd^{+3} был использован в качестве допанта.

Для получения твёрдых растворов $Gd_{2-x}Nd_xZr_2O_7$ выбран метод твердофазного синтеза с предварительной механоактивацией шихты в планетарной мельнице в среде этилового спирта. Для получения однофазных образцов порошки спекали в интервале температур от 700 до 1300 °С с шагом 200 °С.

Все полученные образцы аттестованы методом рентгенофазового анализа. Изучены электрические свойства керамики $Gd_{2-x}Nd_xZr_2O_7$ ($x=0.25, 0.50$) методом импедансной спектроскопии. Эксперимент проводили на воздухе в интервале температур 400–1000 °С.

Исследование показало, что введение неодима в подрешетку гадолиния снижает температуру синтеза на 100 °С, но увеличивает пористость керамики и на полпорядка снижает электропроводность образцов по сравнению с $Gd_2Zr_2O_7$. Проводимость твёрдых растворов при рабочей температуре датчика (≈ 650 °С) оказалась близкой и составила $4.5 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·см⁻¹ для $Gd_{1.75}Nd_{0.25}Zr_2O_7$ и $4.2 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·см⁻¹ для $Gd_{1.5}Nd_{0.5}Zr_2O_7$.

1. Shi J.L., Qu Z.X., Wang Q. Influence of temperature on the order-disorder transition in $Gd_2Zr_2O_7$ // Key Engineering Materials. 2016. V. 697. P. 386–389.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-43-660033 p_a.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДОПИРОВАННОГО $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ *Кремеш Х., Корона Д.В., Нохрин С.С., Анимица И.Е.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Среди представителей сложнооксидных фаз семейства Раддлесдена-Поппера общего состава $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ с слоистой перовскитоподобной структурой особое внимание привлекают фазы со значительным размерным несоответствием размеров катионов А- и В-подрешеток. К таким соединениям относятся индаты общего состава $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_n\text{In}_n\text{O}_{3n+1}$, в А-позициях которых находятся катионы щелочноземельных металлов и РЗЭ, а в В-позиции (то есть, в перовскитном блоке) расположены большие катионы In^{3+} .

В настоящее время достаточно подробно изучены физико-химические свойства фаз при $n=1$, то есть, первого члена ряда семейства Раддлесдена-Поппера. Однако фазы со слоистой структурой более высокого порядка, например, состава $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ($n=2$) ранее не исследовались.

В данной работе фаза $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ и твердые растворы на ее основе были синтезированы твердофазным методом в температурном интервале 800–1150 °С в несколько стадий. В качестве допантов использовали Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , Ba^{2+} . Спекание керамических образцов для измерения электропроводности проводили при 1300 °С.

Электропроводность образцов исследована методом импедансной спектроскопии. Измерения проводили при охлаждении с 900 до 350 °С в сухой и влажной атмосфере на воздухе и в азоте. Сравнение проводимостей фаз $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ($n=2$) и BaLaInO_4 ($n=1$) показало, что проводимость $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ выше по сравнению с BaLaInO_4 , что можно объяснить увеличением вклада ионного переноса по перовскитным блокам, ответственных за реализацию ионного переноса.

Установлено, что акцепторное допирование (то есть, введение Ba^{2+} в подрешетку La^{3+}) позволяет увеличить кислород-ионную проводимость. Это демонстрирует роль вакансионного разупорядочения при реализации O^{2-} - транспорта. Однако, донорное допирование (то есть, замещение In^{3+} на ионы более высоких степеней окисления) не приводит к увеличению электропроводности $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$. Это свойство отличает изучаемые фазы от BaLaInO_4 , в которых роль межузельного механизма кислород-ионного транспорта значима, и донорное допирование также позволяет увеличить ионный перенос. Проведено сравнение электрических свойств с допированными фазами на основе BaLaInO_4 .

ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВА Ni–Sn ИЗ ЦИТРАТНО-ГЛИКОЛЕВОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Кудако А.А.⁽¹⁾, Воробьева Т.Н.^(1,2)

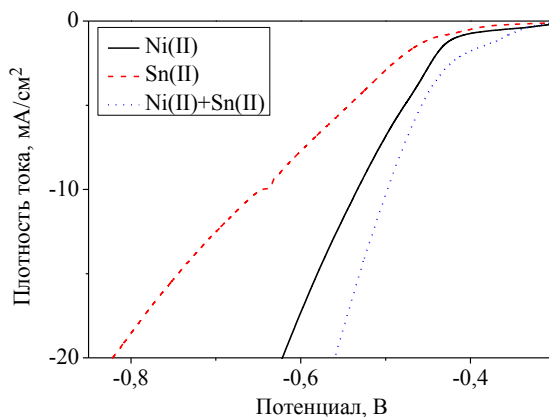
⁽¹⁾ Белорусский государственный университет
220030, г. Минск, пр. Независимости, д. 4

⁽²⁾ НИИ физико-химических проблем БГУ
220006, г. Минск, ул. Ленинградская, д. 14

Гальванические покрытия Ni–Sn, содержащие около 65 масс.% олова, нашли широкое применение, поскольку имеют высокие коррозионную устойчивость, износостойкость, способность к пайке. Их осаждают из водных электролитов, характеризующихся рядом недостатков (нестабильность по отношению к гидролизу солей металлов и окислению соединений Sn(II) растворенным кислородом, сложность регулирования соотношения металлов в осаждаемом сплаве). Перспективными для электроосаждения покрытий являются неводные растворы.

В результате поискового эксперимента нами предложен электролит, содержащий растворенные в этиленгликоле кристаллогидраты хлоридов никеля(II), олова(II) и лимонной кислоты. Из этого раствора при 85 °С в диапазоне плотностей тока 0,5–1,0 А/дм² осаждаются со скоростью 9–18 мкм/ч, выходом металлов по току 87–95 % равномерные покрытия, содержащие 57–62 масс.% олова в составе интерметаллидов NiSn, Ni₃Sn₂ и Ni₃Sn₄.

Методами вольтамперометрии и спектрофотометрии показано, что в результате образования комплексных соединений Sn(II) и Ni(II) с гидро- и дигидроцитрат-ионами создаются благоприятные условия для сближения токов катодного восстановления олова и никеля в области потенциалов, соответствующей рабочей плотности тока осаждения покрытий Ni–Sn. Образование сплава происходит с эффектом деполяризации (см. рисунок), обусловленным образованием интерметаллических соединений.



Катодные ветви поляризационных кривых отдельного и совместного восстановления Ni(II) и Sn(II) из цитратно-гликолевого электролита

ТЕРМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОТОННОГО ПРОВОДНИКА ИНДАТА БАРИЯ $Ba_2In_2O_5$, ДОПИРОВАННОГО БОРОМ*Кузинкина М.И., Матвеев Е.С., Нохрин С.С., Кочетова Н.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Сложные оксиды со структурой браунмиллерита, например, индат бария $Ba_2In_2O_5$, вызывают большой научный интерес, поскольку проявляют в сухой атмосфере кислород-ионную, а в условиях влажной атмосферы – протонную проводимость. Внедрение паров воды обеспечивается за счет большого количества структурных вакансий кислорода, однако значения проводимости индата бария невысоки из-за эффектов упорядочения дефектов. Для улучшения электротранспортных свойств сложных оксидов применяют различные типы допирования. Изовалентное допирование в В-подрешетку индата бария разноразмерных катионов является возможным методом влиять на процессы структурного упорядочения кислородных вакансий и, как следствие, на электрические свойства.

Целью нашей работы было получение, изучение термических и электрических свойств образцов на основе индата бария, где часть позиций индия были замещены на атомы бора, $Ba_2In_{2-x}B_xO_5$ ($0 < x \leq 0.2$).

Синтез образцов проводили по твердофазной технологии из $BaCO_3$, In_2O_3 , B_2O_3 в интервале температур 800–1250 °С. Однофазность была подтверждена методом рентгенофазового анализа (XRD-7000, Shimadzu, Япония); установлено, что образцы имеют ромбическую упорядоченную структуру типа браунмиллерита.

Термогравиметрические данные предварительно гидратированных образцов показали, что при нагреве происходит уменьшение массы в интервале температур 230–450 °С, связанное с удалением воды. Общее количество воды в образце составляет 0.85 моль на формульную единицу. ДСК-измерения показали снижение температуры структурного перехода «браунмиллерит – дефектный перовскит», сопровождающегося разупорядочением вакансий, в более низкотемпературную область при увеличении концентрации бора.

Керамика, полученная при температуре 1300 °С, имела относительную плотность 85%. Общая электропроводность образцов была изучена в атмосферах с различной влажностью при температурах 200–900 °С. Было подтверждено увеличение общей проводимости допированного индата бария $Ba_2In_{2-x}B_xO_5$ по сравнению с недопированным как в сухой, так и во влажной атмосферах; при этом увеличение общей проводимости во влажной атмосфере (преимущественно протонной проводимости) более значимо и составляет ~ 0.5 порядка величины.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК Al_2O_3 И CaF_2 НА ВЯЗКОСТЬ КРИОЛИТ-ГЛИНОЗЕМНЫХ РАСПЛАВОВ ПРОМЫШЛЕННОГО СОСТАВА

Лютин А.С.^(1,2), Катаев А.А.⁽²⁾, Руденко А.В.⁽²⁾, Ткачева О.Ю.^(1,2)

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

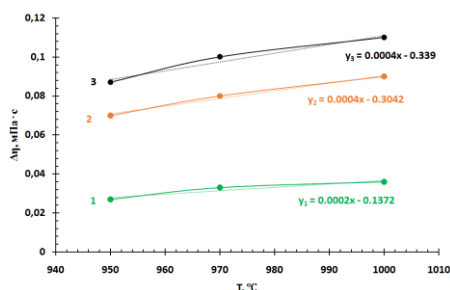
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Вязкость является важным технологическим параметром расплавленных криолит-глиноземных электролитов. Вязкость влияет на процессы массо- и теплообмена в электролизере, а также на гидродинамические процессы.

В процессе электролитического получения алюминия состав и температура промышленного электролита изменяются, что влияет на физико-химические свойства электролита. Целью данной работы является изучение влияния добавок Al_2O_3 и CaF_2 на вязкость криолит-глиноземных расплавов промышленного состава $\text{NaF-AlF}_3\text{-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ с $\text{KO} = 2,1\text{-}2,5$.

Для измерения вязкости расплавленных электролитов использовался ротационный метод (с помощью высокотемпературного реометра Anton Paar FRS 1600). Метод заключается в измерении силы, которая действует на ротор (вращающийся момент) во время его вращения с постоянной угловой скоростью (скорость вращения) в исследуемом расплаве. Исследовали расплавы натриевого криолита с $\text{KO} = 2,1, 2,3, 2,5$ с добавками Al_2O_3 до 7 мас. % и CaF_2 до 8 мас. %.

Влияние Al_2O_3 и CaF_2 на изменение вязкости расплава (η) с $\text{KO} = 2,1$ в диапазоне температур 950-1000 °С показано на рисунке. Кривая 1 отображает содержание 5 мас. % CaF_2 и 3,17 мас. % Al_2O_3 при добавлении 3,33 мас. % Al_2O_3 , кривая 2 – 3,17 мас. % Al_2O_3 при добавлении CaF_2 5 мас. %, кривая 3 – 5 мас. % CaF_2 и 3,17 мас. % Al_2O_3 при добавлении 3 мас. % CaF_2 .



Влияние Al_2O_3 (кривая 1) и CaF_2 (кривые 2 и 3) (в расчете на 1 мас. % каждого компонента) на изменение вязкости расплава при изменении температуры

Таким образом, добавки CaF_2 в электролит оказывают большее влияние на увеличение вязкости, чем добавки Al_2O_3 , при этом влияние усиливается с увеличением температуры.

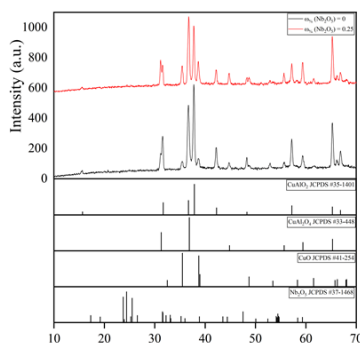
СИНТЕЗ АЛЮМИНАТА МЕДИ, ДОПИРОВАННОГО ИОНАМИ НИОБИЯ*Макогон А.Г., Белая Е.А., Черепанов М.Е.*Челябинский государственный университет
454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129

Сложный оксид состава CuAlO_2 представляет собой полупроводник р-типа. Он широко изучался в отношении фотокаталитических и люминесцентных свойств, благодаря подходящей ширине запрещенной зоны. Этот материал также перспективен как прозрачный проводящий оксид. Кроме того, предполагается, что CuAlO_2 может быть потенциальным кандидатом для термоэлектрических преобразователей из-за его химической и термической стабильности при высоких температурах. Однако величина проводимости CuAlO_2 остается недостаточной в использовании добавок или легирующих примесей.

Целью данной работы было получение алюмината меди, допированного ионами Nb^{5+} . Теоретически такое допирование CuAlO_2 должно привести к увеличению электропроводности, также возможно изменение типа проводимости.

Ранее нами была разработана методика синтеза порошкообразного CuAlO_2 с использованием нитрат-цитратной технологии. В данной работе образцы получали аналогично. После первого отжига формировалась требуемая фаза исследуемого соединения, т.е. CuAlO_2 с небольшим содержанием CuO , который удалялся промыванием в соляной кислоте. Полученный порошок перетирали, добавляя к нему 0,25 масс.% Nb_2O_5 . Полученную смесь прокаливали при температуре 1000 °С в течение 3ч. Аналогично подготовили образец без добавки.

Фазовый состав и структуру порошков исследовали методом рентгенофазового анализа (ДРОН 3М) с использованием $\text{Cu K}\alpha$ -излучения. На рентгенограммах наблюдали дифракционные максимумы, соответствующие фазам CuAlO_2 , CuAl_2O_4 , CuO . Для образца с содержанием Nb_2O_5 0,25 масс.% не наблюдаются соответствующих дифракционных максимумов (см. рисунок), но возрастает интенсивность пиков, которые соответствуют фазе CuO . Данное обстоятельство может свидетельствовать о замещении ионов меди на ионы ниобия. Вероятно, образуется твердый раствор замещения, поскольку ионный радиус Nb^{5+} (69 пм) меньше чем у Cu^+ (77 пм).



Рентгенограммы полученных образцов

**КОЭФФИЦИЕНТ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ
СПЛАВА Ag-Au- Pd ПОСЛЕ ДЕАЛЛОИНГА В РАСПЛАВЕ
ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

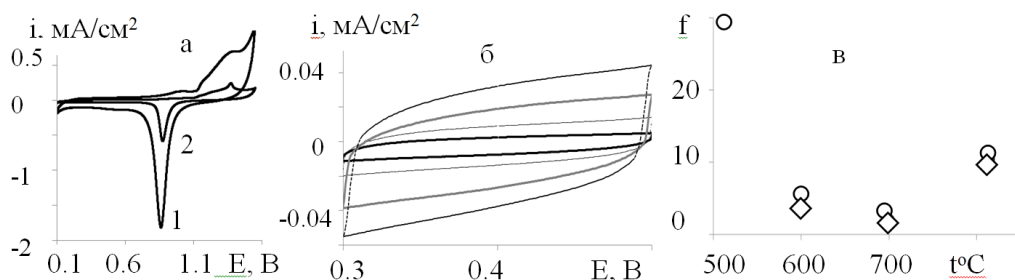
Маркелова Н.И.⁽¹⁾, Ситников Л.В.⁽²⁾, Кулик Н.П.⁽²⁾

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

⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Использование деаллоинга в расплавленных солях для получения микро- и нанопористых металлов позволяет интенсифицировать процесс, но изучено недостаточно. В настоящей работе рассчитаны коэффициенты шероховатости $f = S/S_{\text{геом}}$ поверхности образцов сплава $\text{Ag}_{0.65}\text{Au}_{0.27}\text{Pd}_{0.08}$ после деаллоинга в расплаве $\text{CsCl}_{0.455}\text{KCl}_{0.245}\text{NaCl}_{0.30} + 3$ мол% AgCl , проведенного в потенциостатическом режиме в интервале температур 510-815 °С. В результате селективного анодного растворения получены структуры с порами микронного размера, содержащие (в мол.%) 70-85 Au, 10-15 Pd, до 10 Ag.

Для определения истинной поверхности образцов снимали кривые ЦВА в 0.5 М водном растворе H_2SO_4 при скорости развертки потенциала $v = 0.1$ В/с (рисунок, а), а также при варьировании скорости сканирования потенциала в области заряжения двойного слоя (рисунок, б). Величину f рассчитывали двумя способами: по площади пика десорбции кислорода (кружки на рисунке, в) и углу наклона зависимости плотности тока от скорости развертки потенциала (ромбы на рисунке, в). Результаты хорошо согласуются между собой. Степень развитости поверхности уменьшается с повышением температуры от 510 до 700 °С, что соответствует данным микроскопии. Увеличение шероховатости при переходе к образцу, подвергавшемуся деаллоингу при 815 °С, обусловлено наличием в нем трещин.



а) Пик десорбции кислорода на тройном сплаве после деаллоинга при 600 °С (1) и на гладкой Au пластинке (2). б) Кривые ЦВА сплава после деаллоинга при 600 °С, $v = 0,02, 0,05, 0,1$ и $0,2$ В/с. в) Коэффициенты шероховатости поверхности сплава после деаллоинга при различных температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 20-03-00267а).

**КОМПОЗИТЫ В СИСТЕМЕ $Ba_2In_2O_5$ – Ba_2InNbO_6 :
ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА***Орлова К.А., Матвеев Е.С., Кочетова Н.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Индат бария $Ba_2In_2O_5$ – известный кислородно-ионный и протонный проводник со структурой типа браунмиллерита. Для структур данного типа характерно наличие упорядоченных кислородных вакансий, поэтому подвижность ионных носителей тока, и, как следствие, электропроводность невысоки; рост электропроводности наблюдается при высоких температурах, когда наблюдается разупорядочение и переход к структуре дефектного перовскита. Ранее была изучена система $Ba_2In_2O_5$ – Ba_2InNbO_6 , которая показала хорошие электрические характеристики: удалось добиться стабилизации разупорядоченной модификации индата бария, рост проводимости составлял 1-2 порядка величины.

Целью настоящей работы стало получение композитов в системе $Ba_2In_2O_5$ – Ba_2InNbO_6 методом смешения из исходных фаз с различной предысторией синтеза и, следовательно, различными морфологическими характеристиками, и изучение их электрических свойств.

Сложные оксиды $Ba_2In_2O_5$ и Ba_2InNbO_6 были синтезированы по твердофазной и растворной технологиям. Твердофазный синтез проводили из исходных $BaCO_3$, In_2O_3 , Nb_2O_5 с последующей термообработкой в интервале 800 – 1300 °С. Растворный синтез проводили методом сжигания нитрат-органических прекурсоров с использованием рабочих растворов, содержащих все необходимые компоненты, и глицина в качестве органического топлива. Дополнительную термообработку проводили при 500 °С и 1000 °С. Однофазность была подтверждена методом РФА (D8 Advance, Bruker). Композиты $(1-x) Ba_2In_2O_5 \cdot x Ba_2InNbO_6$ ($x = 0.01 – 0.20$) были получены методом механического смешения, спрессованы и спечены ниже и выше температуры эвтектики, 1300 и 1400 °С, 12 часов.

Электрические свойства керамики изучали методом электрохимического импеданса (Z-1000P, Elins, Россия) в частотном диапазоне 100 Гц – 1 МГц в интервале температур 300 – 930 °С в сухой и влажной атмосферах.

Установлено, что даже небольшая добавка Ba_2InNbO_6 (до 7 мол%) приводит к сглаживанию и смещению в низкотемпературную область скачка электропроводности, характеризующего структурный переход. Тенденция роста проводимости с увеличением x наблюдается для всех композитов, но для образцов, обработанных выше $T_{эвт}$, она более выражена, что связано с уменьшением зерен индата бария в процессе кристаллизации эвтектики. Композиционные, полученные из исходных фаз, синтезированные по твердофазной технологии, так же показали больший рост проводимости в сравнении с образцами, где вторая фаза была приготовлена растворным методом. Вероятно, зерна фаз, полученных по одной технологии, соотносятся по размерам и лучше перераспределяются, что сказывается на электрохимических характеристиках композитов.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА
НА Mn_5Si_3 -ЭЛЕКТРОДЕ В СЕРНОКИСЛОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ***Полковников И.С., Галактионов П.А., Шеин А.Б.*Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15

Водород, полученный электрохимическим способом, является одним из перспективных объектов для исследования. Особую роль в реакции электрохимического образования водорода играет состав и структура материала электрода. В качестве материалов для реакции выделения водорода (р.в.в.) исследовались металлы, сплавы, интерметаллиды и др. Изучению силицидов переходных металлов посвящено недостаточно работ, в то время как для некоторых отмечены более низкие значения перенапряжения в сравнении с исходными металлами.

В работе исследованы кинетика и механизм реакции выделения водорода (р.в.в.) на силициде марганца (Mn_5Si_3) в водных растворах 0.5 М H_2SO_4 , 0.35 М $H_2SO_4 + 0.15$ М Na_2SO_4 , 0.20 М $H_2SO_4 + 0.30$ М Na_2SO_4 и 0.05 М $H_2SO_4 + 0.45$ М Na_2SO_4 при температуре 20–25 °С методами поляризационных измерений и импедансной спектроскопии.

Катодные потенциостатические кривые Mn_5Si_3 -электрода в сернокислом электролите имеют однопиковый линейный вид в области потенциалов $E = - (0.40 - 0.80$ В) относительно стандартного водородного электрода. На кривых можно выделить два тафельских наклона (параметр b в уравнении Тафеля): на первом участке 0,17 – 0,19 при $E \approx - (0,40 - 0,64)$, на втором участке 0,15–0,17 при $E \approx - (0,64 - 0,80)$. Константа a в уравнении Тафеля 1,37–1,52 и 1,27 – 1,50 для двух участков соответственно.

Для более полного изучения механизма протекания р.в.в. на Mn_5Si_3 -электроде был использован метод импедансной спектроскопии. Спектры импеданса силицида в сернокислом электролите при $E \approx - (0,40 - 0,64)$ представляют собой емкостные полуокружности со смещенным центром; при $E > -0,64$ в области низких частот на спектрах импеданса регистрируется индуктивная петля, появление петли совпадает с изменением наклона на поляризационной кривой. Был произведен расчет дифференциальной емкости Mn_5Si_3 -электрода в сернокислом электролите. Для образца наблюдаются низкие значения дифференциальной емкости (5–6 мкФ/см²) которые слабо зависят от потенциала и концентрации электролита. В то время как по литературным данным силицид марганца (Mn_5Si_3) относится к материалам с металлической проводимостью.

Результаты поляризационных и импедансных измерений свидетельствуют о том, что высокое перенапряжение р.в.в. на силициде марганца связано с наличием на поверхности пленки диэлектрика, по-видимому, диоксида кремния (нерастворимой в серной кислоте), что затрудняет стадию переноса заряда. На основании полученных результатов силицид марганца в кислой среде можно отнести к материалам с высоким перенапряжением реакции выделения водорода.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЕРОВСКИТОВ НА ОСНОВЕ CeAlO_3 *Смелов А.О., Корона Д.В., Анимица И.Е.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Водородная энергетика – это перспективная альтернатива ископаемым видам топлива. Использование водорода, как топлива, для получения электрической энергии осуществляется в твердооксидных топливных элементах ТОТЭ. В настоящее время ведется активный поиск и разработка материалов для ТОТЭ. Перспективными электродами могут оказаться материалы с тройной проводимостью - кислород-ионной, протонной и электронной. В настоящей работе проведена разработка методов синтеза и исследованы проводимость и устойчивость материалов с тройной проводимостью на основе алюмината церия CeAlO_3 , со структурой перовскита, допированного ионами Ca^{2+} .

Для синтеза в качестве исходных веществ были взяты $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Al_2O_3 и CaCO_3 . Навески исходных веществ были перетерты в агатовой ступке, далее для последующих отжигов порошки были сформированы в таблетки. Ступенчатый отжиг в печи производился в интервале температур 900-1400 °С в атмосфере азота, дополнительно в качестве восстановителя использовался уголь. После отжигов производился рентгенофазный анализ. Установлено, что перовскитная фаза на основе CeAlO_3 начинает образовываться при 1000 °С, но также присутствовали примеси оксидов Ce_2O_3 и CeO_2 . Однофазный продукт синтезируется при 1400 °С. Для CeAlO_3 после обработки рентгенограммы получены следующие данные о структуре: пространственная группа $I4/mcm$, тетрагональная симметрия, параметры решетки $a = 5.32370 \text{ \AA}$, $b = 5.32370 \text{ \AA}$, $c = 7.58329 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Проведены термогравиметрические исследования CeAlO_3 , которые показали устойчивость фазы на воздухе до 600 °С, в атмосфере аргона до 800 °С. Электропроводность таблетированного образца CeAlO_3 измеряли методом электрохимического импеданса в зависимости от температуры в атмосфере азота и воздуха при охлаждении от 500-600 °С до комнатной температуры.

Синтез Ca^{2+} -допированного образца состава $\text{Ce}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{AlO}_{3-\delta}$ проводили по аналогичной схеме. Проведены сравнения электрических и термических свойств полученных фаз.

ДЕГРАДАЦИЯ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В КОНТАКТЕ С ИНТЕРКОННЕКТОРАМИ ДЛЯ ТОТЭ

Солодянкин А.А.⁽¹⁾, Ананьев М.В.⁽²⁾, Еремин В.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

Традиционным материалом для изготовления интерконнекторов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) являются высокохромистые жаропрочные стали, обладающие высокой коррозионной стойкостью, высокой электро- и теплопроводностью. Однако, в процессе эксплуатации при повышенных температурах хром, входящий в состав стали, образует летучие соединения, которые проникают в функциональные материалы топливной ячейки, ухудшая их характеристики. Решить эту проблему можно путем применения в качестве интерконнекторов сплавов, не содержащих хром.

В данной работе была исследована возможность применения в качестве интерконнекторов ТОТЭ трех типов сталей: высокохромистых сталей Crofer 22APU и 08X17T, а также никельсодержащего сплава 47НД. Слой защитного покрытия на различные стали наносили различными методами: dip coating (Crofer 22APU), электрофоретическим осаждением (08X17T) и электроосаждением (47НД).

Исследование процессов, протекающих на границе изучаемых сталей (без покрытия и с защитным покрытием) с двухслойным катодом $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta} + 49\% \text{ мас. Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_2 + 2\% \text{ мас. CuO} \mid 98\% \text{ мас. LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta} + 2\% \text{ мас. CuO}$ (LNF|LNO-CSO), проводили методом электрохимической импедансной спектроскопии с помощью потенциостата-гальваностата VersaSTAT 4 (AMETEK Scientific Instruments, США). Долговременные измерения (1000 ч) проводили в рабочих условиях ТОТЭ (при температуре 850 °С, в процессе измерения через систему была организована продувка воздухом).

В работе продемонстрировано, что защитное покрытие уменьшает деградацию контакта сталь – катодный материал за счет замедления скорости испарения летучих соединений из стали-интерконнектора (в первую очередь, хрома и железа) и их проникновения в объем электрода.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

**ПАРЦИАЛЬНЫЕ ПРОВОДИМОСТИ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{LaIn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-1/2x}$** *Терещенко А.Р.⁽¹⁾, Егорова А.В.^(1,2), Белова К.Г.^(1,2), Анимица 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

Важной задачей современного неорганического материаловедения является модификация структуры известных соединений и, как следствие, оптимизация их физико-химических свойств. 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. Модификация структуры задается методом катионного допирования в подрешетке индия, в качестве допанта используется цинк. Акцепторное допирование создает разупорядочение в кислородной подрешетке и может приводить к росту электропроводности.

В ходе работы был осуществлен синтез образцов состава $\text{LaIn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-1/2x}$, где $x=0-0.2$, по стандартной керамической технологии. По результатам РФА, установлено, что область гомогенности ограничена составом 7 мол%. Твердые растворы имеют ромбическую сингонию с пр. гр. *Pnma*, аналогично исходной матрице LaInO_3 . Методом сканирующей электронной микроскопии изучена морфология поверхности $\text{LaIn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{2.975}$ и $\text{LaIn}_{0.93}\text{Zn}_{0.07}\text{O}_{2.965}$ (*LIZ9307*). Образцы состоят из частиц неправильной формы микронного размера ($\sim 5\mu\text{m}$). Форма и дисперсность схожа для всех исследуемых образцов, межзеренная область чистая.

Для исследования электрических свойств образцы были спечены в форме таблеток при температуре 1250 °С. Относительная плотность таблетированных образцов, определенная методом гидростатического взвешивания, составила 94–98%. Исследования показали, что допирование цинком увеличивает проводимость относительно недопированной фазы на ~ 3 порядка величины, и также превосходит по значениям проводимости индатов лантана, замещенных щелочно-земельными металлами.

Для образца *LIZ9307* изучено влияние варьирования парциального давления кислорода на проводимость в интервале температур от 300 °С до 900 °С. На зависимостях $\sigma-f(p\text{O}_2)$ наблюдаются участки с положительным наклоном, свидетельствующие об электронном вкладе проводимости. Из полученных зависимостей были рассчитаны числа переноса. Проведена дифференциация проводимости на парциальные вклады и установлено, что образец *LIZ9307* проявляет смешанный тип проводимости, в сухой атмосфере он является кислород-ионным проводником с некоторой долей электронной проводимости *p*-типа, при влажной атмосфере и при температурах ниже 500 °С, фаза демонстрирует доминирующий ионный тип проводимости.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АТТЕСТАЦИЯ**ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$**

Токарева Е.С.⁽¹⁾, Пикалова Е.Ю.^(1,2), Пикалова Н.С.^(1,2), 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

Твердоокисдные топливные элементы (ТОТЭ) представляют собой электрохимические генераторы, эффективно преобразовывающие химическую энергию в электрическую. В настоящее время в качестве перспективных материалов для конструирования катодов для низкотемпературных ТОТЭ рассматриваются оксидные материалы со слоистой структурой, обладающие высокой термической стабильностью, устойчивостью к окислению и низкой токсичностью [1]. В ряду слоистых оксидов можно выделить кобальтиты кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (ССО); $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{9-\delta}$ ($x=0.1, 0.15, 0.2$; СССО01-02), оценке электрохимической активности которых и посвящена настоящая работа. В качестве электролита выбран перспективный протон-проводящий состав $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY_{Yb}O).

В настоящей работе синтез оксидов ССО, СССО01-02 и BCZY_{Yb}O проведен методом пиролиза органическо-солевых композиций. Изучен механизм пиролиза при синтезе ССО путем оценки возникающих при синтезе в растворах электрических зарядов. Выполнена фазовая, структурная и микроструктурная аттестация оксидов ССО, СССО01-02 и BCZY_{Yb}O, проведено изучение химической совместимости катодных материалов и материала электролита.

Из полученных оксидных материалов изготовлены электроды, с катодами из ССО, СССО01-02 на подложках из электролита BCZY_{Yb}O. Проведено изучение поляризационных характеристик электродов на основе ССО, СССО01- на подложках из электролита BCZY_{Yb}O с оксидным коллектором $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ методом импедансной спектроскопии на симметричных ячейках.

Показано, что разработанные двухслойные электроды с функциональным слоем из ССО, СССО01-02 и коллекторным слоем $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ превосходят по характеристикам известные электроды на основе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ с коллекторами на основе драгоценных металлов. Разработанные электроды могут быть рекомендованы к практическому применению в электрохимических устройствах с протонными электролитами.

1. Filonova E.A. et al. Assessment of prospective cathodes based on $(1-x)\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}-x\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ composites for protonic ceramic electrochemical cells // J. Solid State Electrochem. 2020. V. 24, № 7. P. 1509–1521.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект, №19-03-00230). Часть работы выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Состав вещества” ИВТЭ УрО РАН.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВФролова В.Н.⁽¹⁾, Бузина А.Ф.⁽¹⁾, Анохина И.А.^(1,2), Анимица 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

Важной проблемой современного материаловедения является создание термостойких материалов с высокой кислород-ионной проводимостью. Соединения со структурой пироклора – перспективные материалы для решения данной задачи. Керамические материалы на основе сложного оксида состава Gd₂Zr₂O₇, имеющего структуру пироклора, вызывают большой интерес из-за высокой термической и коррозионной устойчивости, а также низкой теплопроводности.

В данной работе для повышения эксплуатационных характеристик (плотность, электропроводность) материала, в Gd₂Zr₂O₇ вводилась дисперсная добавка MgO.

Gd₂Zr₂O₇ со структурой пироклора получен методом твердофазного синтеза при температуре 1500 °С. Композиты приготовлены смешением Gd₂Zr₂O₇ с гидроксидом магния, полученным методом осаждения. Навеску MgCO₃ растворяли в азотной кислоте, установив рН=2-3, затем добавляли водный раствор аммиака. Полученный осадок упаривали и смешивали с Gd₂Zr₂O₇. Соотношение Gd₂Zr₂O₇ и MgO составляло 95:5 и 90:10 мас.%. Данную смесь перетирали в шаровой мельнице со скоростью вращения 700 об/мин в течение 2 ч. Порошки сушили и формовали в виде таблеток. Отжиг керамики осуществлялся при 1500 °С в течение 12 ч.

Методами РФА и СЭМ было показано, что образцы двухфазны и состоят из плотно спечённых зерен Gd₂Zr₂O₇ и MgO. Плотность полученных композитов была выше, чем плотность Gd₂Zr₂O₇, следовательно, добавка MgO повышает спекаемость керамики, что согласуется с данными работы [1]. Электрические свойства измерялись методом импедансной спектроскопии на воздухе при охлаждении с 1000 до 400 °С. Электропроводность полученных композитов выше, чем Gd₂Zr₂O₇. Наиболее высокой проводимостью обладал образец состава 0.95Gd₂Zr₂O₇·0.05MgO, проводимость которого на 0.5 порядка величины больше.

1. Duan J. et al. Effect of MgO doping on densification and grain growth behavior of Gd₂Zr₂O₇ ceramics by microwave sintering process // Applied Physics A. 2019. V. 125, №. 8. P. 1–7.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-43-660033 р_а.

**НОВЫЙ СЛОЖНЫЙ ОКСИД $BaLaIn_{0.5}Y_{0.5}O_4$
СО СТРУКТУРОЙ РАДДЛЕСДЕНА-ПОППЕРА:
СИНТЕЗ, ГИДРАТАЦИЯ, ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ**

Черемисина П.В., Галишева А.О., 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.

На сегодняшний день, большинство известных протонных проводников – это сложные оксиды со структурой перовскита ABO_3 или производной от нее. Возможность возникновения протонных дефектов в этих соединениях обусловлена наличием в их структуре вакансий кислорода, которые могут быть заданы введением акцепторного допанта.

Соединения с блочно-слоевой структурой, в том числе, со структурой Раддлесдена-Поппера, являются перспективными с точки зрения возможности реализации в них протонной проводимости. Наличие в структуре таких соединений солевых блоков, разделяющих октаэдры перовскитных слоев, предполагает возможность поглощения из газовой фазы больших количеств воды при гидратации.

До недавнего времени, в аспекте ионного переноса соединения со структурой Раддлесдена-Поппера с изучались только как кислородно-ионные проводники. Однако, в течение последних лет была показана возможность протонного переноса в таких соединениях, в том числе, в составах на основе $BaLaInO_4$. Было установлено, что при температурах ниже 500 °С в атмосфере с повышенным содержанием паров воды фазы на основе $BaLaInO_4$ демонстрируют практически 100% протонный перенос, а допирование катионных подрешеток La и In приводит к росту значений электропроводности на ~ 1.5 порядка величины. Однако фундаментальные закономерности переноса протонов, в том числе, влияние природы допанта на количество поглощаемой воды и состояние кислородо-водородных групп для этих систем на настоящий момент еще не установлены.

В настоящей работе получен новый сложный оксид $BaLaIn_{0.5}Y_{0.5}O_4$, изучена его структура, процессы гидратации и транспортные свойства.

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА ИНДИЯ (III) В УСЛОВИЯХ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ*Шаманаева Д.С., Туленин С.С.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Тонкие пленки сульфида индия (III) вызывают большой интерес в связи с их широким применением в фотовольтаике, в качестве материала оптических датчиков и солнечных элементов. Они могут быть получены разными методами. Например, широко используют фотохимический метод осаждения, распыление с последующим пиролизом, химическое осаждение из газовой фазы, термическое испарение и химическое осаждение из растворов.

Метод гидрохимического осаждения тонких пленок имеет ряд преимуществ, к которым можно отнести простоту технологии, возможность получения слоев на подложках из различных материалов, в том числе сложной конфигурации, низкотемпературный режим процесса осаждения [1].

Ранее под воздействием ультразвуковых колебаний были получены тонкие пленки сульфида свинца PbS. Результаты исследований показали, что с увеличением мощности и интенсивности колебаний толщина пленок уменьшается, а их однородность увеличивается. Также наблюдается уменьшение среднего размера кристаллитов и изменение фотоэлектрических характеристик [2].

В связи с этим целью данной работы является получение и исследование тонких пленок сульфида индия (III), полученных методом гидрохимического осаждения в условиях ультразвуковой обработки.

Основываясь на результатах исследований тонких пленок PbS, можно предположить, что для In_2S_3 также будет уменьшаться средний размер кристаллитов, что приведет к уменьшению толщины пленок и увеличению однородности, а также окажет определенное влияние на их фотофизические свойства.

Синтез In_2S_3 проводили в стандартных условиях и при наличии ультразвуковой обработки, чтобы выявить изменения структуры, состава и свойств тонких пленок сульфида индия (III). Реакционная смесь содержала хлорид индия (InCl_3), тиоацетамид (CH_3CSNH_2), винную кислоту ($\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_6$) и гидроксилламин ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$). Осаждение проводили при температуре 60°C и $\text{pH} = 1.2$.

1. Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Туленин С.С., Форостяная Н.А. Гидрохимическое осаждение тонких пленок халькогенидов металлов: практикум / М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2017 – 284 с.

2. Поздин А.В., Туленин С.С. Гидрохимическое осаждение тонких пленок PbS под воздействием ультразвуковых колебаний // Материалы VII Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (г. Москва, 07-10 ноября 2017 г.). Москва: ФГБУ ИМЕТ РАН, 2017. С. 471–472.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОМПОЗИТОВ $(1-\chi)\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3 - \chi\text{WO}_3$

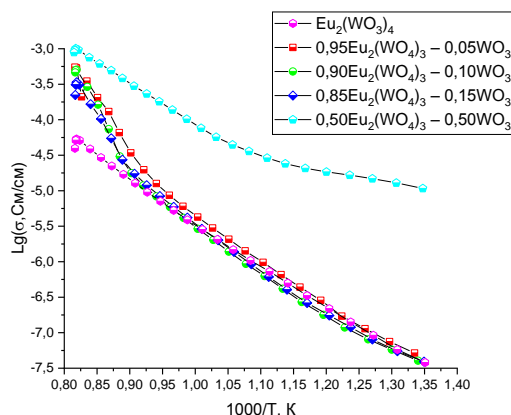
Шульга О.С., Гусева А.Ф., Пестерева Н.Н.

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

В нынешних условиях растущего дефицита природных источников энергии остается актуальной задача получения и исследования высокотемпературных кислород-ионных проводников на основе простых и сложных оксидов.

В работе исследована электропроводность композитов $(1-\chi)\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3 - \chi\text{WO}_3$ в зависимости от мольного содержания оксида вольфрама, температуры и давления кислорода в газовой фазе. Для получения композитов использовали WO_3 (осч 11-20) и $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$, синтезированный по стандартной керамической технологии, однофазность которого была подтверждена методом РФА.

Полимеры проводимости $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ и композитов на его основе представлены на рисунке. Установлено, что добавление небольшого количества (до мол. 15%) электронного проводника WO_3 к вольфрамату европия приводит к существенному увеличению ионной проводимости в области высоких температур (выше 800 °С). При температуре ниже 800 °С электропроводность композитов близка к проводимости чистого вольфрамата европия. При добавлении 50 мол. % WO_3 электропроводность композитов резко возрастает за счет электронной составляющей, приближаясь к проводимости WO_3 .



Зависимость электропроводности композитов от обратной температуры

Авторы выражают благодарность н.с. Д.В. Короне.

Результаты исследований получены в рамках выполнения государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ, регистрационный номер проекта АААА-А20-120061990010-7, с использованием оборудования УЦКП “Современные нанотехнологии” УрФУ.

**ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ
НА ОСНОВЕ $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_{9\pm\delta}$ (M = Ni, Ga, Bi)***Юрченко М.В.^(1,2), Сунцов 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

Сложные оксиды с общей формулой $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9\pm\delta}$ обладают слоистой кристаллической структурой типа мисфита и являются перспективными материалами для активных компонентов высокотемпературных электрохимических устройств благодаря умеренным значениям коэффициента термического расширения. Однако на фоне высокой фазовой стабильности при температурах выше 500 °С данное соединение характеризуется низкими параметрами электронного транспорта, что ограничивает его использование в реальных устройствах. Традиционным и эффективным способом воздействия на функциональные свойства оксидных материалов является избирательная модификация химического состава, которую можно реализовать как путем легирования одной из катионных подрешеток исходной матрицы, так и созданием композитных структур с добавлением дополнительного химически совместимого компонента. Частичное замещение кобальтовой подрешетки выбрано в качестве основной стратегии улучшения свойств $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9\pm\delta}$ в настоящей работе. Таким образом, основными объектами исследования являются твердые растворы $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_{9\pm\delta}$, где в качестве допантов М используются ионы галлия, никеля и висмута.

Синтез оксидов проводили глицерин-нитратным методом. В качестве исходных реактивов использовались сухой CaCO_3 и металлический Co , а также оксиды NiO , Ga_2O_3 и Bi_2O_3 . Рассчитанные навески растворяли в 4.5 М азотной кислоте, после чего добавляли в раствор нитратов глицерин. Полученную смесь выпаривали до образования вязкого геля, который при дальнейшем нагревании медленно сгорал с образованием черного ультрадисперсного порошка. Далее полученный материал, прессовали в диски и прокаливали при температуре 850 °С.

Параметры элементарной ячейки были рассчитаны на основе данных порошковой рентгеновской дифракции, с помощью метода Ритвельда. Наилучшего описания экспериментальных спектров удалось достичь при построении модели моноклинной структуры с пространственной группой $C2/m$. Из полученных параметров были рассчитаны объемы элементарной ячейки и определено влияние природы замещающего иона. Проведено исследование зависимости кислородной нестехиометрии и электротранспортных свойств полученных оксидов от температуры, а также определены их коэффициенты термического расширения. Среди исследуемых соединений определены катионные композиции с наилучшим сочетанием структурных характеристик и электрофизических свойств.

СИНТЕЗ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КИСЛОРОД-ДЕФИЦИТНОГО ПЕРОВСКИТОПОДОБНОГО СОЕДИНЕНИЯ $\text{Ba}_4\text{Er}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ *Андреев Р.Д., Веринкина Е.М., Нохрин С.С., Анимица И.Е.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Достаточно важной материаловедческой задачей является поиск соединений, способных проявлять высокие значения протонной проводимости. Протонные проводники широко применяются в качестве компонентов топливных элементов, газовых сенсоров, водородных насосов и других электрохимических устройств. Возможность проявления сложными оксидами протонной проводимости обусловлена процессом диссоциативного поглощения молекул воды из газовой фазы, что в свою очередь обуславливается наличием вакантных позиций в кислородной подрешётке сложных оксидов. В настоящее время при поиске соединений, потенциально способных проявлять протонную проводимость, интерес вызывают фазы со структурным разупорядочением кислородной подрешётки, в частности, соединения с общей формулой $\text{A}_4\text{B}_4\text{O}_{11}$. Особенностью соединений со структурным разупорядочением кислородной подрешётки является то, что кислородный дефицит в них обусловлен отсутствием части атомов кислорода в кристаллической решётке. Интерес к фазам состава $\text{A}_4\text{B}_4\text{O}_{11}$ обусловлен тем, что в них реализуется наиболее оптимальное соотношение между возможным количеством поглощаемой воды и величинами подвижностей носителей заряда.

Целью настоящей работы является физико-химическое исследование двойного перовскита состава $\text{Ba}_4\text{Er}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$. Возможность проявления протонной проводимости, а также высокие значения подвижностей протонов позволяют рассматривать данное соединение в качестве материала для протонообменных мембран в топливных элементах.

Образец был получен методом сжигания нитрат-органических прекурсоров. Методом рентгенофазового анализа была проведена рентгенофазовая аттестация образца. Было установлено, что соединение имеет структуру двойного кубического перовскита и описывается пространственной группой *Fm-3m*.

Методом термогравиметрического анализа впервые была исследована способность соединения к гидратации. Было установлено, что исследуемый образец способен к диссоциативному поглощению воды в атмосфере с высокими значениями парциальных давлений паров воды.

Методом импедансной спектроскопии впервые были исследованы транспортные свойства соединения в широком диапазоне температур при различных значениях парциальных давлений кислорода и паров воды. Было установлено, что исследуемый образец способен проявлять протонную проводимость в атмосферах с высоким содержанием паров воды.

**ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПРОДУКТОВ КОРРОЗИИ
ЖЕЛЕЗОЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ И ФИЗИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ**

Батманова Т.В., Бирюков А.И., Колесников А.В., Захарьевич Д.А.

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

Одной из актуальных научных задач на данный момент является изучение процессов фазообразования на поверхности покрытий при протекании коррозионных процессов. Образующиеся продукты коррозии оказывают влияние на физико-химические свойства поверхности и дальнейшую коррозионную стойкость.

Распространенным способом антикоррозионной защиты металлов является нанесение диффузионных цинковых покрытий, представляющих собой интерметаллиды железа и цинка. В литературе мало внимания уделяется изучению механизма образования продуктов коррозии, а также их влиянию на коррозионное поведение железозинковых покрытий. В настоящей работе исследована эволюция продуктов коррозии диффузионных цинковых покрытий, представленных δ -фазой, в нейтральной хлоридсодержащей среде.

Для изучения процесса образования продуктов коррозии применялись электрохимические (потенциодинамический метод, импедансная спектроскопия) и физические (ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ) методы исследования. Стационарные потенциалы и поляризационные кривые снимали в водном растворе NaCl с концентрацией 3 масс. %, в условиях естественной аэрации. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный, вспомогательным – графитовый электрод. Спектры импеданса получали в том же растворе, в диапазоне частот от 2 МГц до 0,001 Гц. Амплитуда переменного сигнала составила 100 мВ.

Стационарный потенциал покрытий по мере увеличения времени выдержки сдвигался в более положительную область, что свидетельствует о росте пленки продуктов коррозии. Плотность тока коррозии увеличивалась до 3 суток выдержки, далее наблюдался резкий спад. Спектры импеданса диффузионных цинковых покрытий по мере увеличения времени выдержки сдвигались в область более низких частот; через трое суток выдержки изменялась форма годографа импеданса. Анализ зависимостей и эквивалентных схем показал изменение кинетического режима протекания процесса на диффузионный.

Образовавшиеся продукты коррозии были исследованы методом ИК-спектроскопии. Согласно данным спектров, на поверхности образуются оксид и гидроксид цинка, которые в дальнейшем превращаются в гидроцинкит и симонколлит. Эти данные согласуются с результатами электрохимических исследований.

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КОМПОЗИТОВ $0.9\text{Gd}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7 \cdot 0.1\text{MgO}$**

Бузина А.Ф.⁽¹⁾, Косолапова Ю.М.⁽¹⁾, Анохина И.А.^(1,2), Анимица 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

Развитие новых пирохимических технологий по переработке отработанного ядерного топлива стимулирует поиск новых материалов, которые будут устойчивы в агрессивных средах, содержащих соли лития. Важным этапом для перехода от захоронения к переработке ядерных отходов является создание кислородных датчиков, работающих в оксидно-галогенидном расплаве.

К перспективным материалам, устойчивым в коррозионно-агрессивных средах, можно отнести $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора, который уже зарекомендовал себя как материал, обладающий устойчивостью к радиоактивному излучению и высоким температурам. Для улучшения функциональных свойств керамики обычно используют различные методы допирования, например, гомогенное и гетерогенное допирование. Для метода гомогенного допирования обычно используют изо- или гетеровалентное допирование.

В данной работе в качестве изовалентного допанта вводились ионы Nd^{+3} , а в качестве гетерогенной добавки был выбран MgO .

Композиты были приготовлены на основе твёрдых растворов со структурой пирохлора $\text{Gd}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($x=0.25, 0.50$), синтезированных твердофазным методом. Для получения MgO был взят $\text{Mg}(\text{OH})_2$, осажденный аммиаком из раствора $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, который в свою очередь был приготовлен из MgCO_3 . Суспензию из свежесажженного $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Gd}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ перетирали в планетарной мельнице. Далее готовые композиты сушили и прессовали в виде таблеток, которые спекались при 1500°C в течение 12 часов.

Полученные композиты аттестовывались методом рентгенофазового анализа. В результате исследований было установлено, что все образцы содержат две фазы ($\text{Gd}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ и MgO). Электрические свойства были исследованы методом импедансной спектроскопии. Электропроводность композитов оказалась на пол порядка ниже, чем у $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, что может быть объяснено их большей пористостью. Проводимость образца $0.90\text{Gd}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Zr}_2\text{O}_7 \cdot 0.10\text{MgO}$ при температуре, соответствующей эксплуатации в расплаве ($\approx 650^\circ\text{C}$), оказалась выше, чем для образца с долей допирования неодимом 0.25. Были получены следующие значения электропроводности при 650°C : $6.8 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ($0.90\text{Gd}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Zr}_2\text{O}_7 \cdot 0.10\text{MgO}$) и $4.5 \cdot 10^{-4}$ ($0.90\text{Gd}_{1.75}\text{Nd}_{0.25}\text{Zr}_2\text{O}_7 \cdot 0.10\text{MgO}$).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-43-660033 р_а.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНИЯ ИЗ РАСПЛАВА $KCl-K_2SiF_6$

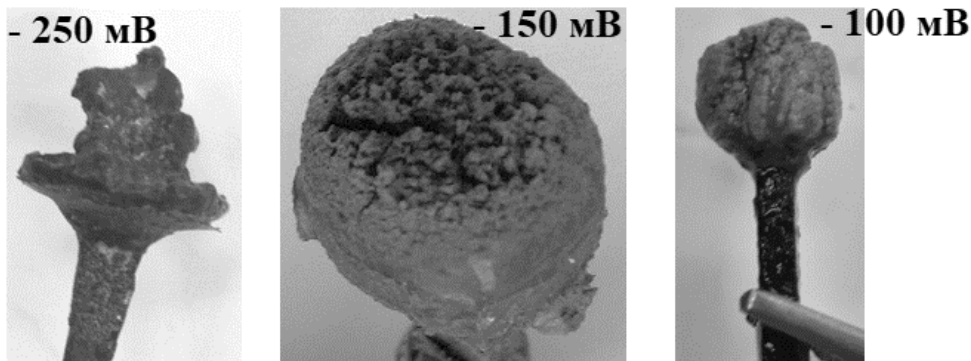
Гевел Т.А., Жук С.И., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П.

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

Целью исследования является установление возможности получения кремниевых материалов из расплава $KCl-K_2SiF_6$ (95-5 мас.%).

Эксперименты проводили в герметичной кварцевой ячейке в атмосфере высокочистого аргона. Эксперименты по осаждению кремния проводили при помощи источника тока RIGOL DP832. Катодом служила стеклоуглеродная пластинка. Осаждение проводили при потенциалах 0,1, 0,15, 0,25 В относительно кремниевого квазиэлектрода сравнения в течение 12 часов. Результаты электролизных испытаний представлены на рисунке. Выбор параметров осаждения производили на базе ранее проведенных вольтамперных измерений [1].

В результате электролизных испытаний были получены осадки кремния, представленные субмикронными волокнами кремния размером до 500 нм и диаметром в 30 нм. Отмывку осуществляли в бидистилляте в условиях ультразвукового перемешивания.



Фотографии осадков кремния

1. Гевел Т.А., Суздальцев А.В., Жук С.И., Зайков Ю.П., Устинова Ю.П. Электровыделение кремния из расплава $KCl-K_2SiF_6$ // Расплавы. 2021. Т. 2. С. 187–198.

Работа выполнена в рамках соглашения №075-03-2020-582/1 от 18.02.2020 (номер темы 0836-2020-0037).

**МОСVD ФОРМИРОВАНИЕ Pt,Ir ПОКРЫТИЙ
ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ***Доровских С.И., Викулова Е.С., Морозова Н.Б.*

Институт неорганической химии СО РАН

630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3

Благородные металлы (Pt, Ir) обладают высокой инертностью к живым клеткам, что, в сочетании с их высокой коррозионной стойкостью, рентгеноконтрастностью, проводимостью, обуславливает их широкое применение в медицинских приложениях в качестве материалов (кардио и нейроэлектроды, катеторы, стенты). Биметаллические Pt-Ir сплавы демонстрируют улучшенные физико-химические характеристики, по сравнению с монометаллическими материалами, за счет взаимного влияния компонентов (эффект синергизма).

Поскольку переход от монометаллических слоев к биметаллическим пленкам сопряжен с изменением не только состава, но и структуры образцов, актуальным является разработка методик получения, позволяющих эффективно контролировать данные характеристики формируемых пленочных материалов. Для получения биметаллических пленок используется ограниченное количество методов: электролитическое осаждение, магнетронное напыления и методы химического осаждения из газовой фазы (МОСVD). Среди перечисленных методов МОСVD представляется одним из наиболее перспективных ввиду возможности осаждения материалов на изделия сложной формы при низких температурах.

В настоящей работе разработан МОСVD процесс осаждения $Pt_xIr_{(1-x)}$ слоев в широком интервале составов с использованием комбинации $Pt(acac)_2$ и $Ir(cod)(acac)$ прекурсоров в окислительной атмосфере в широком интервале составов. Методом РФА показано, что полученные пленки состоят из тв. растворов металлов без примесей металлических и оксидных фаз, а размер кристаллитов в образцах уменьшается в 2 раза с ростом доли иридия в $Pt_xIr_{(1-x)}$ пленках вплоть до $x < 0.2$. Формируемые на Si(100) подложках $Pt_xIr_{(1-x)}$ покрытия характеризуются столбчатой структурой, образованной на начальных этапах монокристаллическими блоками с габитусом $\langle 100 \rangle$. По мере роста пленки между столбами наблюдается появление мелких симметричных блоков, подобных, растущих под углом 33.6° к крупным блокам и имеющим габитус $\langle 112 \rangle$. Данная структура незначительно изменяется вплоть до $x=0.5$. ЦВА профили образцов представляют собой суперпозицию ЦВА пиков Pt (выделение водорода -200-0 мВ, выделение кислорода 450-550 мВ) и активированного оксида иридия AIROF (окисление иридия 550-650 мВ). Иридийобогащенные $Pt_xIr_{(1-x)}$ слои с $x=0.3$ обладают максимальными величинами емкости (12.8 мкФ/см^2).

Работа выполнена при поддержке совета по грантам Президента РФ в рамках стипендии.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ $Mn_5Si_{3-2,85}Ge_{2,85}$
ПОСЛЕ ЦИКЛИЧЕСКОЙ АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ
В 0,5М РАСТВОРЕ Na_2SO_4**

Мясников Д.А., Ракитянская И.Л.

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

Процесс селективной коррозии сплавов – это давно известное явление, до сих пор привлекающее к себе внимание со стороны коррозионистов и электрохимиков. Негативные аспекты данного процесса очевидны – быстрое коррозионное разрушение конструкций, ухудшение защитных и функциональных свойств многокомпонентных материалов. С другой стороны, селективное растворение подобных систем сопровождается фазовыми превращениями электроположительных компонентов сплавов, интерметаллических и металлоподобных соединений. Происходящее развитие поверхности зачастую происходит с образованием регулярных микро- и наноструктур. Образующиеся в ходе селективного растворения продукты окисления могут найти применение в электрохимической энергетике и катализе.

В ходе работы была исследована поверхность силицидо-германида марганца состава $Mn_5Si_{3-2,85}Ge_{2,85}$ после циклической поляризации в растворе 0,5М сульфата натрия. Эксперимент проводился на потенциостате-гальваностате Metthom Autolab PGSTAT302N с термостатированием при 25 °С в условиях естественной аэрации. После эксперимента электрод извлекался из раствора и высушивался на воздухе без промывки. Микроскопические измерения проводились на электронном микроскопе Hitachi S-3400N с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа BRUKER. Дифракционный анализ продуктов коррозии проводился на дифрактометре Bruker D8 Advance.

По виду ЦВА-кривой было установлено, что процесс анодного окисления носит необратимый характер и на поверхности электрода образуется слой оксидов, блокирующий поверхность. Полученный оксидный слой обладает высокой степенью дефектности. На микрофотографиях поверхности при различных увеличениях заметны крупные кластеры, состоящие из частиц порядка микрометра. При увеличении до 2000 раз можно заметить, что они закручиваются в напоминающие трубки структуры.

Карта распределения компонентов показывает, что большая часть поверхности образца состоит из кислородсодержащих соединений германия. Микрорентгеноспектральным анализом установлено, что процент атомов германия в слое – 38,3%, кислорода – 43,35%, кремния – 2,18%, марганца – 3,85%. Атомное содержание серы и натрия составило 12,34%. Дифракционный анализ продуктов коррозии не показал в них наличие структур дальнего порядка, что говорит об аморфности оксидного слоя. Наиболее вероятный основной продукт окисления – гидратированная форма GeO_x .

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ Mg-ЗАМЕЩЕННОГО $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{2.95}$ *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

Изучение протонных электролитов на основе перовскита LaInO_3 является перспективной задачей в области химии твердого тела, поскольку материалы на основе LaInO_3 могут быть использованы в качестве электролитов для ТОТЭ. Данная работа посвящена изучению электропроводности твердых растворов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{2.95-0.5x}$, где ($x = 0.0 - 0.3$).

В качестве допанта в А-подрешётку нами был выбран Sr^{2+} , так как размер иона Sr^{2+} (1.44 Å) близок к иону La^{3+} (1.36 Å), поэтому такое допирование вызывает наименьшие искажения решётки по сравнению с другими щелочноземельными ионами. В качестве допанта В-подрешётки нами был выбран ион Mg^{2+} (0.72 Å), так как его размеры близки к размеру иона In^{3+} (0.80 Å).

Твердофазный синтез образцов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{2.95-0.5x}$ был проведён из предварительно прокаленных оксидов соответствующих металлов. Прокаливание проводили для удаления излишней влаги. Синтез проводили на воздухе при ступенчатом повышении температуры в температурном интервале 700 – 1300 °С. После каждого шага синтеза образцы тщательно перетирали в среде этилового спирта в агатовой ступке.

Кристаллическая решетка перовскитов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{2.95-0.5x}$ описывается ромбической симметрией с пр.гр. *Rnma*. Размер иона Mg^{2+} меньше иона In^{3+} , поэтому содопирование ионами Mg^{2+} вызывает уменьшение объема решётки.

Методом электрохимического импеданса получены температурные зависимости общей электропроводности в интервале температур 300 – 1000 °С в сухой ($p\text{H}_2\text{O} = 10^{-5}$ атм) и влажной ($p\text{H}_2\text{O} = 10^{-2}$ атм) атмосферах.

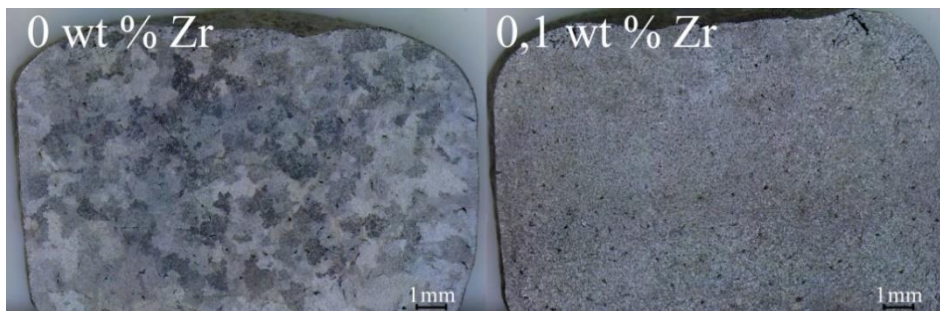
Электропроводность всех исследованных образцов значимо выше, чем у исходной матрицы LaInO_3 за счет появления вакансий кислорода в результате введения акцепторных добавок (магния и стронция). Содопированные магнием образцы имеют более высокие проводимости, относительно стронций-замещенного индата лантана.

Проводимость всех исследованных образцов повышается во влажной атмосфере, вероятно за счет появления дополнительного вклада проводимости - протонного переноса.

МОДИФИЦИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ЛИГАТУРЫ Al-Zr*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 алюмо-циркониевые сплавы, поскольку содержание циркония в алюминии в пределах 0,2 мас. % существенно измельчает зерно, повышает прочность и термоустойчивость свойств при нагреве до 300 °С. Легирование алюминия тугоплавкими металлами осуществляют путём растворения в чистом алюминии соответствующих лигатур, состав и структура которых может существенно влиять на свойства производимых сплавов.

Для изучения модифицирующей способности добавок циркония, были получены слитки сплавов АК6 с добавками циркония 0,1; 0,3; 0,5 мас. % при стандартной скорости охлаждения в графитовой изложнице при комнатной температуре. При изучении макроструктуры полученных сплавов было установлено, что добавка циркония уже в количестве 0,1 мас. % существенно измельчает зерно (см. рисунок), что согласуется с известными представлениями о влиянии циркония на макроструктуру алюминиевых сплавов.



Макроструктура сплавов без добавок циркония и с содержанием Zr 0,1 мас. %

При изучении свойств полученных сплавов было установлено, что микротвердость образцов меняется незначительно при увеличении содержания циркония, что предположительно связано с более выраженным влиянием прочих легирующих компонентов сплава.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90144.

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ Al-ДОПИРОВАННОГО ИНДАТА БАРИЯ

Христова М.О., Алябышева И.В.

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

На сегодняшний день одним из приоритетных направлений научных исследований является создание и совершенствование новых материалов для топливных элементов, одним из основных функциональных элементов которых являются твердые электролиты с высокими значениями кислородно-ионной и протонной проводимости. Перспективным способом получения материалов с улучшенными свойствами может послужить гетерогенное допирование, т.е. создание композитов. В частности, таким образом можно существенно увеличить ионную проводимость материала с возможностью варьирования других физико-химических свойств.

Ранее были получены композиты в системе $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$. Подтвержден их фазовый состав, исследована микроструктура и показано, что добавка в 30% фазы $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ способствует росту проводимости композитов на ~ 1 порядок величины. Для объяснения природы этого явления в настоящей работе были проведены дополнительные исследования зависимости проводимости образцов от парциального давления кислорода в газовой фазе.

Целью работы стало установление парциальных вкладов ионной и электронной проводимости в системе $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ ($x=0.00, 0.12, 1.00$) при изменении параметров внешней среды: $p\text{O}_2$, $p\text{H}_2\text{O}$, T в интервале 800-400 °С.

Установлено, что в сухой атмосфере изученные образцы характеризуются смешанной кислородно-ионной и дырочной электропроводностью. Для твердого раствора $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ и фазы $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ вклад ионной проводимости при 500 °С составляет $\sim 20\%$; во влажной атмосфере этот вклад возрастает до 78% и 57%, соответственно. Для композита с $x=0.12$ показано, что даже в сухой атмосфере наблюдается рост расчетных ионных чисел переноса при температурах ниже 600 °С, что вероятнее всего обусловлено вкладом протонной проводимости. В сухой атмосфере при 500 °С вклад ионной проводимости в композите составляет 37%, а во влажной – 83%.

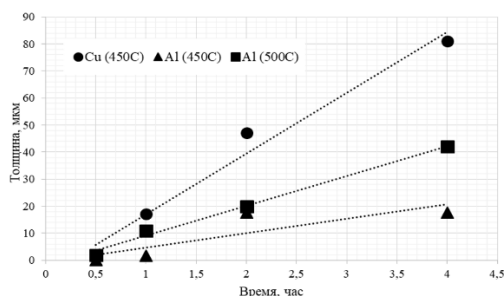
Для подтверждения наличия протонного вклада были проведены дополнительные исследования электропроводности образцов методом ЭДС – определение чисел переноса ионов в градиенте $p\text{O}_2$ и $p\text{H}_2\text{O}$.

ДИФФУЗИОННОЕ ЦИНКОВАНИЕ МЕДИ И АЛЮМИНИЯ*Вяткина М.В., Рагузина Д.В., Амелина Н.С., Бирюков А.И.*Челябинский государственный университет
454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129

Диффузионное цинкование (ДЦ) – один из наиболее перспективных способов нанесения цинковых покрытий. Способ заключается в нагреве изделий в специальном образом подготовленных порошках цинка. Образующиеся покрытия обладают хорошим сцеплением с подложкой, высокой износо- и коррозионной стойкостью, они могут быть использованы как подслои для нанесения лакокрасочных покрытий. Основное внимание в научно-технической литературе уделяется ДЦ железа и сталей.

В работе исследовали диффузионное цинкование распространенных конструкционных металлов – меди (М0) и алюминия (А0), а также алюминиевых сплавов марок АД и АМг. Поверхность образцов зачищали наждачной бумагой (Р2500), взвешивали, а затем нагревали в порошках цинка с наноструктурированной поверхностью частиц [1]. По окончании выдержки, образцы взвешивали, и, по разнице масс, определяли толщину покрытий. В работе проводился также рентгенофазовый анализ поверхности.

На рисунке представлены кинетические кривые диффузионного цинкования. Видно, что с повышением времени цинкования, при постоянной температуре, толщина цинкового слоя на меди растет быстрее, чем на алюминии. Существенные различия наблюдаются при увеличении времени более 1 часа. Повышение температуры цинкования до 500 °С позволяет получить на алюминии покрытия с большей толщиной. Поверхностные слои покрытия на поверхности меди представляют собой фазу Cu_5Zn_8 , в то время как, на алюминии, по-видимому, образуется твердый раствор цинка в алюминии.



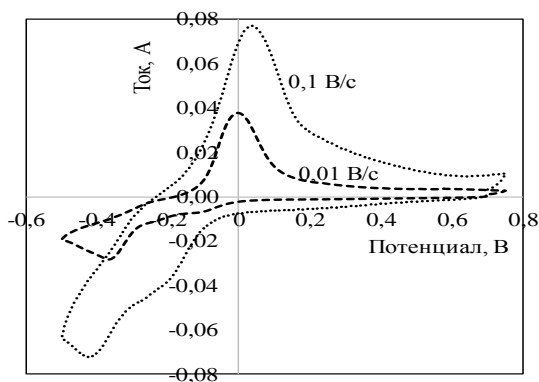
Зависимости толщины покрытий от времени цинкования

1. Патент № 2170643 Российская Федерация, МПК В22F1/02, С23С/28. Модифицированный порошок цинка : заявл. 10.12.2000 : опубл. 20.07.2001 / Галин Р.Г. – 3 с.

**ИЗУЧЕНИЕ КАТОДНОГО ПРОЦЕССА В РАСПЛАВЕ
LiCl-KCl-CsCl-K₂SiF₆ МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ***Устинова Ю.А., Павленко О.Б., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Для снижения агрессивности электролита и температуры процесса получения высокочистого кремния могут быть использованы электролиты на основе легкоплавких эвтектик галогенидов щелочных металлов.

В данной работе изучена возможность электролитического получения кремния из легкоплавкого расплава LiCl-KCl-CsCl-(0,25 мас.%)K₂SiF₆. Для этого методом вольтамперометрии изучен катодный процесс на вольфраме в исследуемом расплаве при 350 °С. Измерения проводили в кварцевой реторте в герметичном боксе с атмосферой высокочистого аргона. Стеклоуглеродный тигель с расплавом размещали на дне реторты с фторопластовой крышкой. Измерения проводили с использованием PGSTAT AutoLAB 302Ni ПО Nova 1.11 (The Metrohm, Нидерланды). На рисунке приведены типичные хроновольтамперограммы, полученные в расплаве LiCl-KCl-CsCl-(0,25 мас.%) K₂SiF₆ при температуре 350 °С со скоростями развертки потенциала 0,01 и 0,1 В/с. Из них можно отметить, что электровосстановление кремния из исследуемого расплава начинается при потенциале около 0 В относительно потенциала кремниевого квазиэлектрода сравнения, при этом в области потенциалов около -0,4 В формируется пик, указывающий на диффузионную природу процесса. Таким образом, предварительные электрохимические измерения указывают на принципиальную возможность синтеза кремния при электролизе расплавов на основе системы LiCl-KCl-CsCl.



Вольтамперограммы, полученные на вольфрамовом электроде в расплаве LiCl-KCl-CsCl с добавкой 0,25 мас.% K₂SiF₆ при температуре 350 °С и скоростях развертки потенциала 0,01 до 0,1 В/с

Работа выполнена в рамках соглашения №075-03-2020-582/1 от 18.02.2020 (номер темы 0836-2020-0037).

ДИФФУЗИОННОЕ ЦИНКОВАНИЕ НИКЕЛЯ, КОБАЛЬТА И ЖЕЛЕЗА*Галихметов Р.Р., Зайнуллин И.Р., Захарова Д.М.,**Бирюков А.И., Захарьевич Д.А., Ульянов М.Н.*Челябинский государственный университет
454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129

Покрытия на основе сплавов Zn-Ni и Zn-Co находят применение в антикоррозионной защите стальных конструкций. Селективное растворение цинка из данных сплавов приводит к получению развитой поверхности, что делает такие сплавы перспективными электродными материалами. Традиционно покрытия Zn-Ni и Zn-Co получают гальваническим осаждением. В работе исследована возможность получения таких покрытий при помощи диффузионного цинкования.

В качестве подложек для нанесения покрытий, в работе использовали диски из стали 20Х. При помощи электролиза на них наносили пленки никеля, кобальта и их сплавов. Устанавливали толщину полученных пленок и, далее, подвергали покрытия диффузионному насыщению цинком в порошковых смесях по методике, описанной в [1]. При постоянной температуре (450 °С) варьировали время насыщения. Проводили рентгенофазовый анализ поверхности покрытий, химический состав исследовали при помощи рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

Видно, что с увеличением времени масса образцов увеличивается, то есть толщина покрытия растет. При времени нанесения менее 4 часов заметных различий в увеличении массы не наблюдается (рисунок 1). Однако значительно различается содержание цинка на поверхности покрытий (рисунок 2), что связано, по-видимому, с разным фазовым составом (δ -фаза на стали 20Х; фаза CoZn_{13} на Co; γ -фаза на Ni).

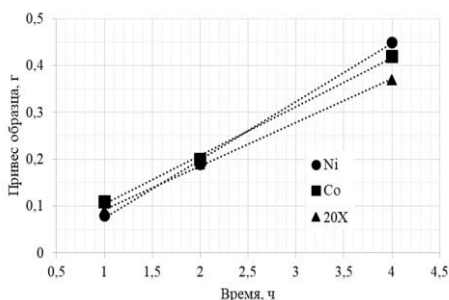


Рисунок 1. Кинетические кривые диффузионного цинкования

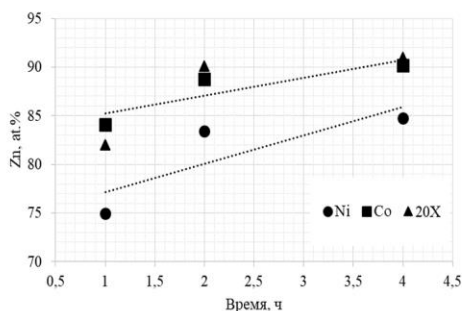


Рисунок 2. Содержание цинка (ат.%) в покрытиях

1. Патент № 2170643 Российская Федерация, МПК В22F1/02, С23С/28. Модифицированный порошок цинка : заявл. 10.12.2000 : опубл. 20.07.2001 / Галин Р.Г. – 3 с.

ОСОБЕННОСТИ КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ДИФФУЗИОННЫХ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ

Бурмистров Л.О.⁽¹⁾, Бирюков А.И.⁽¹⁾, Живулин В.Е.⁽²⁾

⁽¹⁾ Челябинский государственный университет
454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129

⁽²⁾ Южно-Уральский государственный университет
454080, г. Челябинск, пр. Ленина, д. 76

Цинковые покрытия широко применяются для защиты стального металлопроката, метизов, элементов строительных конструкций. Строительные растворы и смеси часто имеют щелочную реакцию среды, кроме того, при эксплуатации бетонных сооружений, возможно появление поровых растворов, рН которых также смещается в щелочную область. В связи с этим определенным практический и научный интерес представляет изучение коррозии цинковых покрытий в щелочных растворах.

В качестве объекта исследования использовали образцы диффузионных цинковых покрытий (ДЦП), полученных при насыщении в порошках цинка с наноструктурированной поверхностью частиц. Проводили гравиметрические испытания, измерения стационарного потенциала, вольтамперометрических зависимостей. После коррозии поверхность покрытий исследовали с помощью растровой электронной микроскопии.

Показано, что скорость коррозии ДЦП в растворе 5М NaOH находится в интервале от 0,5 до 1,5 г/м²·мин, электродный потенциал в ходе коррозии смещается в сторону положительных значений (рисунок 1), что может свидетельствовать о преимущественном растворении более электроотрицательного компонента – цинка. На СЭМ-изображениях ДЦП (рисунок 2) после коррозии видно, что процесс сопровождается морфологическим развитием поверхности, появлением трещин и пор, что характерно для селективной коррозии.

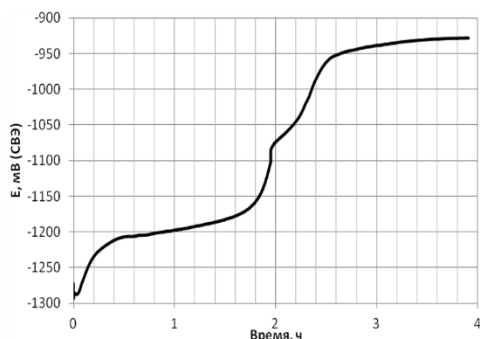


Рисунок 1. Зависимость потенциала от времени

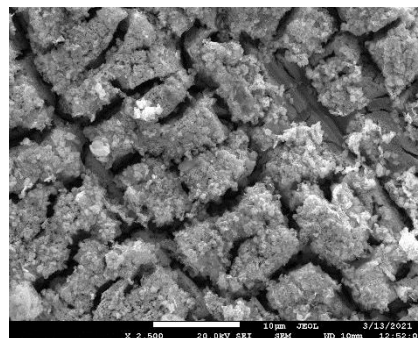


Рисунок 2. СЭМ-изображение поверхности покрытия после коррозии

**СИНТЕЗ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА
НОВЫХ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $\text{La}_{1,9}\text{M}_{0,1}\text{BaIn}_2\text{O}_{6,95}$ (M=Ca, Sr, Ba)
СО СТРУКТУРОЙ РАДДЛЕСДЕНА-ПОППЕРА**

Федорова И.С., Галишева А.О., Тарасова Н.А., Анимица И.Е.

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

Водородная энергетика – отрасль энергетики, основанная на использовании водорода в качестве топлива. Водород выбран как наиболее распространенный элемент на поверхности земли и в космосе. На сегодняшний день, данная отрасль промышленности очень востребована, поскольку запас природного топлива исчерпывается, а также экологическая ситуация в мире оставляет желать лучшего.

К классу высокотемпературных протонных проводников относятся сложные оксиды со структурой перовскита или производной от нее. В последние годы появились работы, показывающие возможность ионного транспорта в сложных оксидах, характеризующегося структурой Раддлесдена-Поппера $\text{A}_{n+1}\text{In}_n\text{O}_{3n+1}$.

Кристаллическая структура $\text{La}_2\text{BaIn}_2\text{O}_7$ ($n=2$) образована двумерными перовскитоподобными блоками, состоящими из искаженных октаэдров InO_6 . Такие октаэдры соединены только вершинами, при чем каждый октаэдр InO_6 имеет пять общих вершин с смежными восьмигранниками одного и того же блока. Непосредственная связь между октаэдром InO_6 соседних перовскитоподобных блоков $\text{La}_2\text{BaIn}_2\text{O}_7$ отсутствует.

Акцепторное допирование щелочноземельными металлами в позициях La в смешанном кислородном ионно-электронном проводнике BaLaInO_4 ($n=1$) приводит к увеличению кислородной ионной и протонной проводимости. Это делает исследование акцепторно-допированных блочно-слоевых соединений на основе $\text{La}_2\text{BaIn}_2\text{O}_7$ актуальным.

В настоящей работе впервые получены сложные оксиды $\text{La}_{1,9}\text{M}_{0,1}\text{BaIn}_2\text{O}_{6,95}$ (M=Ca, Sr, Ba), изучены их структура, процессы гидратации и транспортные свойства. Синтез образцов проводился твердофазным методом. Рентгенографически подтверждена однофазность. Присутствие кислородно-водородных групп в исследуемом веществе доказывалось методом синхронного термического анализа в совокупности с масс-спектрометрией. То есть, по убыли массы вещества при его нагревании оценивалось количество молей воды, приходящееся на формульную единицу сложного. Транспортные свойства полученных образцов исследовались методом импедансной спектроскопии. Исследования выполнялись в атмосферах с различными значениями парциального давления кислорода и паров воды для вычленения вкладов парциальных проводимостей (кислородно-ионной, электронной и протонной).

СЕКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

**SYNTHESIS AND STUDY OF THE PROPERTIES
OF POLYMER FORMS OF TAMARIXIDIN***Amanzholkzy A., Abdikarim G.G., Abilov Zh.A.,**Zhumagaliyeva Sh.N., Sultanova N.A.*

Kazakh National University

050040, 71 al-Farabi Ave., Almaty, Kazakhstan

Nowadays, compositions based on organic and inorganic polymers such as polymer-clay systems have a great research interest in medicine. The activity of research on such materials is motivated by the possibility of their versatile application, including in the field of medicine as carriers of medicinal substances. Using of extracts of plants with biological active substances as green sources for smart medical forms are significant for biomedical application. Plants of the genus *Tamarix* (comb) of the *Tamaricaceae* (comb) family are a valuable source of various biologically active substances. Natural polymeric carriers of the biological active complex of *Tamarixidin* (TH-10) from the plant *Tamarix Hispida* for the development of soft dosage forms as well as medical hydrogels and films were synthesized and investigated.

The results of the study TH-10 plant extract by ultrasonic extraction showed that the best solution for separating BAS from raw materials is water-alcohol, so the extraction was carried out in 10% water alcohol solution and the number of obtained extractive substances was 37.34%, moisture permeability which shows 1.7%. Polymer forms, such as polymer films and gel ointments of TH-10 based on self-structuring polymers of gelatin (Gel) and bentonite clay (BC) were obtained. Polymer film and gel forms of TH-10 have the following composition: gelatin, bentonite clay, TH-10, glycerin, potassium sorbate. It was found that the activity is intense in the first 30 minutes and stabilizes after 24 hours. As the polymer content in the film increases, the desorption values and the degree of swelling decrease, therefore, compaction of the polymer mesh causes the release of the drug makes it difficult. Mechanical characteristics, such as, strength, limit drop force and tensile limit were determined for each sample. To break the composite film with a ratio of TH-10 and gelatin 7:3, a load of 0.1 kg and 5-7 seconds is enough. Other ratios of components showed sufficient stability, so 9:1 and 8:2 was chosen as the optimal composition for gelatin.

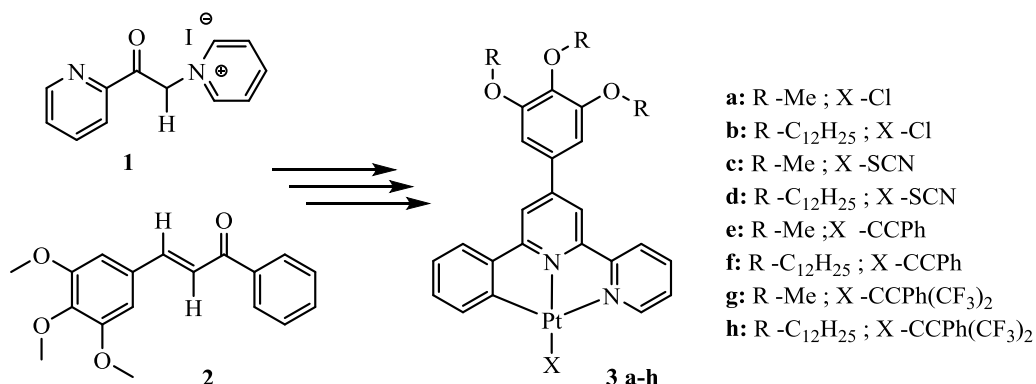
For gel dosage forms, the quantitative values of sorption and desorption were determined. So, for Gel gels, sorption values are typical in the range from 70 to 85 % during the day. The results of studies of the rheological characteristics of the gel forms showed that hydrogel forms based on 13 % Gel-BG are optimal in rheological characteristics, the optimum consistency is 66.717 Pa, 98.79 Pa and 168.87 Pa, correspondingly.

Thus, compositions of polymer films of TH-10 based on gelatin and its compositions with BC proposed, and the dosages of auxiliary components – a plasticizer, a preservative-are proposed. So, films with a content of 10 and 15% glycerol, 10-15% polymer, 1% TH-10, and 0.2% potassium sorbate preservative are proposed for further research.

СИНТЕЗ НОВЫХ Pt(II) ПРОИЗВОДНЫХ ДИАРИЛБИПИРИДИНОВ*Абрамов В.М., Яковлева Ю.А., Ельцов О.С., Кожевников В.Н.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Циклометаллированные Pt(II) комплексы представляют собой чрезвычайно интересный класс функциональных материалов, активно изучаемых многими исследовательскими группами по всему миру, и нашедших разнообразные применения при создании устройств с управляемыми оптическими свойствами. В зависимости от природы центра связывания металла, его окружения и ионных характеристик соединения, наблюдается эффект модуляции поглощения или излучения света за счет образования агрегатов, стабилизированных металлофильными или стэкинг-взаимодействиями.

Целью данной работы было получение платиновых комплексов на основе диарилбипиридиновых лигандов различных модификаций.

Схема синтеза платиновых комплексов **3a-h**

Исходный лиганд синтезирован с помощью реакции Крёнке, после чего взаимодействием с тетрахлорплатинатом (II) калия был получен хлорплатиновый комплекс **3**. Путем замещения атома хлора далее синтезирован ряд новых тиоциано-, фенилацетилено- и ди(трифторметил)фенилацетилено- комплексов **3**.

Строение веществ было доказано методами ЯМР и ИК спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа.

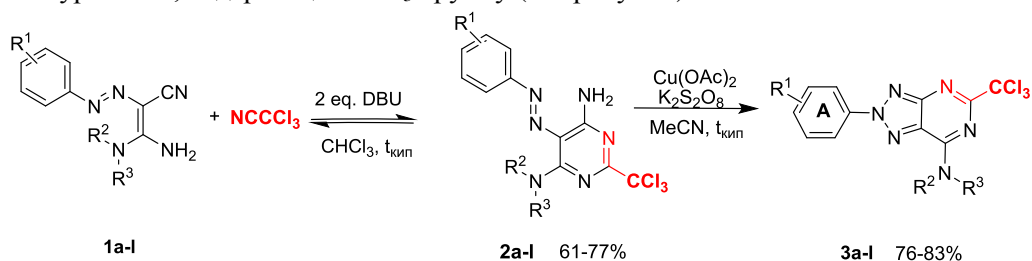
СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 8-АЗАПУРИНОВ

Агафонова И.А., Елтышев А.К., Бельская Н.П.

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

8-Азапурины хорошо известные структурные аналоги природных пуринов. Они применяются в качестве биологически активных веществ и органических флуорофоров [1,2], обладают высокой химической стабильностью.

Ранее мы разработали эффективный двухстадийный метод синтеза дигидропроизводных 8-азапуринов и показали, что их растворы в органических растворителях обладают голубой флуоресценцией [2]. В продолжение этих исследований мы изучили гетероциклизацию 3,3-диаминоазаакрилонитрилов **1a-l** с трихлорацетонитрилом, которая позволила получить серию новых аминоазопиримидинов **2**. Окислительная циклизация этих соединений **2** приводит к 8-азапуринам **3**, содержащим CCl_3 -группу (см. рисунок).



$\text{R}^1 = 4\text{-NMe}_2, 4\text{-OMe}, 2\text{-OMe H}, 4\text{-CF}_3, 4\text{-CN}, 4\text{-NO}_2$ $\text{NR}^2\text{R}^3 = \text{Amino}, \text{Methylamino}, \text{Dimethylamino}, \text{Morpholin-4-yl}, \text{Pyrrolidin-1-yl}, \text{Piperidin-1-yl}$

Синтез 8-азапуринов **3a-l**

Изучение оптических свойств полученных соединений **3**, показало, что они обладают синей и голубой флуоресценцией, их растворы в хлороформе характеризуются хорошим сдвигом Стокса (5000 см^{-1}) и умеренными значениями квантового выхода.

1. Wierzchowski J., Antosiewicz J.M., Shugar D. 8-Azapurines as isosteric purine fluorescent probes for nucleic acid and enzymatic research // *Molecular BioSystems*. 2014. V. 10, I. 11. P. 2756–2774.

2. Eltyshv A.K., Suntsova P.O., Karmatskaia K.D. et al. An effective and facile synthesis of new blue fluorophores on the basis of an 8-azapurine core // *Organic and Biomolecular Chemistry*. 2018. V. 16, I. 48. P. 9420–9429.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 20-13-00089.

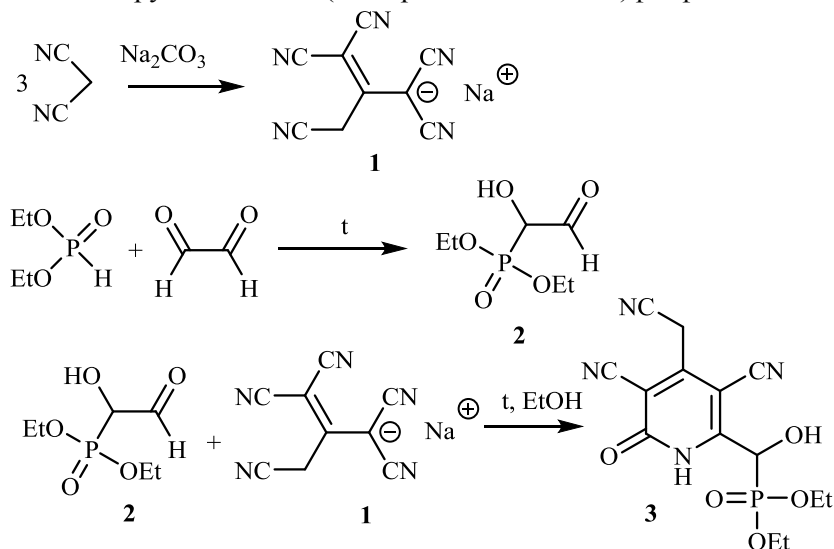
ФОСФОРИЛИРОВАННЫЕ ГИРОКСИКАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В СИНТЕЗЕ ПОЛИЦИАНСОДЕРЖАЩИХ ПИРИДИНОВ

Алексеева Е.А., Васильев А.Н., Лыщиков А.Н., Насакин О.Е.

Чувашский государственный университет
428015, г. Чебоксары, пр. Московский, д. 15

В современной органической химии особое значение имеет поиск малостадийных методов синтеза гетероциклов с точки зрения их дальнейшего использования в медицине, промышленности и т.д. Известно, что гетероциклы, имеющие различные сочетания функциональных групп значительно расширяют круг их использования, например, фосфорильная и цианогруппа могут полностью изменить биологическую и химически активную составляющую гетероцикла.

Удобным методом синтеза фосфорилированных производных пиридина является использование полицианосодержащих соединений, например 1,1,3,3-пропенида **1** тримеризацией малонитрила, способных вступать в реакцию с альдегидами [1,2]. В качестве карбонильной составляющей нами был использован легко синтезируемый диэтил(1-гидрокси-2-оксоэтил)фосфонат **2**.



Обнаружено, что взаимодействие пропенида **1** с альдегидом **2** протекает в мягких условиях с образованием дигидропиридина **3**. Полученные дигидропиридины **3** представляют особый интерес для их дальнейшей химической модификации вследствие близкого расположения циано, окси и цианометильной групп, комбинации которых позволит получать аннелированные гетероциклы с фармакофорными группами.

1. Ducker J.W., Gunter M.Y. // Austral. J. Chem. 1973. V. 26, № 11. P. 2567–2569.

2. Васильев А.Н., Лыщиков А.Н., Насакин О.Е. // в сборнике «Химия и современность», Чебоксары, 2015, С. 16–18.

СИНТЕЗ КАРБОНДИТИОАНГИДРИДОВ

Ануарбекова И.Н.⁽¹⁾, Сычева Е.С.⁽¹⁾, Сейлханов О.Т.⁽²⁾, Муканова М.С.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Институт химических наук

050010, г. Алматы, ул. Уалиханова, д. 106

⁽²⁾ Кокшетауский государственный университет

020000, г. Кокшетау, ул. Абая, д. 76

Работа направлена на создание экологически безопасных высокоэффективных ростстимулирующих, фунгицидных и гербицидных биопрепаратов в ряду дитиокарбаминных производных для повышения урожайности, приживаемости и стрессоустойчивости растений и сельскохозяйственных культур.

С целью синтеза новых карбондитиоангидридов разработаны условия ацилирования гетероциклических, ациклических и ароматических дитиокарбаматов. Ацилирование дитиокарбаматов проводили взаимодействием метил(фенил)карбамодитиоата натрия, ацетил-(4-метоксифенил)карбамодитиоата натрия, 2-оксоазепан-1-карбодитиоата натрия, 1*H*-1,2,4-триазол-1-карбодитиоата натрия и бис(2-гидроксипропил)карбамодитиоата натрия с хлорангидридами (уксусной, бензойной, 4-хлорбензойной, 3,4-диметоксибензойной и 3,5-динитробензойной кислот) в среде хлороформа и ацетона при комнатной температуре в течение 2-3 часов (см. рисунок).

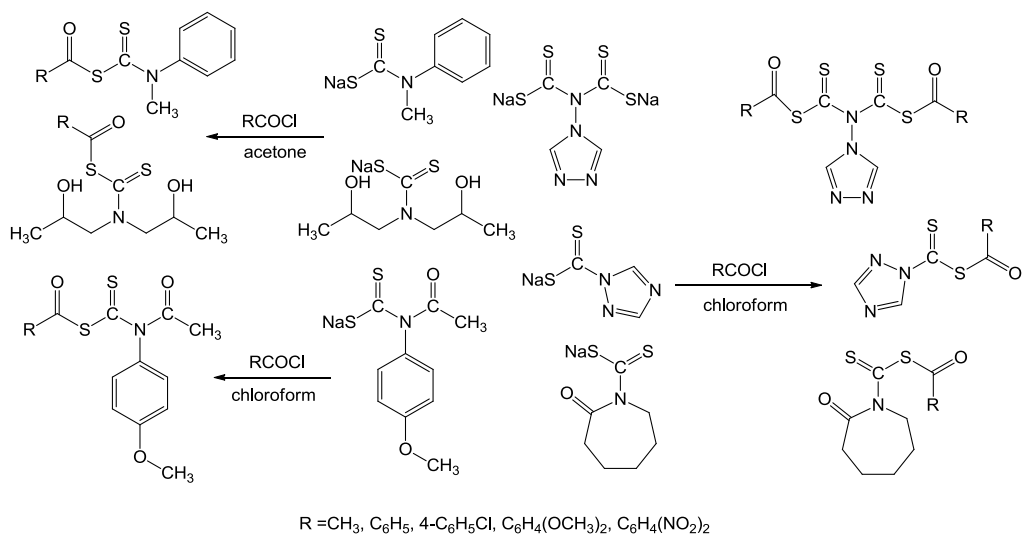


Схема синтеза тиоангидридов дитиокарбаминных кислот

Работа выполнена при финансовой поддержке КН МОН РК в рамках грантового проекта молодых ученых № AP09057956.

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА НОВЫХ ПОЛИФТОРФЛАВОНОВ НА ОСНОВЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ БЕЙКЕРА-ВЕНКАТАРАМАНА

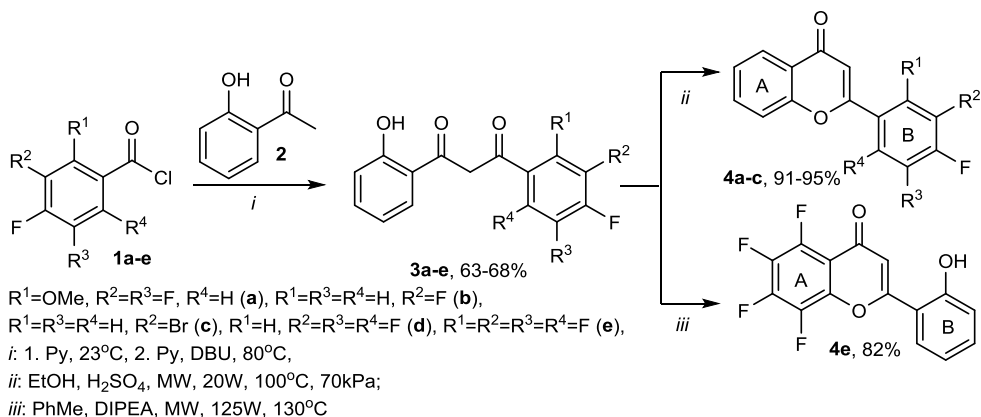
Артемяева М.А., Щербаков К.В., Бургарт Я.В., Салютин В.И.

Институт органического синтеза УрО РАН

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

Фторсодержащие флавоны имеют богатые синтетические возможности для их модификаций в реакциях с нуклеофильными реагентами с целью получения новых биоактивных производных [1]. Одним из распространённых подходов к синтезу флавонов является перегруппировка 2-ароилоксиацетофенонов в 1,3-диарил-1,3-дикетоны в присутствии основания по Бейкеру-Венкатараману с их последующей кислотно-катализируемой циклоконденсацией.

В настоящей работе обсуждается эффективный метод синтеза новых полифторфлавонов **4a-e** на основе доступных 2-гидроксиацетофенона **2** и хлорангидридов фторбензойных кислот **1a-e** с выделением всех ключевых интермедиатов **3a-e**. Изучены синтетические особенности трансформации полупродуктов, зависящие от их строения. Реализованы альтернативные маршруты циклизации фторсодержащих 1,3-диарил-1,3-дикетонов **3a-e** в флавоны, содержащие атомы фтора как в *A*- (**4e**), так и в *B*-кольце (**4a-c**).



1. Gillis E.P. et al. Applications of Fluorine in Medicinal Chemistry // J. Med. Chem. 2015. V. 58, № 21. P. 8315–8359.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Министерства промышленности и науки Свердловской области (проект № 20-43-660011).

СИНТЕЗ НОВЫХ АМИДОВ *N*-АЦИЛ-*N*-АРИЛАЛАНИНАТА КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ПРОТИВОГРИБКОВЫХ ВЕЩЕСТВ

Баландина В.И.⁽¹⁾, Яковлева В.Э.⁽¹⁾, Калинина Т.А.⁽¹⁾, Глухарева Т.В.^(1,2)

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

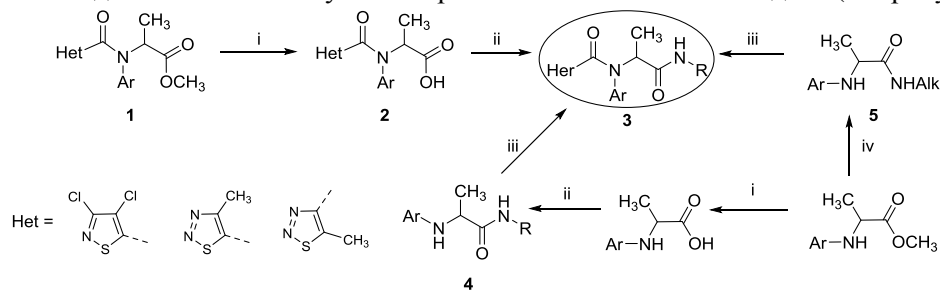
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

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

N-Ацил-*N*-арилаланинаты – соединения, обладающие различными видами биологической активности, главным образом, пестицидной. Они проявляют фунгицидные, гербицидные, антибактериальные свойства. В сельском хозяйстве в качестве системных фунгицидов применяют такие ацилаланиновые препараты, как металаксил, беналаксин, фуралаксин.

Ранее нами был разработан метод получения новых *N*-ацилированных метил *N*-арилаланинатов **1**, содержащих 4(5)-метил-1,2,3-тиадиазол-5(4)-илкарбонильный и 3,4-дихлор-1,2-тиазол-5-илкарбонильный заместители – фрагменты индукторов системной устойчивости растений. В ряду данных производных были обнаружены вещества, проявляющие высокую фунгицидную активность в отношении фитопатогенных грибов. С целью расширения ряда новых соединений были получены карбоновые кислоты **2** и амиды **3** (см. рисунок).



i 1. NaOH, H₂O, rt, 2. HCl, rt; ii NH₂R, NHS, DIPC, THF (dry), rt; iii HetCOCl, Et₃N, benzene (dry), 80°C; iv NH₂Alk, methanol, 40°C. R = Ar, Alk; Alk = CH₃, CH(CH₃)₂, (CH₂)₂CH₃; Ar = C₆H₅, 4-CH₃C₆H₄, 4-CH₃OC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 3-CH₃C₆H₄, 3-CH₃OC₆H₄, 2,6-(CH₃)₂C₆H₃, 2-CH₃-3-ClC₆H₃, 2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂, 4-CF₃C₆H₄

Синтез *N*-ацил-*N*-арилаланинатов и их амидов

Карбоновые кислоты **2** были синтезированы щелочным гидролизом и использованы для получения амидов **3** методом пептидного синтеза. Реакция с ароматическими аминами проводилась в присутствии *N*-гидрохисукцинимид и *N,N'*-диизопропилкарбодиимид в тетрагидрофуране. Также карбоксамиды **3** были получены из анилинов **4** и **5** ацилированием хлорангидридами гетероциклических карбоновых кислот.

Строение полученных соединений было доказано с помощью методов ЯМР ¹H, ¹³C спектроскопии, масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии.

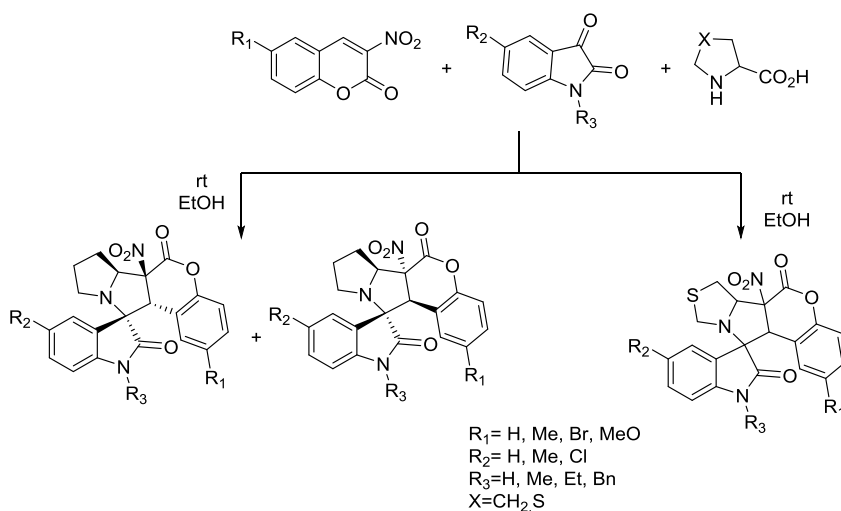
Биологическая активность веществ исследована в отношении фитопатогенных штаммов грибов и оомицетов.

РЕАКЦИЯ 1,3-ДИПОЛЯРНОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ 3-НИТРОКУМАРИНОВ С ИЗАТИНАМИ

Барановский А.Д., Кочнев И.А., Барков А.Ю.

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

Кумарины – распространенный класс природных соединений растительного происхождения. Они проявляют разностороннюю биологическую активность, в частности спазмолитическую, противоопухолевую и фотосенсибилизирующую. Так же в последнее время уделяется большое внимание использованию производных кумарина в качестве люминесцентных материалов.



В данной работе впервые исследуется взаимодействие 3-нитрокумаринов со стабилизированными азотин-идами полученными *in situ* из изатина и циклических альфа-аминокислот (пролина, тиазолидин-4-карбоновой кислоты).

Реакция протекает при комнатной температуре с количественными выходами целевых продуктов. При этом в реакциях с пролином образуются два диастереомера, а с тиазолидин-4-карбоновой кислотой один.

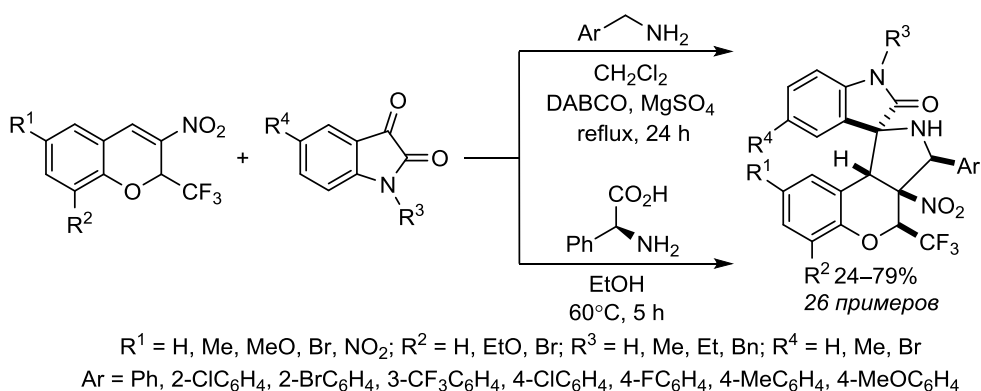
Строение полученных соединений подтверждено методами ИК и ЯМР спектроскопии.

**ДВА ПУТИ РЕГИО- И СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОГО СИНТЕЗА
N-НЕЗАМЕЩЕННЫХ 3-АРИЛ-4-(ТРИФТОРМЕТИЛ)-4H-
СПИРО[ХРОМЕНО[3,4-с]ПИРРОЛИДИН-1,3'-ОКСИНДОЛОВ]**

*Барковский С.В., Кочнев И.А., Зимницкий Н.С., Кутяшев И.Б.,
Барков А.Ю., Улитко М.В., Коротаев 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[хромено[3,4-с]пирролидин-1,3'-оксиндолы] с выходами 26–79%, основанный на трехкомпонентной реакции 3-нитро-2-трифторметил-2*H*-хроменов с азометин-илидами, генерируемыми *in situ* из арилметанаминов и изатинов, при кипячении в дихлорметане в течение 24 ч. 4-(Трифторметил)-3-фенил-4*H*-спиро[хромено[3,4-с]пирролидин-1,3'-оксиндолы] с выходами 36–71% могут быть получены трехкомпонентной реакцией 3-нитро-2-трифторметил-2*H*-хроменов, изатинов и *L*-фенилглицина в этаноле при 60 °С в течение 5 ч.



На ряде репрезентативных образцов была изучена цитотоксическая активность полученных соединений по отношению к клеточным линиям рака шейки матки человека HeLa и нормальных дермальных фибробластов человека (HDF). Все исследуемые соединения проявили цитотоксическую активность по отношению к клеткам линии HeLa в микромолярном диапазоне концентраций, а некоторые из них продемонстрировали высокую селективность относительно здоровых клеток HDF и являются потенциальными кандидатами для лечения онкологических заболеваний.

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 МОНО-, ДИ- И ТРИАЗИДОЗАМЕЩЕННЫХ 1,3,5-ТРИАЗИНОВ

Баскакова Э.П., Сокольникова Т.В.

Иркутский государственный университет

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

В настоящее время существует несколько общих способов получения органических азидов. В данной работе представлен подход к синтезу моно-, ди- и триазидозамещенных 1,3,5-триазинов на основе нуклеофильного замещения подвижного атома галогена азидогруппой в алкил- и ацилгалогенидах (см. рисунок).

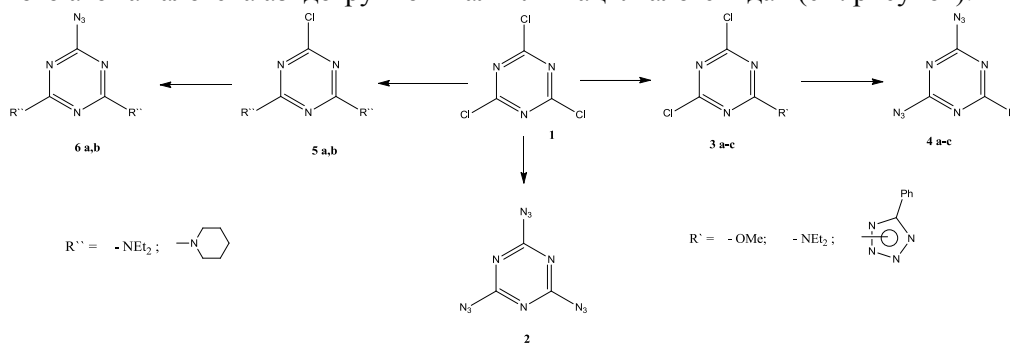


Схема подхода к синтезу моно-, ди- и триазидозамещенных 1,3,5-триазинов.

В качестве стартового субстрата был использован 2,4,6-трихлор-1,3,5-триазин (**1**), а также его моно- (**5a,b**) и дихлорпроизводные (**3a-c**). Полученные хлорпроизводные были вовлечены в последующую реакцию нуклеофильного замещения оставшихся атомов хлора в водно-ацетоновом растворе в присутствии триэтилбензиламмония хлористого (ТЭБАХ) за 2 часа.

Полученные моно-, ди- и триазиды представляют собой низкоплавкие вещества; вспыхивают в пламени спиртовки. Структуры всех продуктов доказаны методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, подтверждены данными элементного анализа. На основании данных ЯМР-спектроскопии 1H и ^{13}C установлено, что при взаимодействии цианурхлорида (**1**) с 5-фенилтетразолом образуется смесь 1,5- и 2,5-изомеров продукта (**3c**) в соотношении 30 и 70% соответственно. Вывод сделан исходя из значения химического сдвига протона в *орто*-положении фенильного цикла. Для 2,5-изомера характерен более слабopольный сдвиг *Норто* 8.25 м.д. ввиду отсутствия экранирующего взаимодействия НЭП атома азота триазинового цикла с *Норто* фенильного кольца, которое имеет мeсть быть в 1,5-измере (δ *Норто* 7.64 м.д.). Аналогичная картина фиксируется и в продукте (**4c**) – смесь 1,5- (δ *Норто* 7.60 м.д.) и 2,5- (δ *Норто* 8.04 м.д.) изомеров в соотношении 30 и 70% соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, задание №4.5183.2017/БЧ на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки РФ.

СИНТЕЗ И ЦИТОТОКСИЧНОСТЬ 2-АРИЛГИДРАЗНИЛИДЕН-1,3-ДИКЕТОНОВ И 4-АРИЛАЗОПИРАЗОЛОВ

Безбородова П.А.^(1,2), Худина О.Г.⁽²⁾, Бургарт Я.В.⁽²⁾, Салотин В.И.⁽²⁾

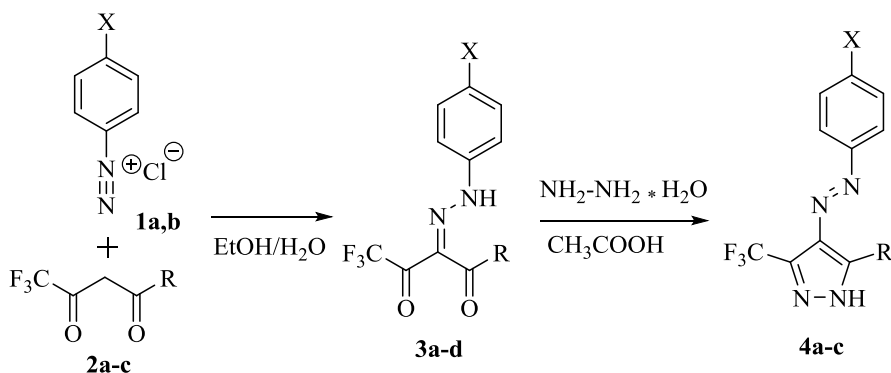
⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

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

Реакцией азосочетания солей арилдиазония **1**, содержащих 4-метилсульфонильный или сульфаниламидный фрагмент, с трифторметил-1,3-дикетонами **2** получены 2-арилгидразинилиден-1,3-дикетоны **3**. Конденсацией арилгидразонов **3** с гидразингидратом синтезированы 4-арилазопиразолы **4**.



X = SO₂Me (**1a**), SO₂NH₂ (**1b**); R = Tol (**2a**), Me (**2b**), Ph (**2c**);

X = SO₂Me, R = Tol (**3a**, **4a**); X = SO₂Me, R = Me (**3b**, **4b**);

X = SO₂Me, R = Ph (**3c**); X = SO₂NH₂, R = Tol (**3d**, **4c**)

Цитотоксичность соединений **3a**, **4a** исследована на культурах клеток A549 (карцинома легкого человека) и Нер-2 (эпидермоидная карцинома гортани человека) в ФГБУ «НИИ гриппа им. А.А. Смородинцева». Соединения **3a**, **4a** оказались высокотоксичными вещества на обеих культурах клеток. Культура клеток Нер-2 более чувствительна к данным соединениям по сравнению с культурой A549 (см. таблицу). Значения дозы препарата, вызывающей гибель половины клеток (ЦТД₅₀), у препарата **4a** на экспериментальных культурах различались почти в два раза.

Цитотоксичность соединений **3**, **4** на культурах клеток A549 и Нер-2

Соединение	ЦТД ₅₀ (мкг/мл) на культуре клеток А-549	ЦТД ₅₀ (мкг/мл) на культуре клеток Нер-2
3a	72	84
4a	102	63

Авторы благодарны Министерству Науки и Высшего Образования Российской Федерации за финансовую поддержку (соглашение № 075-15-2020-777).

**ПОИСК ОПТИМАЛЬНЫХ ПУТЕЙ ИЗВЛЕЧЕНИЕ БАВ
ИЗ ВЫСУШЕННЫХ ЛИСТЬЕВ MORINGA OLEIFERA***Беккулова Р.Ф., Селезнёва И.С., Ельцов О.С.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Moringa oleifera – это засухоустойчивое вечнозеленое дерево, которое растет в субтропическом и тропическом климате.

Благодаря полезным свойствам *Moringa oleifera* называют чудо-деревом. Лечебное действие имеют семена, цветы, листья, корни. Следует отметить, что по содержанию макроэлементов и фенолов все части дерева менее ценные по сравнению с листьями. Поэтому заготавливают чаще всего именно их.

Для проведения исследования порошок из высушенных листьев растения был приобретён в Испании. Растительные экстракты готовили в 3 разных растворителях. При этом образцы массой 5 г добавляли в коническую колбу и смешивали с различными экстракционными растворителями (100 мл этанол 95%, этилацетат, ацетон) при комнатной температуре (30 °С), выдерживали в течение 24 ч.

Затем смеси фильтровали под вакуумом, центрифугировали в течение 10 минут при 6000 об/мин. Супернатанты упаривали досуха при 40 °С на роторном испарителе. Остаток анализировали физико-химическими методами анализа, а именно: ИК Фурье спектроскопией, ВЭЖХ, масс-спектрометрией.

Порошок высушенных листьев массой 5 г помещали в колбу и экстрагировали растворителем объёмом 250 мл в экстракторе Соклет. Экстракцию проводили в течение пяти циклов / час до истощения (20 ч).

Комбинированный экстракт, полученный в результате каждого метода экстракции, фильтровали отдельно, фильтраты упаривали на роторном вакуумном испарителе при пониженном давлении и температуре 50 °С.

Для приготовления водных экстрактов из порошка листьев Моринги в стакан, содержащий 5 г порошка, наливали кипяченую горячую дистиллированную воду (100 °С; 100 мл). Стакан накрывали алюминиевой фольгой и экстрагировали в течение 30 мин при перемешивании. После этого смесь охлаждали до 60 °С и фильтровали. Отфильтрованный растворитель концентрировали на роторном испарителе при 50 °С.

Для подтверждения изменения качественного химического состава порошка высушенных листьев Моринги были сняты спектры на ИК Фурье спектрометре ALPHA с НПВО-приставкой в области 400- 4000 см⁻¹.

Также на приборе LUMOS ИК-Фурье-микроскоп удалось более детально рассмотреть порошок высушенных листьев Моринги. Прибор позволил исследовать мельчайшие структуры: определить размер частиц, структуру, цвет.

Листья *M. oleifera* содержат многочисленные фитохимические соединения, обладающие разнообразным фармакологическим действием. Они являются интересными продуктами для питания, благодаря составу и содержанию в них биоактивных соединений.

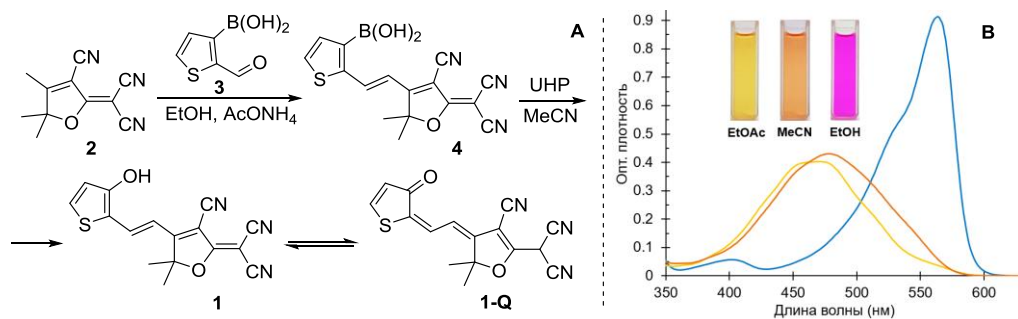
ПОДХОД К СИНТЕЗУ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ХРОМОФОРОВ, ИМЕЮЩИХ В СТРУКТУРЕ 3-ГИДРОКСИТИОФЕНОВЫЙ ФРАГМЕНТ И ПОЛИНИТРИЛЬНЫЙ АКЦЕПТОР

Беликов М.Ю., Иевлев М.Ю.

Чувашский государственный университет
428015, г. Чебоксары, пр. Московский, д. 15

Малоизученной группой обратных фотохромов являются соединения, сочетающие в структуре 2-винилфенольный фрагмент и полинитрильный акцептор. В литературе представлены примеры данных веществ с различными заместителями при винилфенольном фрагменте, тогда как возможность построения аналогичных структур на основе ОН-производных гетероциклов не описана.

В данной работе представлен подход к синтезу соединения **1**, в структуре которого присутствует ОН-группа при тиофеновом цикле. Для синтеза соединения **1** использовалось начальное взаимодействие трицианозамещенного фурана **2** с борной кислотой **3**. Образовавшееся производное **4** далее подвергалось действию клатрата пероксида водорода с карбамидом (UHP), которое привело к образованию целевого хромофора **1** (рисунок, А).



Для соединения **1** обнаружен выраженный сольватохромизм. Так, в EtOAc полоса в видимой области находится при 467 нм, тогда как в MeCN при 478 нм. Это обуславливает желто-оранжевую окраску соответствующих растворов (рисунок, В). В этаноле максимум поглощения смещен батохромно (564 нм), что соответствует фиолетовой окраски раствора. Такое отличие в спектрах поглощения вызвано влиянием растворителя на равновесие между гидроксиформой **1** и поглощающей в более длинноволновой области оксоформой **1-Q**.

Для соединения **1** не удалось обнаружить фотохромных свойств. После облучения растворов **1** видимым светом в спектрах поглощения не зафиксировано каких-либо изменений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-10065).

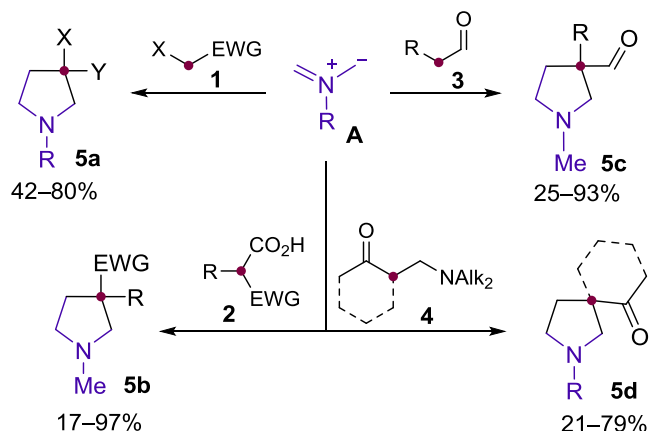
СН-КИСЛОТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В СИНТЕЗЕ ПИРРОЛИДИНОВ

Буев Е.М., Горбунова Е.В., Смородина А.А., Мошкин В.С., Сосновских В.Я.

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

В ходе исследований реакционной способности нестабилизированных азометинилидов **A** было обнаружено, что они способны выступать не только в качестве 1,3-диполей, но и как основания и синтетические эквиваленты иминиевых катионов. Это позволяет осуществлять с их помощью синтез пирролидинов из метилен-активных соединений.

Нами была разработана новая методология синтеза 3-замещенных пирролидинов **5a–d** из широкого ряда СН-кислотных субстратов, в том числе метилен-активных соединений **1**, производных 1,3-дикарбоновых кислот и 1,3-кетокислот **2**, алифатических альдегидов **3** и оснований Манниха **4**, полученных из алифатических кетонов. Примечательно, что в структуру целевого пирролидинового цикла **5** исходные субстраты **1–3** вносят только один атом углерода [1-5].



1. J. Org. Chem. 2017, 82, 12827.
2. Tetrahedron Lett. 2018, 59, 3409.
3. Mendeleev Commun. 2019, 29, 145.
4. Synlett. 2020, 31, 343.
5. Tetrahedron Lett. 2020, 61, 151727.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ (Грант № 17-73-20070).

ГИДРОЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ**ГЛИЦЕРОЛАТОВ КРЕМНИЯ, БОРА, ЦИНКА И ЖЕЛЕЗА***Булатова М.А.⁽¹⁾, Томилов В.Л.⁽¹⁾, Никитина Е.Ю.⁽²⁾, Хонина Т.Г.⁽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

Кремний, бор, цинк и железо являются биогенными микроэлементами, необходимыми для нормального функционирования организма человека и животных. В виде глицеролатов они могут быть использованы в качестве биосовместимых прекурсоров в золь-гель синтезе фармакологически активных гидрогелей [1]. В биологически активной и доступной форме кремний придает гелям ранозаживляющую и регенерирующую активность, бор – антисептическую, цинк – иммунотропную и антибактериальную, железо – гемостатическую.

Для выбора оптимальных условий синтеза гидрогелей, в том числе, комбинированных, а также для выявления их структурных особенностей, в данной работе проведено сравнительное исследование гидролитических превращений элементсодержащих глицеролатов: $\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_4)_4$ (I), $\text{HB}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3)_2$ (II), $\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3)$ (III), $\text{Fe}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)$ (IV).

Гидролиз проводили при температурах 20 и 80 °С путем смешения в различных мольных соотношениях элементсодержащих глицеролатов с водой, а также с 6-мольным избытком глицерина; последовательно отбирали пробы через определенные промежутки времени в течение 4-х суток (20 °С) и 5-и часов (80 °С). Продукты гидролитических превращений исследовали комплексом современных физических методов, включая, для водорастворимых глицеролатов I и II – ЯМР ^1H , ^{29}Si , ^{11}B и масс-спектрометрию с электрораспылительной ионизацией, для нерастворимых глицеролатов III и IV – РФА. Количественное содержание элементов определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии; для характеристики также использовали метод ИКС.

Установлен ряд гидролитической стабильности: $\text{IV} > \text{III} > \text{I} > \text{II}$. Наибольшую устойчивость проявил глицеролат железа IV: в исследуемых условиях гидролиз практически не имел места. Глицеролат цинка III менее устойчив: образование $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и ZnO наблюдалось уже в первые часы при 20 °С. Значительно менее устойчивы к гидролизу глицеролаты кремния I и, особенно, бора II: борная кислота образовывалась практически сразу. При этом было показано, что избыток глицерина в системах существенно замедляет процессы гидролитических превращений I – IV, что особенно характерно для I – полный гидролиз с образованием кремниевых кислот не имел места даже при 80 °С.

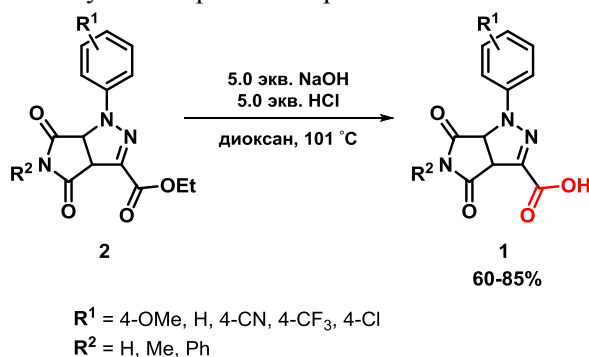
1. Khonina T.G., Kungurov N.V., Zilberberg N.V. et al. // J. Sol. Gel. Sci. Technol. 2020. V. 95. P. 682–692.

Работа выполнена в соответствии с Государственным заданием на 2021 г., гос. рег. № АААА-А19-119011790134-1.

**СИНТЕЗ И ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА
ПИРРОЛО[3,4-С]ПИРАЗОЛ-3-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ***Вавилова В.С., Канаа А., Бельская Н.П.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Соединения, содержащие пиразольный или пиразолиновый цикл, проявляют различные виды биологической активности [1]. Одним из важнейших направлений использования производных пиразола является получение соединений, обладающих флуоресцентными свойствами для применения в качестве биометок и фотоактивных материалов [2].

Мы синтезировали три серии би- и трициклических функционализированных пирролопиразолиновых и метаноиндолизиновых флуорофоров и показали, что они обладают хорошими абсорбционными и флуоресцентными свойствами [3]. Полученные пиразолиновые флуорофоры содержат различные функциональные группы, которые могут быть модифицированы с целью получения новых фотоактивных веществ. Щелочной гидролиз этоксикарбонильной группы пиразолинов **2** позволил нам получить пиразолинкарбоновые кислоты **1**:



Полученные карбоновые кислоты **1** являются кристаллическими веществами, флуоресцирующими в кристаллическом состоянии, растворяются в большинстве органических растворителей (хлороформ, ДМСО, диоксан), образуя бесцветные прозрачные растворы, квантовый выход которых составляет 5.4 – 69.9%.

1. Varghese B., Al-Busafi S.N., Suliman F.O., Al-Kindy S.M.Z. // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 46999.

2. Chatterjee S., Banerjee P., Pramanik S., Mukherjee A., Mahalanabis K.K., Bhattacharya C. // Chem. Phys. Lett. 2007. V. 440. P. 313.

3. Popova A.V., Kanaa A., Vavilova V.S., Mironova M.A., Slepukhin P.A., Benassi E., Belskaya N.P. // New J. Chem. 2021. <https://doi.org/10.1039/D0NJ06287A>

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 19-03-00720 А).

**РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНОГО МЕТОДА СИНТЕЗА
PUSH-PULL ХРОМОФОРОВ НА ОСНОВЕ
4-(4-ОКСОТИАЗОЛИДИН-2-ИЛИДЕН)ПИРРОЛИДИН-2,3,5-ТРИОНА**

Варова И.В.⁽¹⁾, Плетнёва А.А.⁽¹⁾, Обыденнов К.Л.⁽¹⁾, Глухарева Т.В.^(1,2)

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

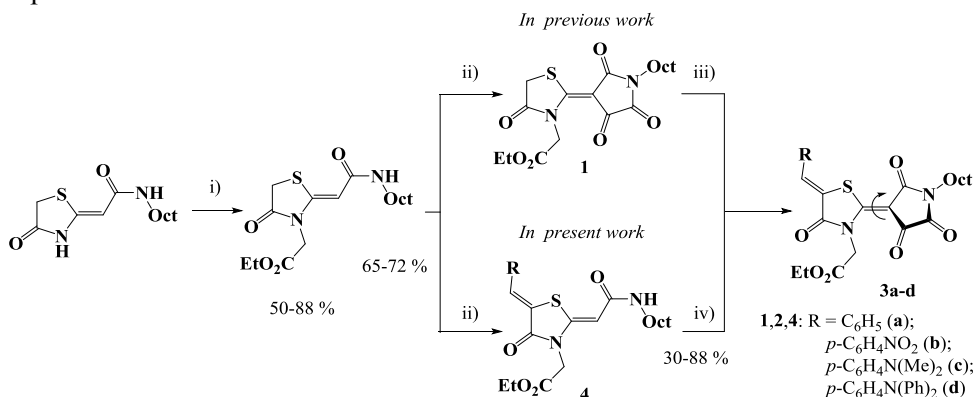
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

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

Push-pull алкены являются основными компонентами различных электрохимических устройств, таких как диоды, ячейки Гретцеля, сенсоры давления, ячейки памяти. Таким образом, синтез новых *push-pull* алкенов является актуальной задачей.

Ранее нами был разработан метод синтеза 4-(4-оксотиазолидин-2-илиден)пирролидин-2,3,5-трионов **1** с активной метиленовой группой в тиазолидинолом цикле, которые вступали в конденсацию Кневенагеля с бензальдегидами **2a-d** с образованием целевых ансамблей **3a-d**. Однако, интермедиаты **1** были неустойчивы в растворе и процесс масштабирования их получения и дальнейшего применения был осложнен.



i) BrCH₂CO₂Et, DMF, K₂CO₃, 4-6 h; ii) (ClCO)₂, rt, MeCN (dry); iii) RCHO (**2a-d**), EtOH, pyrrolidine, rt;

iv) RCHO (**3a-d**), EtOH, pyrrolidine, 75-80 °C

В данной работе мы синтезировали *push-pull* хромофоры **3a-d** на основе 4-(4-оксотиазолидин-2-илиден)пирролидин-2,3,5-триона по схеме, позволяющей избежать получение неустойчивых интермедиатов **1** (рис. 1). Для этого был изменен порядок реакций и формирование триоксопирролидинового цикла осуществлялось на последней стадии, после проведения конденсации Кневенагеля тиазолидинонов **4** с бензальдегидами **2a-d**. Соединения **3a-d** были получены с высокими выходами.

Таким образом, нами был оптимизирован метод получения *push-pull* хромофоров на основе 4-(4-оксотиазолидин-2-илиден)пирролидин-2,3,5-триона, позволяющий масштабировать синтез этих соединений и изучить их оптические свойства.

СИНТЕЗ КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ RGD-ПЕПТИДА

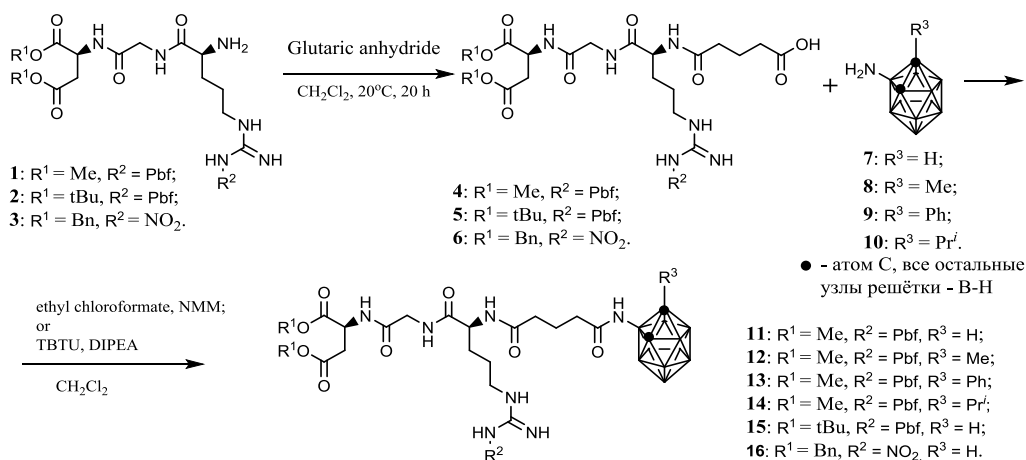
Вахрушев А.В., Дёмин А.М., Краснов В.П.

Институт органического синтеза УрО РАН

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

Известно, что семейство RGD-пептидов, содержащих последовательность аминокислот L-Arg-Gly-L-Asp, способно специфически связываться с интегринными $\alpha_V\beta_3$, $\alpha_V\beta_5$, $\alpha_{IIb}/IIIa$, в большом количестве присутствующих на поверхности опухолевых клеток. Это свойство позволяет использовать их в качестве молекулярных векторов. Вместе с тем производные 1,2-дикарба-клого-додекаборанов (карборанов) представляют интерес в качестве агентов для бор-нейтронозахватной терапии (БНЗТ) опухолей. Объединение в структуре одной молекулы фрагментов карборанов и пептида RGD может оказаться перспективным для таргетной терапии опухолей.

Целью данной работы является синтез конъюгатов RGD-пептида с 1-замещёнными производными 3-амино-1,2-дикарба-клого-додекаборана. Пептид синтезировали аналогично работе [1]. Конъюгацию с карборанами осуществляли через глутаровый линкер согласно нижеприведенной схеме.



Полученные соединения выделены и очищены методом флеш-хроматографии, а их строение подтверждено физико-химическими методами: ¹H-ЯМР, ВЭЖХ, МСВР. В дальнейшем предполагается удаление защитных групп и изучение избирательности накопления конъюгатов в культурах опухолевых клеток.

1. Дёмин 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.

СИНТЕЗ БИС(2'-ТРИФТОРАЦЕТОАЦЕТИЛФЕНОКСИ)-СОДЕРЖАЩИХ ЛИГАНДОВ И ИХ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ

Веретенникова Е.А.⁽¹⁾, Хамидуллина Л.А.⁽²⁾, Пузырев И.С.⁽²⁾, Пестов А.В.⁽²⁾

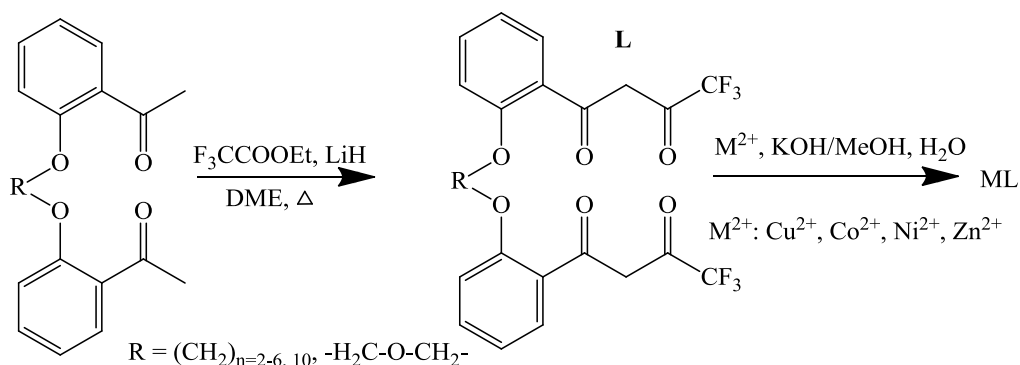
⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

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

Хелатирующие лиганды и их металлокомплексы способны проявлять широкий спектр биологической активности за счет их интересного химического строения и физических свойств. Они играют важную роль в различных биохимических процессах, протекающих в клетках живых организмов.

В данной работе реализован синтез бис(2'-трифторацетоацетилфенокси)-содержащих лигандов и их комплексов с 3d-металлами.

Конденсацию Кляйзена осуществляли путем смешения сухого LiH или NaH с моноглимом, затем добавляли бискетон и сложный эфир – трифторэтилацетат. Смесь нагревали при 85 °С в течение 4 часов. Продукты конденсации выделяли путем обработки реакционной массы разбавленным раствором HCl с последующей горячей экстракцией хлороформом сухого остатка. Координационные соединения на основе синтезированных бис(2'-ацитоацетилфенокси)-содержащих лигандов получали по реакции обмена в присутствии основания.



Синтез бис(2'-трифторацетоацетилфенокси)-содержащих лигандов и их металлокомплексов

Состав и строение полученных соединений охарактеризованы данными элементного анализа, рентгеноструктурного анализа, ИК-Фурье и ЯМР ¹H спектроскопии.

КИСЛОТНО-КАТАЛИЗИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ 5-ОКСИ-3-АЦИЛ-4-ПИРОНОВ И ИХ ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

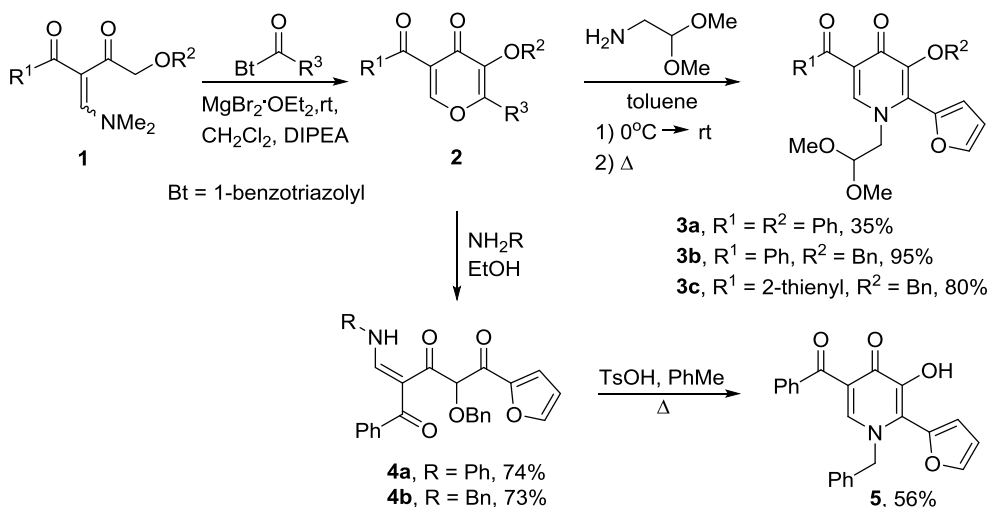
Викторова В.В., Обыденнов Д.Л., Чернышова Е.В., Сосновских В.Я.

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

3-Ацил-4-пироны известны как биологически активные соединения и могут быть использованы в качестве билдинг-блоков для получения циклических дикетокислот, включая ингибиторы ВИЧ интегразы, такие как долутегравир и биктегравир.

В данной работе был разработан метод синтеза ряда новых 5-окси-3-ацил-4-пиронов **2** путем ацилирования енаминодионов **1** с использованием *N*-ацилбензотриазолов в присутствии эфирата бромид магния и DIPEA как основания в дихлорметане (в условиях мягкой енолизации).

Пироны **2** благодаря своей высокой функционализации представляют дальнейший интерес для конструирования разнообразных азагетероциклов, содержащих фрагмент дикетокислоты. Было обнаружено, что 5-окси-3-ацил-4-пироны **2** реагируют с 2,2-диметоксиэтанамин в толуоле при нагревании с получением 4-пиридонов **3a–c**. Если трансформацию с первичными аминами проводить при охлаждении, то удастся остановить взаимодействие на стадии образования поликарбонильных соединений **4a,b**. Интересно отметить, что дальнейшая циклизация в присутствии *n*-толуолсульфокислоты сопровождается дебензилированием и приводит к 3-окси-4-пиридону **5**.



Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 18-73-00186.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ПОДБОР РАСТВОРИТЕЛЯ В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ХЛОРАЦЕТАТА НАТРИЯ

Власов И.А.⁽¹⁾, Артемьев Г.А.⁽¹⁾, Кузнецов В.А.⁽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

Хлорацетат натрия является важнейшим продуктом в органическом синтезе. В случае использования его для получения мономеров к нему предъявляются высокие требования по чистоте, поскольку от качества хлорацетата натрия в значительной степени зависит не только квалификация мономеров, но и сама возможность их полимеризации. Такая проблема явно проявляется в случае гомо- и сополимеров гликолида, а также 1,4-диоксан-2-она, которые используются сегодня в качестве основных полимеров при изготовлении биоабсорбируемых медицинских изделий различного назначения. Использование отечественного коммерческого хлорацетата натрия не удовлетворяет качеству ни получаемых из него мономеров, ни полимеров на их основе. Основным недостатком в этом случае является омыление реакционноспособной хлоруксусной кислоты, в результате чего в хлорацетате натрия содержатся соли гликолевой кислоты и ее производных, а также неорганические соединения. В большей степени качество хлорацетата натрия снижается при проведении нейтрализации в воде. Таким образом, целью настоящей работы является разработка технологии получения хлорацетата натрия, в которой нейтрализацию проводят в органическом растворителе.

Реакцию нейтрализации хлоруксусной кислотой карбонатом или гидрокарбонатом натрия осуществляли в широком спектре растворителей разной полярности (см. таблицу).

Данные элементного анализа хлорацетата натрия в зависимости от растворителя, в котором проводили нейтрализацию

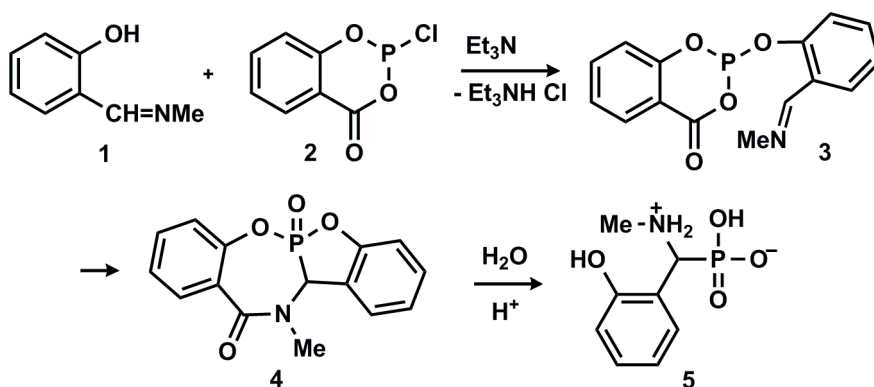
Растворитель	Содержание, %			
	С	Н	Cl	Сухой остаток
Толуол	18.93	1.63	25.42	51.23
Этилацетат	20.77	2.17	30.55	49.61
Бутилацетат	16.92	1.29	9.78	40.85
Ацетонитрил	21.43	2.25	31.69	41.66
Этанол	17.98	1.52	26.56	56.62
Пропанол-2	14.78	1.06	21.82	58.76
Трет-бутанол	14.12	1.05	21.04	65.55

Состав и строение полученного хлорацетата натрия характеризовали данными элементного анализа, ИК и ЯМР ¹H спектроскопии, термогравиметрии и рН-титриметрии. Как следует из полученных данных, эффективными растворителями являются ацетонитрил и этилацетат.

**ОСОБЕННОСТИ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ТРАНСФОРМАЦИЙ
БЕНЗО-1,3,2-ДИОКСАФОСФОРИНОНОВ***Володин А.А., Миннахметова Ф.Н., Степанова Е.Е., Ивкова Г.А., Миронов В.Ф.*Казанский федеральный университет
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

Ранее были проведены исследования, которые показали, что циклические смешанные ангидриды гидроксикарбоновых и фосфористой кислот (на примере «салицилфосфитов»), содержащие высокореакционноспособный ангидридный фрагмент POC(O) , являются удобными прекурсорами для получения труднодоступных фосфорсодержащих гетероциклов (в том числе каркасных и бициклических систем). Процессы их образования идут с высокой степенью регио- и стереоселективности [1-2].

Мы впервые исследовали реакцию 2-хлор-бензо[*d*]-1,3,2-диоксафосфорин-4-она (2) с 2-(метилимино)метилфенолом (1). Эта реакция представляет собой внутримолекулярный вариант реакции расширения шестичленного цикла в структуре (3) в семичленный (соединение 4) (рис. 1). Структура каркасного фосфоната (4) также подтверждена данными ЯМР ^{13}C и масс-спектроскопии. Интерес к этому направлению вызван вниманием исследователей к синтезу соединений, содержащих биологически важный α -аминофосфонатный фрагмент.



Таким образом, нами было получено соединение с новой связью P-C – 1-метиламино-1-(2-гидроксифенил)метилфосфонат (5), перспективный, с нашей точки зрения, для дальнейших модификаций, в частности, для создания вариативного ряда и последующей оценки биологической активности. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 19-03-00730).

1. Dimukhametov M.N. et al. // Russ. J. Org. Chem. 2014. V. 50, No 4. P. 605–607.

2. Mironov V.F. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. V. 85, No 2. P. 441–449.

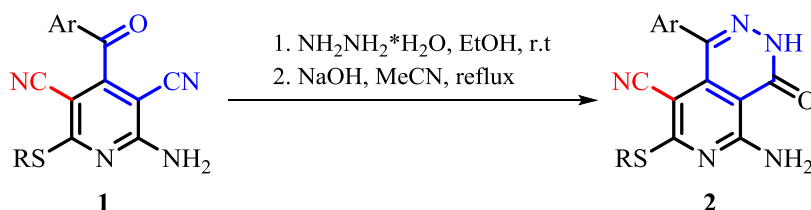
РЕГИОСЕЛЕКТИВНАЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ 4-АЦИЛПИРИДИНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГИДРАЗИНА

Григорьев А.А.

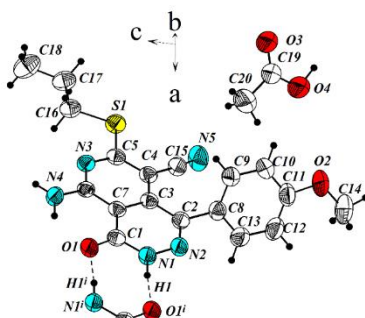
Чувашский государственный университет
428215, г. Чебоксары, пр. Московский, д. 15

Работа посвящена исследованию реакции гетероаннелирования сульфанилзамещенных производных 4-ацилпиридин-3,5-дикарбонитрила **1** под действием гидразингидрата. Пиридины **1** в своем составе содержат *орто*-кетокарбонитрильные фрагменты, способные принимать участие во внутримолекулярных реакциях гетероциклизации при действии нуклеофильных агентов.

В ходе проведенных испытаний было обнаружено, что 4-ацилпиридины **1**, содержащие в 6 положении замещенную сульфанильную группу, в присутствии гидразингидрата претерпевают превращение в производные пиридо[3,4-*d*]пиридазина **2**.



Представленное превращение носит региоселективный характер и приводит к образованию одного из возможных позиционных изомеров. Аннелирование пиридазинового цикла осуществляется по связи [c] исходного пиридина “со стороны” аминогруппы. Строение соединений **2** было установлено комплексом физико-химических методов анализа, включая РСА.



Исследование выполнено при поддержке стипендии Президента РФ для аспирантов и молодых ученых СП-1351.2021.4.

СИНТЕЗ КОНЬЮГАТОВ ТАКРИНА И САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Грищенко М.В.⁽¹⁾, Елькина Н.А.⁽¹⁾, Щегольков Е.В.⁽¹⁾, Бургарт Я.В.⁽¹⁾,
Салютин В.И.⁽¹⁾, Болтнева Н.П.⁽²⁾, Рудакова Е.В.⁽²⁾, Махаева Г.Ф.⁽²⁾

⁽¹⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

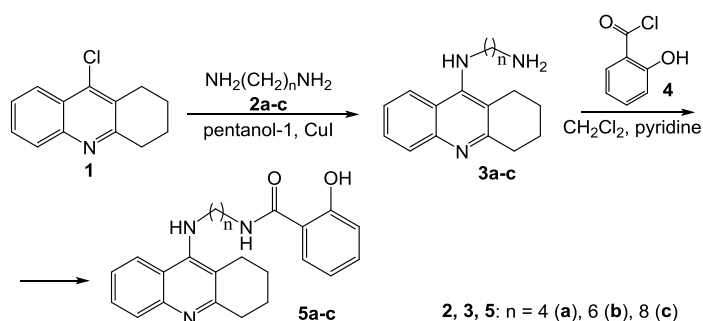
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

⁽²⁾ Институт физиологически активных веществ РАН

142432, г. Черноголовка, Северный пр., д. 1

Болезнь Альцгеймера (БА) относится к чрезвычайно важным медицинским и социально-экономическим проблемам современного цивилизованного мира. Такрин (9-амино-1,2,3,4-тетрагидроакридин) был первым ингибитором ацетилхолинэстеразы (АХЭ), получившим разрешения на применение при БА. Однако его использование ограничено из-за большего количества побочных эффектов. Учитывая многофакторную природу патогенеза БА, перспективна разработка бифункциональных производных такрина, способных действовать на несколько мишеней, отвечающих за развитие БА. Как известно, одним из таких факторов является окислительный стресс. В связи с этим создание конъюгатов такрина как ингибитора АХЭ, связанного через спейсер, с фармакофором, имеющим антиоксидантную активность, является перспективным.

В докладе обсуждается синтез конъюгатов на основе такрина и салициловой кислоты, объединенных через спейсеры различной длины. Выбор салициловой кислоты в качестве второго фармакофора обусловлен тем, что ее амидные производные обладают значительным антиоксидантным действием. На первом этапе в 9-хлор-1,2,3,4-тетрагидроакридин **1** вводили диамины **2a-c**. Далее ацилированием аминопроизводных **3a-c**, полученных на первом этапе, хлоридом салициловой кислоты **4** в присутствии пиридина получены целевые конъюгаты **5a-c**.



Исследован эстеразный профиль и антиоксидантная активность синтезированных конъюгатов **5a-c**. Изучение эстеразного профиля включило оценку их действия на ингибирование АХЭ, бутирилхолин- и карбоксилэстераз.

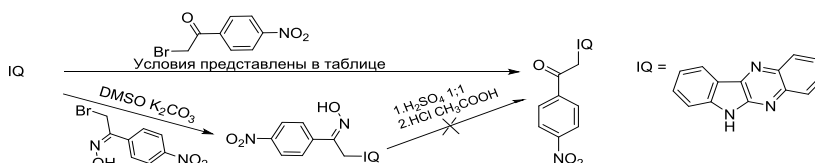
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 20-33-90204).

СИНТЕЗ 2-(6Н-ИНДОЛО[2,3-В]ХИНОКСАЛИН-6-ИЛ)-1-(4-НИТРОФЕНИЛ)ЭТАН-1-ОНА И ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

*Екимченко М.А., Мельниченко В.Э., Кудрявцев Т.А.,
Суржикова К.Д., Кудрявцева Т.Н.*

Курский государственный университет
305000, г. Курск, ул. Радищева, д. 33

В продолжение наших исследований по синтезу новых биологически активных соединений в ряду 6Н-индоло[2,3-в]хиноксалина проведен синтез 2-(6Н-индоло[2,3-в]хиноксалин-6-ил)-1-(4-нитрофенил)этан-1-она, прекурсора для получения соединений, потенциально обладающих противоопухолевой и противовирусной активностью:



Осуществлена оптимизация условий его получения:

№	Растворитель	T, °C	Основание	Количество экв. основания	Процентное содержание целевого компонента*	Выход, %	
1	ТГФ	25 °C	NaH	4	11%	-	
2	ДМСО				26%	-	
3	ДМФА				20%	-	
4	ДМСО		K ₂ CO ₃	2	61%	28,7	
5					Et ₃ N	56%	13,7
6					CH ₃ ONa	45%	17,2
7		18 °C	K ₂ CO ₃	4	52%	28,7	
8		25 °C			62%	26,4	
9	40 °C	60%			44,7		
10	40 °C	2			58%	32,1	
11		40 °C		1	70%	29,8	

*согласно результатам хромато-масс-спектрометрии

Таким образом, оптимальными условиями, обеспечивающими выход продукта реакции 30% с содержанием целевого кетона не ниже 70%, являются: проведение реакции в среде ДМСО; использование в качестве основания и акцептора бромоводорода 1 экв. (0,5 моль) K₂CO₃ на 1 экв (1 моль) ИХ; температура реакционной смеси 40 °C.

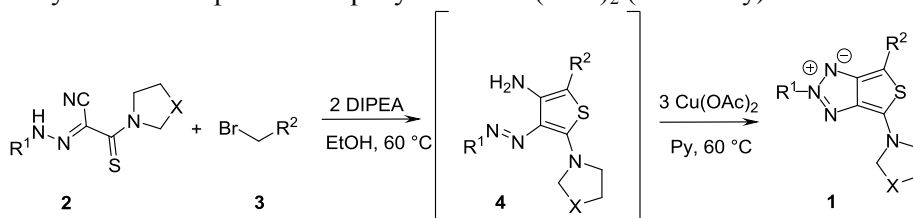
НОВЫЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 1*H*-ТИЕНО[3,4-*d*]-1,2,3-ТРИАЗОЛИЙ-ОЛАТОВ

Елтышев А.К., Чернышева Н.В., Бельская Н.П.

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

Производные тиофена находят широкое применение в медицине и в химии материалов [1], используются для дизайна новых флуорофоров [2].

Мы разработали новый одnoreакторный метод синтеза функционализированных тиенотриазолов **1**, состоящий из двух стадий: (1) конденсации арилгидразонотиоацетамидов **2** с α -галогенокетонами и (2) окислительной циклизации, промежуточных тиофенов **4** в присутствии $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (см. схему).



$\text{R}^1 = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, \text{Ph}, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$ $\text{X} = \text{CH}_2, \text{CH}_2\text{O}$

$\text{R}^2 = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CO}, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CO}, 4\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{CO}, \text{COCH}_3, \text{CN}$

Синтез 1*H*-тиено[3,4-*d*]-1,2,3-триазолий-олатов

Мы обнаружили, что полученные соединения **1** обладают оранжевой и красно-оранжевой флуоресценцией. Биологические исследования *in vitro* показали, что эти флуорофоры хорошо проникают через клеточные мембраны и распределяются в клетке, селективно накапливаясь в внешних мембранах, аппарате Гольджи, который выполняет множество функций, в том числе, отвечает за накопление белков, липидов, углеводов, модификацию органических веществ, и эндоплазматическом ретикулуме (ЭПР участвует в трансляции и транспорте белков, синтезе и транспорте липидов и стероидов) и, безусловно, представляют интерес как флуорофоры для дальнейшей модификации и получения гибридных молекул.

1. Cinar M.E., Ozturk T. Thienothiophenes, Dithienothiophenes, and Thienoacenes: Syntheses, Oligomers, Polymers, and Properties // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 3036–3140.

2. Lugovik K.I., Eltyshv A.K., Benassi E., Belskaya N.P. Synthesis of 5-Acyl-2-Amino-3-Cyanothiophenes: Chemistry and Fluorescent Properties // Chem. Asian J. 2017. V. 12, I. 18. P. 2410–2425.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-33-90184).

**КОМБИНИРОВАННЫЙ ГИДРОГЕЛЬ
НА ОСНОВЕ ГЛИЦЕРОЛАТОВ КРЕМНИЯ, ТИТАНА, ЦИНКА И БОРА
С ШИРОКИМ СПЕКТРОМ ФАРМАКОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ**

Ермош Е.О.⁽¹⁾, Никитина Е.Ю.⁽²⁾, Шадрина Е.В.⁽²⁾, Хонина Т.Г.⁽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 в Институте органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН золь-гель методом были синтезированы фармакологически активные комбинированные кремний-титан-, кремний-бор-, кремний-цинк- и кремний-цинк-борсодержащие глицерогидрогели [1,2]. Каждый из биогенных микроэлементов в составе гелей обеспечивает определенный вид их биоактивности: кремний – ранозаживляющую, титан – антиоксидантную, цинк – иммуностропную и антибактериальную, бор – антисептическую. При этом кремнийтитансодержащие гидрогели не проявляют антимикробных свойств.

Целью данной работы являлся синтез нового фармакологически активного гидрогеля на основе глицеролатов кремния, титана, цинка и бора, исследование его состава, закономерностей образования, а также изучение антимикробных свойств.

Новый кремний-титан-цинк-борсодержащий глицерогидрогель синтезирован золь-гель методом при взаимодействии глицериновых растворов глицеролатов кремния, титана, цинка и бора с водой в мольном соотношении $\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_4 : \text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_4 : \text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3) : \text{NB}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3)_2 : \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} = 4 : 1 : 1 : 2 : 28 : 80$. Установлена зависимость времени гелеобразования от мольного содержания воды.

Методом холодной исчерпывающей экстракции абсолютным этанолом выделены и охарактеризованы рядом физико-химических методов твердая фаза и жидкая среда гидрогеля. Показано наличие органической составляющей в твердой фазе, установлено количественное распределение (масс. %) кремния, титана, цинка и бора между твердой фазой и жидкой средой. Предложена модель структуры геля.

Антимикробную активность полученного элементосодержащего глицерогидрогеля исследовали методом диффузии в агар, в качестве положительного контроля использовали 3%-ю тетрациклиновую мазь и 1%-й раствор экзодерила. Установлено, что гидрогель проявляет высокую антимикробную активность.

1. Патент 2322448 РФ; Бюл. изобрет., 2008, № 11.

2. Khonina T.G., Kungurov N.V., Zilberberg N.V. et al. // J. Sol. Gel. Sci. Technol. 2020. V. 95. P. 682–692.

Работа выполнена в соответствии с Государственными заданиями на 2021 г., гос. рег. № АААА-А19-119011790134-1, № АААА-А19-119011790130-3.

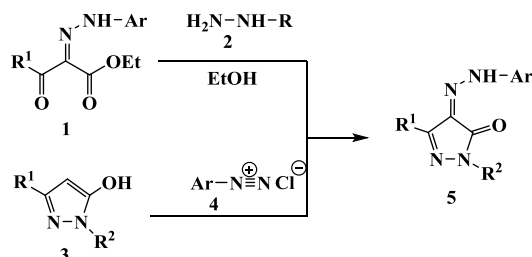
СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ 4-АРИЛГИДРАЗИЛИДЕНПИРАЗОЛ-3-ОНОВ

Жилко А.Н.^(1,2), Елькина Н.А.⁽²⁾, Перминова А.Н.⁽¹⁾,
Щегольков Е.В.^(1,2), Бургарт Я.В.^(1,2), Салютин В.И.^(1,2)

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

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

Нами разработаны методы получения полифторалкилсодержащих 4-(гет)арилгидразинилиденпиразолонов **5**. Для их синтеза предложено использовать два подхода. Первый способ основан на циклизации этил-2-арилгидразинилиден-3-полифторалкил-3-оксопропионатов **1** с гидразинами **2**. Во втором методе целевые продукты **5** синтезированы путем азосочетания 3-полифторалкилпиразол-3-онов **3** с хлоридами арилдиазония **4**. Следует отметить, что второй способ является наиболее предпочтительным, поскольку пиразолоны **5**, полученные данным методом, не требуют сложной очистки.



R¹=Me, CF₃, C₂F₅, C₄F₉; R²= H, Me, Ph, Tol, C₆H₄SO₂NH₂, C₆H₄SO₂Me;
R=Me, Ph; Het = Ant; Ar = Ph, Tol

Полифторалкилсодержащие 2-арилгидразинилиден-3-пиразолоны **5**, в отличие от нефторированных аналогов, оказались способными селективно ингибировать КЭ в концентрации 10⁻⁵ – 10⁻⁷ моль. Установлено, что присутствие заместителя в арильном фрагменте при атоме азота существенно снижает антикарбоксилэстеразное действие. 3-Метил-содержащие 2-арилгидразинилиден-3-пиразолоны **5** показали значительное антирадикальное действие в АВТС тесте (ТЕАС 0.8-0.86). Найдено, что толилгидразино-замещенные пиразолоны проявляют анальгетическую активность на уровне препаратов сравнения *анальгин* и *диклофенак*, причем активность N-фенил-замещенных пиразолонов с длинными фторированными заместителями превышает действие препаратов сравнения практически в два раза. Также можно отметить, что арилгидразинопиразолоны обладают низкой острой токсичностью, поскольку в дозе до 300 мг/кг выживаемость мышей составляет 100%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-03-00312).

**ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
ПРИ КРАШЕНИИ ДИСАЗОКРАСИТЕЛЕМ,
СОДЕРЖАЩИМ АЛИЗАРИНОВЫЙ СТРУКТУРНЫЙ ФРАГМЕНТ**

Ильина А.В., Атрепьева Л.В., Кудрявцева Т.Н.

Курский государственный университет
305000, г. Курск, ул. Радищева, д. 33

В последнее время актуальным является направление получения специальных протравных красителей для создания натуральных текстильных материалов. Протравное крашение имеет ряд преимуществ, таких как увеличение прочности окраски, вследствие образования нерастворимых комплексов с ионами металлов и расширение ассортимента гаммы цветов.

С этой целью в НИЛ “Органического синтеза” при оптимальных условиях был синтезирован новый дисазокраситель на основе 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислоты и сульфоализарина, способный окрашивать аминоксодержащие волокна. Полученный дисазокраситель с ализариновым фрагментом представляет собой порошок темно-коричневого цвета. Выход красителя составил 97,3%.

Растворимость красителей определяет область их применения и соответствующий режим крашения. Установлено, что синтезированный ализариновый краситель труднорастворим. При росте температуры с 20 до 90 градусов растворимость дисазокрасителя увеличивается в 5 раз, а при увеличении активной реакции среды (рН) с 3 до 11 растворимость возрастает в 1,5 раза. При крашении труднорастворимый краситель переводили в тонкодисперсное состояние, затирая его со специальными текстильно- вспомогательными веществами.

Для ализариновых красителей при предварительной обработке текстиля солями металлов реализуется механизм выбираемости красителя на волокно за счет химического связывания ионов металлов-комплексообразователей с активными центрами красителя. Технология протравного крашения с солями различных металлов позволяет закрепить краситель на волокне, придать разный цвет в зависимости от природы комплексообразователя. Кроме этого, если используются соли биоцидных металлов, то и окрашенный текстильный материал может приобретать антимикробные свойства.

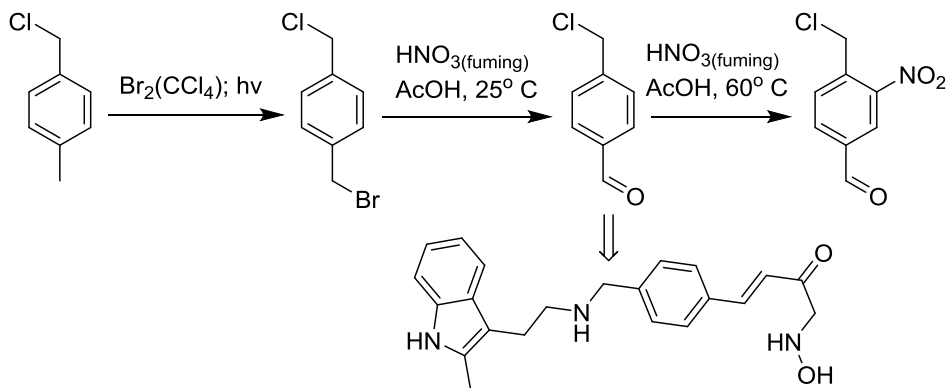
Провели крашение синтезированным дисазокрасителем натуральных текстильных материалов. Установили, что краситель хорошо окрашивает шерстяные волокна по технологии протравного крашения. По алюминиевой протраве получили глубокую ровную красно-розовую окраску, по серебряной протраве – коричневую. Разнообразие цветов при окрашивании по разным протравам указывает на образование комплексов на волокне. Высокая устойчивость таких комплексов на шерстяном текстильном материале доказана испытаниями прочности окраски при обработке в мыльно-содовом растворе и в дистиллированной воде.

**РАЗРАБОТКА МЕТОДА СИНТЕЗА
4-ХЛОРМЕТИЛ-3-НИТРОБЕНЗАЛЬДЕГИДА***Казанцев Д.А.⁽¹⁾, 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 перспективных направлений модификации полимеров является их фотосенсибилизация. Функциональные материалы, способные к обратимому фотохимически инициируемому изменению пространственного строения, востребованы для инновационных материалов в медицине и биотехнологии, например, в качестве подложек для мягкой обратной иммобилизации живых клеток.

Целью данной работы является разработка препаративного метода синтеза 4-хлорметил-3-нитробензальдегида – нового фотосенсибилизатора для обратимой сшивки полиаминов.

Стандартные подходы не показали удовлетворительных результатов при решении данной синтетической задачи. Синтез целевого соединения был осуществлен по приведенной ниже схеме.



Примечательной является стадия нитрования 1-бромметил-4-хлорметилбензола. Первоначально в мягких условиях происходит превращение бромметильной группы в альдегидную. Повышение температуры и увеличение продолжительности синтеза приводит к началу процесса нитрования. Получаемый промежуточный продукт также может быть использован в качестве билдинг блока в синтезе нового противоопухолевого препарата панобиностата.

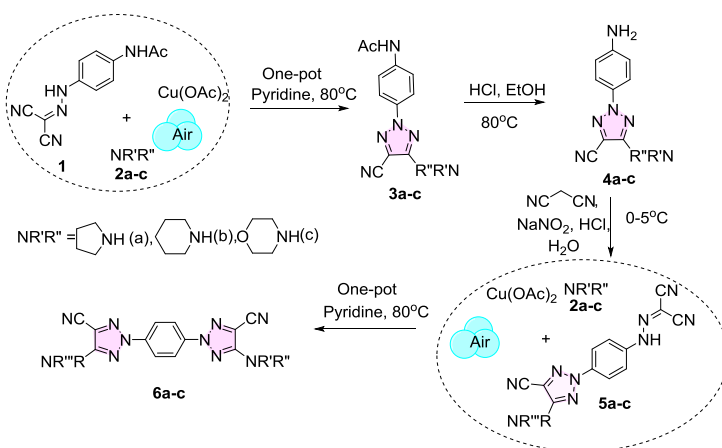
СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИС-((5-АМИНО)-1,2,3-ТРИАЗОЛОВ)

Калимуллина Л.Р.⁽¹⁾, Сафронов Н.Е.⁽¹⁾, Бельская Н.П.⁽¹⁾

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

2-Арил-1,2,3-триазолы, являются одним из важнейших классов гетероциклических соединений. Они находят широкое применение в качестве биологически активных веществ в медицинской химии и сельском хозяйстве, сенсоров, флуоресцентных отбеливателей и фотостабилизаторов в промышленности тонкого органического синтеза [1,2].

По разработанной ранее схеме мы синтезировали производные бис-(1,2,3-триазол-4-карбонитрилов) **6a-c** (см. схему).



Синтез бис-((5-амино)-1,2,3-триазолов-4-карбонитрилов)

Строение и оптические свойства бистриазолов **6a-c** были изучены с помощью УФ- и флуоресцентной спектроскопии. Для спектров поглощения и эмиссии бисгетероциклических флуорофоров характерно смещение максимума поглощения и испускания в длинноволновую область по сравнению с моногетероциклическими производными, что является следствием увеличения системы сопряжения.

1. Lauria A., Delisi R., Mingoia F. et al. 1,2,3-Triazole in heterocyclic compounds, endowed with biological activity, through 1,3-dipolar cycloadditions // 2014. Eur J Org Chem. Vol. 16. P. 3289–3306.

2. Safronov N.E., Fomin T.O., Minin A.S. et al. 5-Amino-2-aryl-1,2,3-triazol-4-carboxylic acids: Synthesis, photophysical properties, and application prospects // Dyes and Pigments. 2020. V. 178. P. 108343.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 20-13-00089.

**ПРОИЗВОДНЫЕ ТЕТРАГИДРОПИРАНА
В ФИТОРЕМЕДИАЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ПОЧВ
ОТ СТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ**

Калугин С.Н.⁽¹⁾, Русинов В.Л.⁽²⁾, Нуржанова А.А.⁽³⁾,

Цукерман М.В.⁽¹⁾, Асылханов Ж.С.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Казахский национальный университет
050040, г. Алматы, пр. Аль-Фараби, д. 71

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

⁽³⁾ Институт биологии и биотехнологии растений
050040, г. Алматы, ул. Тимирязева, д. 45

Использование пестицидов привело к проблеме загрязнения почв. Наиболее эффективным методом очистки почв от стойких органических загрязнителей является фиторемедиация, где ключевая роль отводится фиторемедиантам – растениям, способным концентрировать загрязнители в биомассе [1].

В качестве интенсификаторов фиторемедиационной технологии очистки почв были получены 2,2-диметил-4-(5'-амино-1',2',4'-триазоло-3'-тиопропинил)-тетрагидропиран-4-ола (соединение I), 3-пропил-4-(5'-амино-1',2',4'-триазоло-3'-тиопропинил)тетрагидропиран-4-ола (соединение II) и 3-амил-4-(5'-амино-1',2',4'-триазоло-3'-тиопропинил)тетрагидропиран-4-ол (соединение III). В качестве фиторемедиантов были выбраны *Xanthium strumarium* и *Amaranthus*.

В исследованиях использовалась загрязнённая почва с высоким содержанием пестицидами 4,4'-ДДД (562 ± 17 мкг/кг), 4,4'-ДДЕ (467 ± 28 мкг/кг), взятая возле хранилища пестицидов в Алматинской области.

Высаженные растения обработаны однократно растворами интенсификаторов (I – III) с концентрацией (10^{-4}) масс.%. Определение содержания пестицидов в почве осуществлено до и после эксперимента, а анализ содержания пестицидов в растениях, собранных в период цветения, проведен на газовом хроматографе с электрозахватным детектором. Результаты представлены в таблице.

Варианты опыта	<i>Xanthium strum.</i>	<i>Amaranthus</i>	<i>Xanthium strum.</i>	<i>Amaranthus</i>
	Концентрация пестицидов в наземной части растения, мкг/кг		Извлечение пестицидов в подземной части растения, мкг/кг	
Контроль	$110,8 \pm 8,9$	$85,4 \pm 12,0$	$354,0 \pm 10,5$	$285,8 \pm 10,4$
Соединение I	$130,2 \pm 10,5$	$125,4 \pm 10,7$	$523,8 \pm 13,6$	$381,2 \pm 8,6$
Соединение II	$137,6 \pm 13,4$	$129,8 \pm 10,6$	$548,0 \pm 15,0$	$377,8 \pm 7,2$
Соединение III	$152,8 \pm 9,9$	$125,8 \pm 9,7$	$447,8 \pm 10,4$	$384,0 \pm 7,6$

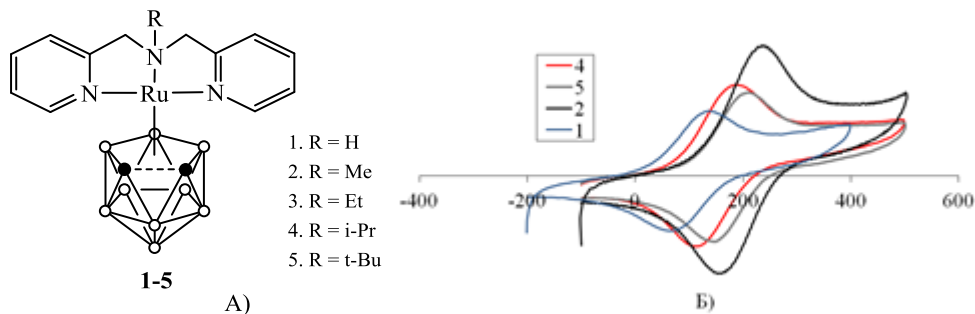
СИНТЕЗ НОВЫХ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССА АТРП НА ОСНОВЕ РУТЕНАКАРБОРАНОВ

Кальтенберг А.А., Гришин И.Д.

Нижегородский государственный университет
603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23

Полимеризация по механизму с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization) является актуальным направлением современной химии высокомолекулярных соединений. Данный процесс основан на обратимом переносе атома галогена между растущей полимерной цепью и комплексом переходного металла, а в качестве его катализаторов традиционно выступают металлокомплексы, способные к обратимому окислению. Примером таких соединений могут служить рутенакарборановые комплексы, содержащих бидентатные лиганды, интерес к которым, кроме того, обусловлен неклассическим строением карборанового кластера: атомы бора соединены посредством электронодефицитных связей.

В данной работе рассмотрен синтез новых рутенакарборанов, содержащих тридентатные триазотные лиганды. Новые комплексы **1-5** (см. рисунок) были получены по реакции замещения из известного 3-Cl-3-H-3-(PPh₃)₂-*closo*-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁.



А) Структуры полученных рутенакарборанов (II)

Б) Кривые ЦВА, зарегистрированные для полученных соединений

Исследования полученных соединений методом рентгеноструктурного анализа показали, что синтезированные комплексы имеют *псевдоклозо*-конфигурацию, характеризующуюся расстоянием между атомами углерода, превышающим сумму их ковалентных радиусов. Полученные соединения являются первыми примерами *псевдоклозо*-металлакарборанов, не имеющих объемных заместителей на атомах углерода в карборановой корзине.

Исследования методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) показали, что соединения **1-5** способны к обратимому окислению, и, следовательно, могут потенциально выступать в роли катализаторов процесса полимеризации методом АТРП.

Работа выполнена при поддержке РФФ 18-73-10092.

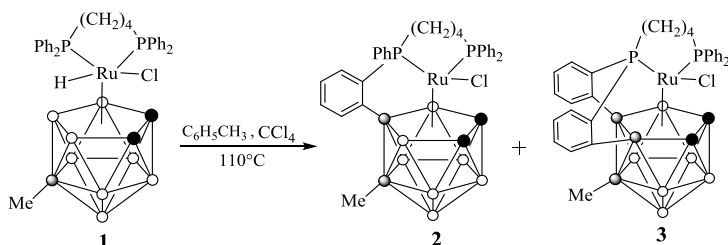
ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ НА ОСНОВЕ 5-МЕС₂В₉-КАРБОРАНОВОГО ЛИГАНДА В КАТАЛИЗЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Князева Н.А., Зимина А.М., Гришин И.Д.

Нижегородский государственный университет
603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23

Одним из наиболее эффективных методов получения полимеров с заданным молекулярно-массовым распределением является контролируемая радикальная полимеризация с переносом атома, известная как Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP). Среди предложенных к настоящему времени катализаторов процесса ATRP следует выделить карборановые комплексы рутения, характеризующиеся высокой эффективностью и термической стабильностью.

В работе представлен синтез нового комплекса рутения – 3,3-(Ph₂P(CH₂)₄PPh₂)-3-H-3-Cl-9-Me-κлозо-3,1,2-RuC₂B₉H₁₀ (**1**) на основе нидокарборанового лиганда, содержащего метильный заместитель в нижнем поясе корзины, [5-Me-7,8-C₂B₉H₁₁]. При термоллизе соединения **1** в течение 5 часов в толуоле при температуре 110 °С в присутствии небольшого количества четыреххлористого углерода (CCl₄) образуются рутенакарбораны (**2**) и (**3**), содержащие в своей структуре *орто*-фениленциклоборированные фрагменты (см. схему).



Получение карборановых комплексов рутения **2** и **3**

Полученные кластеры были использованы в качестве катализаторов полимеризации метилметакрилата по механизму ATRP. Процесс проводили при 80 °С при использовании в качестве инициатора CCl₄. Показано, что наибольшая скорость процесса наблюдается в случае использования в катализе полимеризации комплекса **1**, однако проведение процесса в присутствии соединений **2** и **3** позволяет добиться лучшего контроля над молекулярно-массовым распределением. Применение в качестве катализаторов соединений **2** и **3** позволяет получать образцы, характеризующиеся более низкими значениями коэффициента полидисперсности, чем образцы, полученные в присутствии их незамещенных аналогов или рутенакарборанов, содержащих метильные заместители при атомах углерода в верхнем поясе карборанового лиганда, в аналогичных условиях.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 18-73-10092).

8-ГИДРОКСИ-5-НИТРОХИНОЛИН КАК С-НУКЛЕОФИЛЬНЫЙ КОМПОНЕНТ С,С-СОЧЕТАНИЯ С ХИНАЗОЛИНОМ

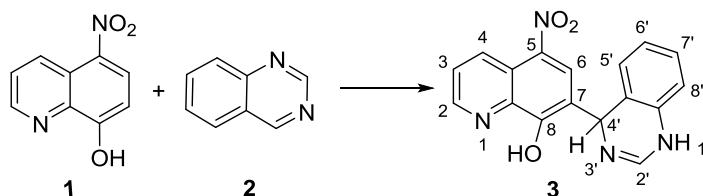
Коптяева О.С., Ельцов О.С., Цмокалюк А.Н., Азев Ю.А.

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

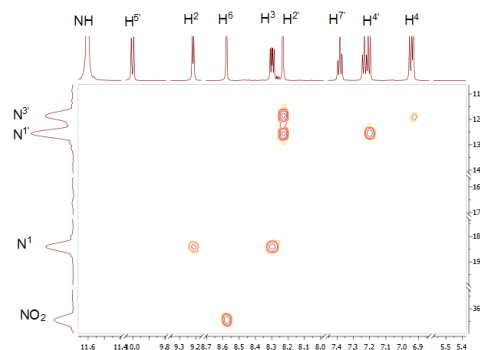
5-Нитро-8-оксихинолин (нитроксалин) – известное противомикробное средство из группы оксихинолинов [1]. Модификация лекарственного препарата является актуальной задачей для повышения его эффективности.

Квантово-химические расчеты показали, что в наибольшей степени электронная плотность (ВЗМО) локализована при атоме С⁷ молекулы нитроксалина **1**.

Нами обнаружено, что 5-нитро-8-оксихинолин **1** взаимодействует с хиназолином **2** в присутствии кислоты с образованием стабильного σ-аддукта **3**.



Анализ двумерных ¹H-¹³C HSQC, ¹H-¹³C HMBC и ¹H-¹⁵N HMBC спектров подтверждает строение соединения **3**.

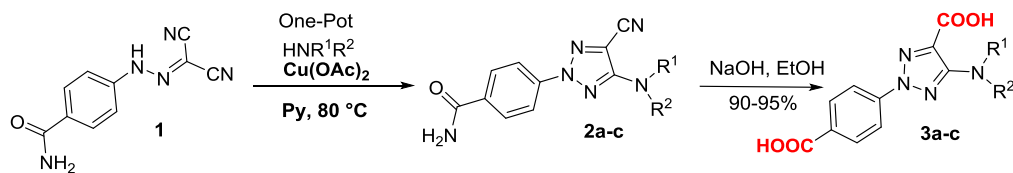


Интересно, что посредством реакции С,С-сочетания в условиях кислотного катализа получен стабильный σ-аддукт, состоящий из препарата «нитроксалин» на гетероциклическом хиназолиновом носителе.

ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ 2-АРИЛ-1,2,3-ТРИАЗОЛДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ*Косменюк И.А., Сафронов Н.Е., Бельская Н.П.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Гетероциклические карбоновые кислоты представляют большой практический интерес, поскольку используются в различных областях органической химии, биологии и медицины. Они являются важными билдинг-блоками для синтеза различных производных, таких как амиды, эфиры, гидразиды, и гетероциклы с различными физико-химическими свойствами и биологической активностью [1,2].

Целью настоящего исследования явилось изучение оптических и физико-химических свойств 2-арил-1,2,3-триазолдикарбоновых кислот **3a-c**, схему синтеза которых мы предложили ранее (см. схему) [3].

**Синтез дикарбоновых кислот 2-арил-1,2,3-триазолов**

Мы изучили оптические свойства триазолдикарбоновых кислот **3a-c** в разбавленном растворе ДМСО и показали, что положения максимумов поглощения и эмиссии, а также квантовые выходы зависят от структуры аминного заместителя у С5 атома триазольного цикла. Изучение поведения кислот при изменении pH среды от кислой до щелочной (pH 1-12) приводит к гипсохромному смещению максимума эмиссии (до 430-440 нм) и увеличению квантового выхода в 11-20 раз.

1. Shi A., Wang D., Wang H. et al. Synthesis and bioevaluation of 2-phenyl-5-methyl-2H-1,2,3-triazole-4-carboxylic acid/carbohydrazide derivatives as potent xanthine oxidase inhibitors // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 114879–114888.
2. Zhang H., Ryono D.E., Devasthale P. et al. Design, synthesis and structure-activity relationships ofazole acids as novel, potent dual PPAR alpha/gamma agonists // Bioorg Med Chem Lett. 2009. V. 19. P. 1451–1456.
3. Safronov N., Fomin T., Minin A. 5-Amino-2-aryl-1,2,3-triazol-4-carboxylic acids: Synthesis, photophysical properties, and application prospects // Dyes and Pigments. 2020. V. 178. P. 108343.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 20-13-00089.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ КАМЕННОУГОЛЬНОГО И НЕФТЯНОГО ПЕКОВ С α -МЕТИЛСТИРОЛОМ

Красикова А.П.^(1,2), Андрейков Е.И.^(1,2)

⁽¹⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

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

⁽²⁾ АО «Восточный научно-исследовательский углехимический институт»

620990, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта, д. 14

Исследована реакция переноса водорода к α -метилстиролу от каменноугольного (КП) и нефтяных (НП) пеков. КП и НП состоят преимущественно из полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), которые обычно не рассматриваются, в отличие от гидроароматических углеводородов, как доноры водорода в реакциях, сопровождающихся переносом водорода, поэтому исследование подобных реакций представляет интерес.

Установлено, что в интервале температур 300-360 °С, происходит перенос водорода от КП и НП к α -метилстиролу с образованием кумола с высокой селективностью. Пеки выступают в роли донора водорода, а α -метилстирол – в роли акцептора водорода.

Превращение α -метилстирола в кумол идёт по радикальному механизму. Предполагаемая схема реакции переноса водорода от соединений пеков к α -метилстиролу, представлена на рисунке.

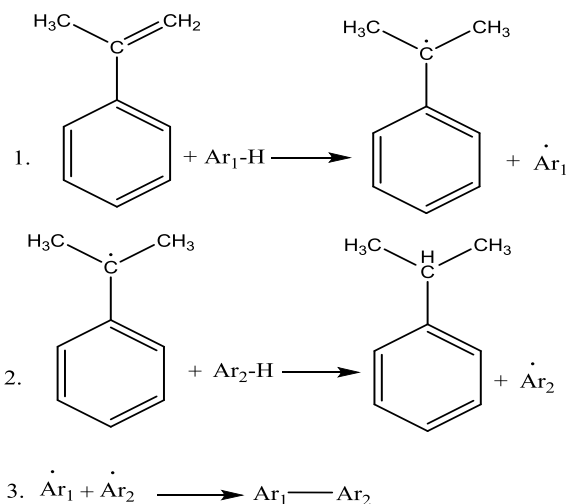


Схема реакции переноса водорода от пека к α -метилстиролу
(примечание: $\text{Ar}_1\text{-H}$ и $\text{Ar}_2\text{-H}$ – ПАУ пеков)

Перенос водорода от пеков к α -метилстиролу инициирует реакции дегидрогенизационной поликонденсации соединений, входящих в состав пеков.

**СПОСОБ СИНТЕЗА
4,4,4-ТРИФТОР-3-ОКСО-2-(ПРОПАН-2-ИЛ)БУТАНОАТА
И ЕГО РЕАКЦИИ С ГИДРАЗИНАМИ**

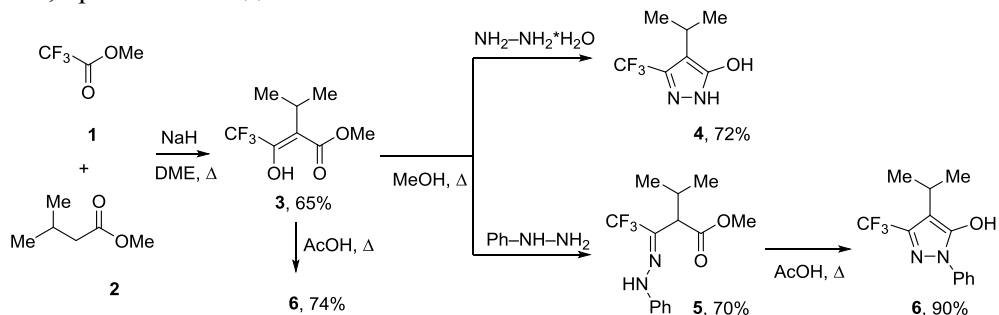
Лапшин Л.С.^(1,2), Щегольков Е.В.⁽²⁾, Бургарт Я.В.⁽²⁾, Салютин В.И.⁽²⁾

⁽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

Нами разработан оригинальный способ синтеза метил 4,4,4-трифтор-3-оксо-2-(пропан-2-ил)бутаноата **3**, который ранее получали взаимодействием 1-метокси-3-метил-1-бутен-1-ил]окси}(триметил)силана с 4-диметил-1-трифторацетил-пиридиниум трифторацетатом [1]. Однако метод, представленный в литературе, имеет ряд недостатков: многостадийность, использование технологии Шленка и, как следствие, низкий общий выход ~ 30%.

Для получения оксоэфира **3** нами предложено использовать классическую конденсацию Кляйзена коммерчески доступных метиловых эфиров трифторуксусной **1** и изовалериановой **2** кислот. Оптимальными условиями для его синтеза оказалось кипячение реагентов в диметоксиэтаноле в течение 40 ч в присутствии NaH, при этом выход составил 65%.



Взаимодействием оксоэфира **3** с гидразингидратом при кипячении в метаноле получен пиразол **4**. В отличие от этого, его реакция с фенилгидразином в аналогичных условиях дает основание Шиффа **5** за счет конденсации по трифторацетильной группе. Дальнейшее кипячение полупродукта **5** в ледяной уксусной кислоте приводит к циклизации имина в фенил-замещенный пиразол **6**. Пиразол **6** был также получен непосредственно при кипячении оксоэфира **3** в уксусной кислоте. Синтезированные пиразолы **4**, **6** являются предшественниками для синтеза трифтометильного аналога известного анальгетика *пропифеназона*.

1. Simchen G., Schmidt A. 4-Dimethylamino-1-Trifluoroacetyl-Pyridinium-Trifluoroacetat: Ein Effizientes Reagens Zur Synthese von Trifluormethyl-1,3-Dicarbonyl-Verbindungen // Synthesis. 1997. V. 1. P. 117–120.

Работа выполнена в рамках государственного задания АААА-А19-119011790130-3.

**ОРГАНОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ
ЕНАМИН-АЗИДНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ
В СИНТЕЗЕ 1,4,5-ТРИЗАМЕЩЕННЫХ 1,2,3-ТРИАЗОЛОВ**

Лыткина А.А., Сокольникова Т.В.

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

В работе продемонстрирована высокая эффективность применения диэтанолamina в качестве органического катализатора в реакциях циклоприсоединения органических (в том числе и гетероциклических) моно-, ди- и триазидов к СН-активированным субстратам. В результате был синтезирован ряд функционально-замещенных би- и полициклических систем с высокими выходами (см. рисунок).

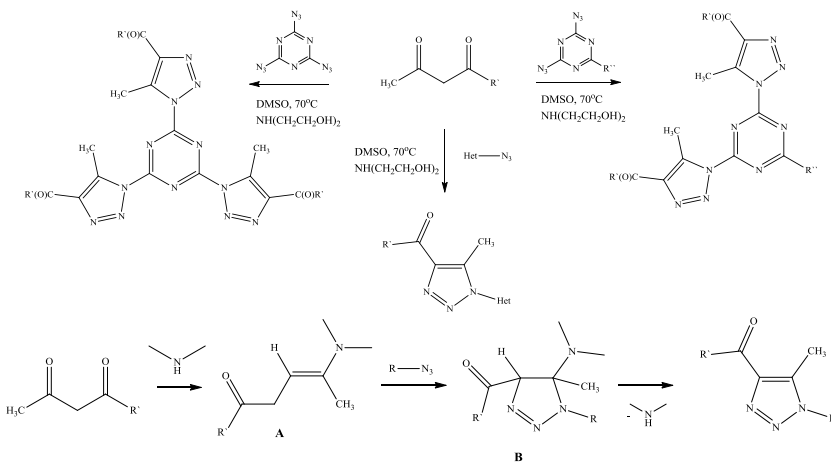


Схема взаимодействия СН-активированного субстрата с моно-, ди- и триазидами с описанием механизма реакции

Большую эффективность диэтанолamina в роли катализатора можно объяснить влиянием терминальных гидроксильных групп, способных образовывать внутримолекулярные водородные связи с протоном цикла структуры **В** (рис. 1), что в свою очередь, облегчает последующую ароматизацию за счет элиминирования исходной молекулы катализатора. Кроме того, гидроксильные группы в структуре переходного енамина **А** (рис. 1) также могут участвовать в образовании внутримолекулярной водородной связи с β -атомом углерода двойной связи, тем самым повышая ее дипольрофильность и реакционную способность при атаке азид-анионом. Таким образом, оба этих фактора в совокупности повышают эффективность диэтанолamina как катализатора в реакции енамин-азидного присоединения по сравнению с другими примерами каталитических систем, приведенных в литературе.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Иркутской области в рамках научного проекта № 20-43-383003 p_мол_a.

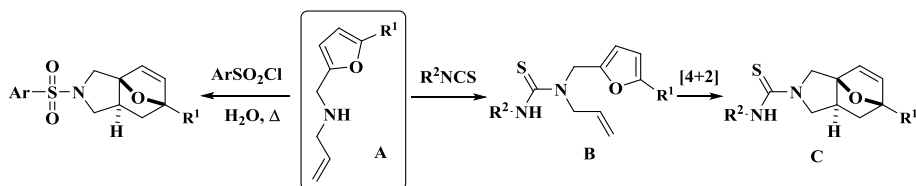
**ПЕРВЫЙ ПРИМЕР СИНТЕЗА
3а,6-ЭПОКСИИЗОИНДОЛ-2(3*H*)-КАРБОТИОАМИДОВ**

Магрычева Д.С., Ягинская Е.А., Червякова Л.В., Зайцев В.П.

Российский университет дружбы народов
117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6

На протяжении последнего десятилетия производные тиомочевин являются одним из активно изучаемых объектов медицинской химии благодаря широкому спектру фармакологических, биологических и терапевтических свойств [1]. Изоиндолный фрагмент в свою очередь встречается в алкалоидах (*Cytochalasin B*) и других биологически активных молекулах [2].

Ранее нашими коллегами было осуществлено сульфарилирование атома азота с последующей циклизацией аллильного остатка на фурановый фрагмент в различных *N*-аллилфурфуриламинов **A** [3]. В настоящей работе показана возможность получения различных эпоксиизоиндолов **C** на основе последовательности реакции нуклеофильного присоединения вторичной аминогруппы к изотиоцианатам с последующей внутримолекулярной термической циклизацией в промежуточных *N*-аллил-*N*-фурфурилтиомочевинах **B**.



Так, кипячение аллилфурфуриламинов **A** с соответствующими изотиоцианатами в бензоле в течение 6-8 часов приводит к образованию эпоксиизоиндолилтиомочевин **C** с выходами от умеренных до высоких.

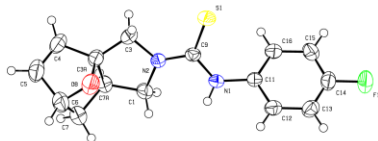
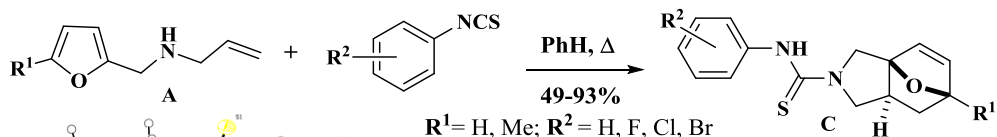


Рисунок 1 - Молекулярная структура (3а*RS*,6*RS*,7а*RS*)-*N*-(4-фторфенил)-1,6,7а-тетрагидро-3а,6-эпоксиизоиндол-2-карботиоамида

1. Steppeler F. et al. // *Molecules*. 2020. V. 25. – P. 401.
2. Firth J.D. et al. // *Chem. Commun.* 2016. – V. 52. P. 9837.
3. Nadirova M.A. et al. // *Tetrahedron*. 2021. DOI:10.1016/j.tet.2021.132032

Публикация выполнена в ОИХИ при поддержке Программы стратегического академического лидерства РУДН.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-ОКСАЗОЛИДИНОНА С ИМИДАЗОЛАМИ

Маленьких Н.А.^(1,2), Семенова А.М.⁽²⁾, Пестов А.В.^(1,2)

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

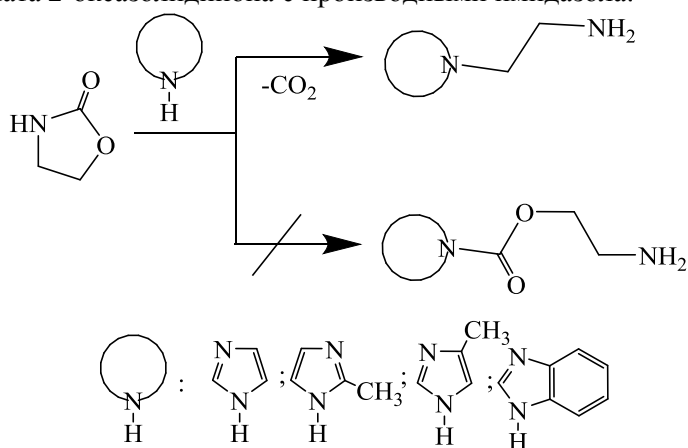
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

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

Высокая ценность карбаматов обусловлена их широким применением. Данные N-алкил- и N-арилфункциональные производные формируют макромолекулярные цепи одного из важнейших классов конструкционных полимеров – полиуретанов. Низкомолекулярные производные карбаматов обладают высокой биологической активностью, что обеспечивает их повсеместное использование в сельском хозяйстве для защиты урожая от насекомых и животных, а также в виде ряда фармацевтических препаратов, в том числе как антибиотиков.

С учетом ранее выявленной амбидентной электрофильностью органических карбонатов с целью выявления особенностей реакционной способности карбаматов с N-нуклеофилами в настоящей работе изучено взаимодействие циклического карбамата 2-оксазолидинона с производными имидазола.



Взаимодействие осуществляли в различных растворителях и в присутствии основания путем кипячения реакционной массы с обратным холодильником. Для выделения продуктов использовали перегонку при пониженном давлении. Строение и состав полученных соединений устанавливали с помощью данных элементного анализа, ИК-Фурье и ЯМР ¹H спектроскопии. Как следует из полученных данных, 2-оксазолидинон в реакции с исследованными производными имидазола осуществляет 2-аминоэтилирование. Образование карбаматов не зафиксировано. При этом необходимо использовать сильное основание, например, 1,5-диазабицикло(4.3.0)нон-5-ен в каталитических количествах.

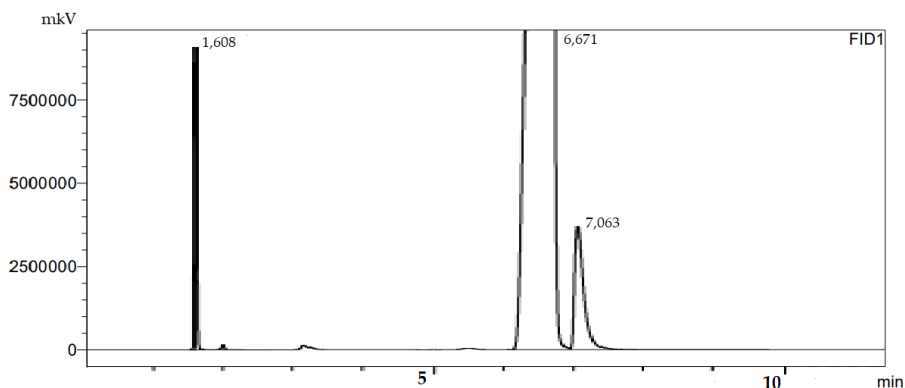
**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОДНОАТОМНЫХ СПИРТОВ МЕТОДОМ
ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ НА КОЛОНКЕ SH-STABILWAX-DB***Мальшев А.Н., Меньшиков С.Ю.*Уральский государственный горный университет
620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, д. 30

Капиллярная колонка была использована для исследования одноатомных спиртов, а также незамерзающих жидкостей в соответствии с ТУ 20.59-001-39528361-2019 (ТУ). Было определено время удерживания спиртов: метанола, этанола, изопропилового спирта, бутилового спирта, изоамилового спирта.

Условия хроматографирования: газовый хроматограф Shimadzu GC-2030 с ПИД, газ-носитель – N₂ (25,5 мл/мин), SH-Stabilwax-DB (30 м, 0,53 мм, 1,0 μm); температура в инжекторе и детекторе - 200 °С; анализ проводился в режиме программирования температуры термостата – начальная температура - 40 °С, через 10 минут подъем температуры до 125 °С со скоростью 6 °С в минуту, конечная температура удерживалась в течение 10 минут до окончания анализа.

На данной колонке время удерживания изопропилового спирта оказалось меньше времени удерживания этилового (см. рисунок). Содержание основного вещества – 93,03 % (рассчитано методом нормализации).

При анализе незамерзающей жидкости время удерживания изопропилового спирта уменьшилась почти на 2,5 минуты, в то время как время удерживания метанола практически сохранилось.



Хроматограмма изопропилового спирта, содержащего в качестве примесей метанол и этанол

В соответствии с ТУ содержание изопропанола должна составлять 26,5 %, а ПАВ < 0,5 %. По-видимому, этого количества ПАВ достаточно для такого значительного уменьшения времени удерживания изопропанола.

Исследование подготовлено в соответствии с государственным заданием на выполнение НИР для ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет» № 075-03-2021-303 от 29.12.2020.

Рt-СОДЕРЖАЩИЙ ПОЛИМЕРНЫЙ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ СИНТЕЗА ГЛЮКОНОВОЙ И ГЛЮКАРОВОЙ КИСЛОТ ИЗ ЦЕЛЛОБИОЗЫ*Манаенков О.В., Кислица О.В., Антонов Е.В., Раткевич Е.А., Матвеева В.Г.*

Тверской государственный технический университет

170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22

Исследования процессов гидролитического окисления дисахаридов являются первым шагом к разработке технологий прямой конверсии растительных полисахаридов, в первую очередь, целлюлозы, в альдоновые и альдаровые кислоты, широко использующиеся в химическом синтезе и различных областях промышленности. В частности, глюконовая кислота используется в пищевой, фармацевтической, текстильной и металлургической промышленности. Глюкардовая кислота также является важным соединением с широкими перспективами использования в пищевой промышленности, медицине, в производстве моющих средств.

Цель данной работы – исследование процесса гидролитического окисления целлобиозы (4-(β-глюкозидо)-глюкозы) до глюконовой и глюкардовой кислот в присутствии Рt-содержащего катализатора на основе мезопористой матрицы сверхсшитого полистирола (СПС) – 3 % Рt/СПС MN270.

В ходе работы была показана перспективность использования Рt-содержащих каталитических систем на основе полимерной матрицы сверхсшитого полистирола в процессе гидролитического окисления целлобиозы до глюконовой и глюкардовой кислот. При температуре 145 °С, давлении O₂ 5 бар, весовом соотношении субстрат/катализатор 4/1 выход глюконовой и глюкардовой кислот достигает 21,6 и 63,4 %, соответственно. Синтезированный катализатор оказался стабильным в гидротермальных условиях процесса и был использован, минимум, в трёх последовательных циклах использования, без заметной потери активности.

Полученные результаты в перспективе могут быть использованы для создания технологии каталитической конверсии растительных полисахаридов, в первую очередь, целлюлозы, в альдоновые и альдаровые кислоты, широко использующиеся в химическом синтезе, пищевой, фармацевтической и других областях промышленности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-19-00490) и Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 20-08-00079, 18-29-06004).

SYNTHESIS OF INDOLINE DITHIOCARBAMATE METAL COMPLEXES*Markina D.B.*^(1,2), *Mukanova M.S.*⁽²⁾⁽¹⁾ Kazakh National University

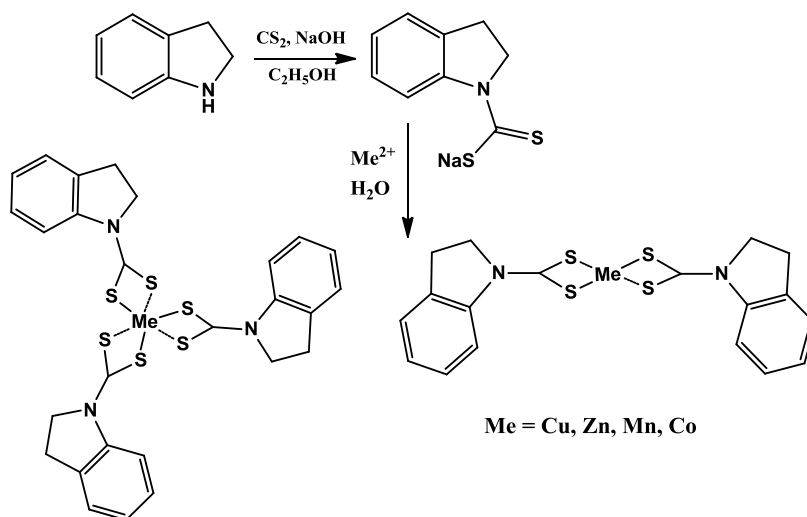
050040, 71 al-Farabi Ave., Almaty, Kazakhstan

⁽²⁾ Institute of Chemical Sciences

050040, 106 Sh. Ualikhanov St., Almaty, Kazakhstan

Dithiocarbamates are worthy of attention organosulfur compounds that find application in several fields from agriculture and to medicine. Dithiocarbamates are well known metal complexing agents. They can form complexes containing a wide variety of transition metal ions (Cu, Zn, Mn, Pt etc.) and commonly used as chelating ligands. This chelating capability allows them to be used as antidotes against metal poisoning or in waste water treatment of heavy metals. Metal complexes with dithioligands, as dithiocarbamates, dithiophosphates, as well as thiol derivatives have shown relevant antitumor, antibacterial, antifungal and against cancer activities.

A series of indoline dithiocarbamate complexes with different metals (Co, Mn, Cu, Zn) were synthesized as shown in scheme 1. Dithiocarbamates were prepared using indoline and carbon disulfide in the presence of alkali. Then, salt of the corresponding metal was added to a water solution of sodium indoline-1-carbodithioate to produce complexes.



This protocol shows quiet good yields of resulting metal complexes (44 - 88 %). Structure of sodium indoline-1-carbodithioate was confirmed by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopic method and content of the corresponding metals in the complexes was determined by atomic adsorption spectrometry. Analysis of spectrometric data agree with the proposed structures of indoline dithiocarbamate metal complexes.

СИНТЕЗ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ 5,6-ДИМЕТОКСИИНДОЛ-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

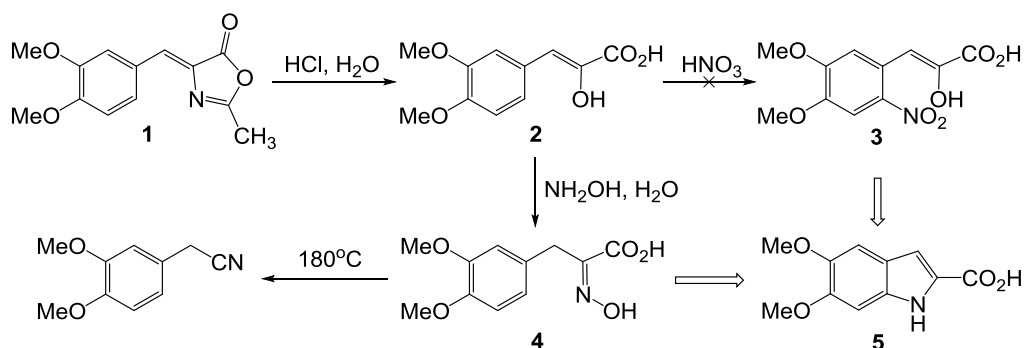
Мартьянов Г.С.^(1,2), Барабанов М.А.⁽²⁾, Пестов А.В.^(1,2)

⁽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-диметоксииндол-2-карбоновой кислоты – ключевого интермедиата в синтезе DHICA.



Азлактон **1** был синтезирован по классическому способу Эрленмейера. В результате гидролиза азлактона **1** при кипячении в разбавленной соляной кислоте образуется пировиноградная кислота **2**. Однако при нитровании кислоты **2** уже в мягких условиях идет окислительно-восстановительный процесс и вместо ожидаемой нитрокислоты **3** образуется низкоплавкая смесь продуктов. Поэтому пировиноградная кислота **2** в результате реакции с гидроксиламином была переведена в оксим **4**. Обнаружено, что данный оксим при плавлении разлагается и переходит в 3,4-диметоксифенилацетонитрил, однако оксим **4** может быть трансформирован в целевой интермедиат **5** с помощью видоизмененной реакции Небера. Кроме того, целевая кислота **5** может быть получена восстановлением нитрокислоты **3**.

1. Dayam R., Deng J., Neamati N. HIV-1 integrase inhibitors: 2003–2004 update // Medicinal Research Reviews. 2006. V. 26, № 3. P. 271–309.

СИНТЕЗ 4-АРИЛ- И 4-ФЕНИЛЭТИНИЛ-5-ПОЛИФТОРАЛКИЛ-АНТИПИРИНОВ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИЙ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ

Мацнева Д.А.^(1,2), Щегольков Е.В.⁽²⁾, Бургарт Я.В.⁽²⁾, Салютин В.И.⁽²⁾

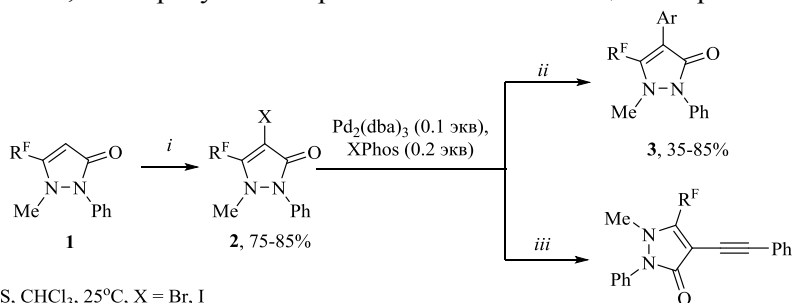
⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

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

Ранее нами были синтезированы перспективно-анальгетически активные полифторалкил-содержащие антипирины. В докладе обсуждаются подходы к их функционализации по положению С4 за счет реакций кросс-сочетания по Сузуки и Соногашира, которые широко используются в органическом синтезе для создания С—С связи. Сначала нами синтезированы 4-бром(йод)-4-полифторалкил-антипирины **2** обработкой исходных гетероциклов **1** *N*-бром- или йодсукцинимидом (NXS). Поиск оптимальных условий кросс-сочетания по Сузуки для получения 4-арил-5-(полифторалкил)-антипирин **3** выявил, что наиболее результативным является применение каталитической системы реакции Бухвальда-Хартвига с использованием в качестве палладиевого катализатора Pd₂(dba)₃ и фосфониевого лиганда – XPhos в присутствии K₂CO₃ в этаноле. Для синтеза 1-метил-2-фенил-4-(фенилэтинил)-5-(полифторалкил)-1,2-дигидро-3*H*-пиразол-3-онов **4** по реакции Соногаширы галоген-антипирин **2** с фенилацетиленом оказалось эффективной аналогичная каталитическая система Pd₂(dba)₃-XPhos, но в присутствии триэтиламина и CuI в ацетонитриле.



i: NXS, CHCl₃, 25°C, X = Br, I

ii: ArV(OH)₂ (2 экв), K₂CO₃ (2.5 экв), EtOH:H₂O (4:1), 25 или 100°C

iii: PhC≡CH (1.1 экв), Et₃N (1 экв), CuI (0.02 экв), MeCN, 25 или 80°C

R^F = CF₃, C₂F₅, C₃F₇, C₄F₉; Ar = Ph, C₆H₄SMe-4

XPhos - 2-дициклогексилфосфино-2',4',6'-три-изопропил-1,1'-бифенил

Во всех реакциях наиболее продуктивно использовать в качестве исходных реагентов йод-антипирин, поскольку они вступают в реакции кросс-сочетания при комнатной температуре, что позволяет избежать побочный процесс дегалогенирования и повысить выход целевых продуктов.

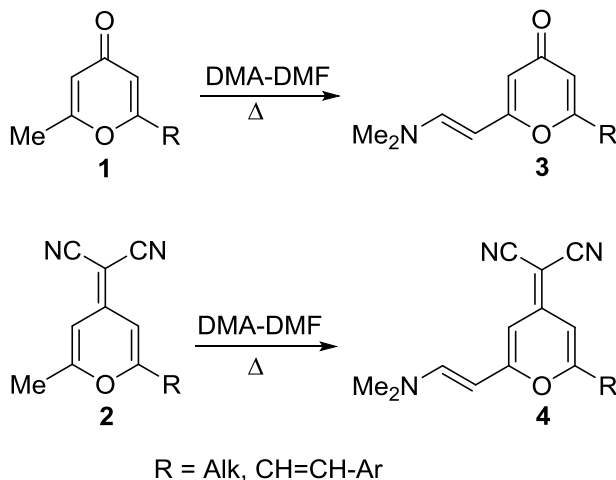
Работа выполнена в рамках темы государственного задания АААА-А19-119011790134-1.

**ИЗУЧЕНИЕ МОНОЕНАМИНИРОВАНИЯ
4-ПИРОНОВ И 4-МЕТИЛЕН-4H-ПИРАНОВ***Мельников О.Э., Обыденнов Д.Л., Сосновских В.Я.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Енамино-замещенные 4-пироны представляют интерес как сопряженные структуры, а также как полиэлектрофильные субстраты для конструирования азаетероциклов.

В данной работе исследовано енаминирование 2-метил-4-пиронов **1** и 2-метил-4-метилден-4H-пиранов **2** помощью диметилацетала диметилформаида при нагревании. Показано, что реакция приводит к получению сопряженных структур **3** и **4**, которые представляют дальнейший интерес как перспективные флуорофоры. Енаминирование 4-(дицианометилден)-4H-пиранов **2** происходит в более мягких условиях и с бóльшими выходами по сравнению с 4-пиронами **1**, что вероятно связано с присутствием двух акцепторных заместителей в 4-ом положении.

Более детальное изучение влияния условий и природы заместителей на процесс енаминирования будет представлен в докладе.

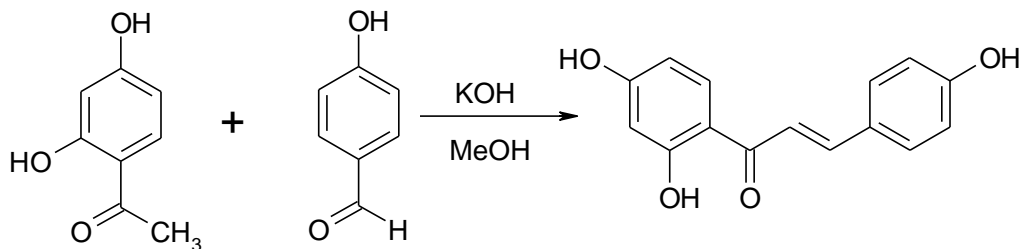


Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 18-13-00186.

**НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ 1-(2,4-ДИГИДРОКСИФЕНИЛ)-
3-(4-ГИДРОКСИФЕНИЛ)ПРОП-2-ЕН-1-ОНА***Москвичева А.А., Костерина М.Ф.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Халконы – 1,3-дифенил-2-пропен-1-оны, представляют значительный интерес для химиков и биохимиков, что обусловлено несколькими факторами: легкостью их синтеза, высокой фармакологической активностью синтетических и природных халконов, а также возможностью использования в качестве ценных синтетических интермедиатов, например, в синтезе различных гетероциклических соединений.

В последние несколько лет изучение методик синтеза халконов привело к выводу о том, что наиболее эффективна конденсация ароматических альдегидов с ацетофеноном и его производными в кислой или щелочной среде. Однако получение 2,4,4'-тригидроксиалкона в щелочных условиях в этаноле весьма затруднено и выход по литературным данным неоднозначен и составляет от 10 до 80 %. Нами была исследована реакция получения 2,4,4'-тригидроксиалкона в этаноле в присутствии щелочи, при этом был выделен побочный продукт, который доказал, что в данных условиях протекает реакция Канниццаро. Также процесс выделения конечного продукта был многоэтапным.



Поэтому нами была проведена реакция между 2,4-гидроксиацетофеноном и 4-гидроксибензальдегидом в щелочных условиях в присутствии метанола. И после нейтрализации без дополнительной очистки был получен продукт с выходом 45%.

Структура полученных соединений установлена на основании данных ЯМР ^1H спектроскопии и масс-спектрометрии.

СИНТЕЗ НОВЫХ СПИРОБОРАТОВ

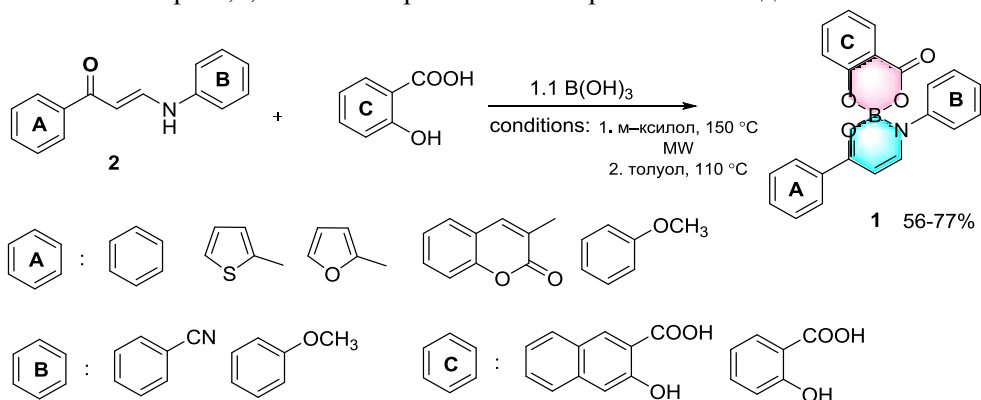
Мотверов М.В., Луговик К.И., Бельская Н.П.

Уральский федеральный университет

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

Спиробораты – тетракоординированные комплексы бора, обладающие рядом особенностей (перекрученная структура, внутримолекулярный перенос заряда, уникальная делокализация электронов на спироциклическом атоме бора), которые делают эти соединения перспективными для поиска флуорофоров, обладающих флуоресценцией в кристаллическом состоянии и в суспензии. Следует отметить, что эффект появления эмиссии при агрегации (АИЕ) молекул флуорофоров является особенно важным свойством, так как известно, что для большинства синтезированных борных комплексов наблюдается не усиление, а тушение эмиссии в твердом состоянии [1, 2].

Мы изучили реакцию енаминонов **2** с салициловой и 3-гидрокси-2-нафтойной кислотой в присутствии борной кислоты в различных условиях и получили серию новых спиро-1,3,2-оксазаборининов **1** с хорошими выходами.



В ходе исследований было обнаружено, что спиробораты **1** обладают интенсивной желто-оранжевой флуоресценцией в кристаллическом состоянии. Изучение спектров флуоресценции показало, что максимум испускания этих соединений **1** находится в области 514 – 566 нм. Для большинства полученных спироборатов в растворах органических растворителей (ДМСО, диоксан, EtOH) наблюдалась слабая флуоресценция в области 427 – 568 нм.

1. Li K., Cui J., Yang Z., Huo Y., Duan W., Gong Sh., Liu Zh. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 15002–15008.

2. Kumbhar H.S., Deshpande S.S., Shankarling G.S. // Dyes and Pigm. 2016. V. 127. P. 161–169.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 19-03-00720 А).

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОДЕРЖАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В РАСТЕНИИ *DATURA STRAMONIUM*

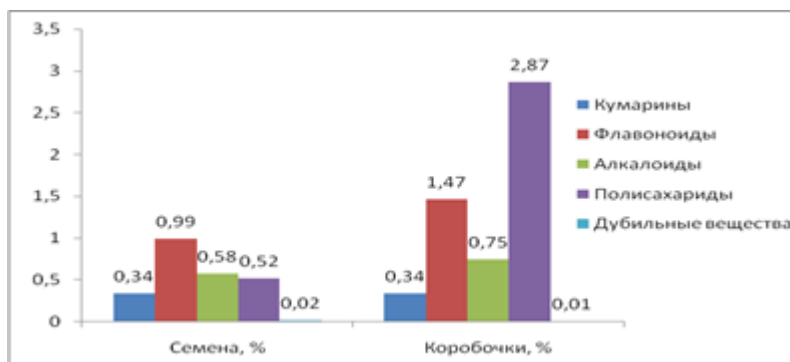
Мухтарова Н.М., Шевелева Ю.А., Литвиненко Ю.А.

Казахский национальный университет
050040, г. Алматы, пр. Аль-Фараби, д. 71

Datura Stramonium - рудерально-сорное, широко известное ядовитое и галлюциногенное растение. Несмотря на это, растение издавна применяется в народной и современной медицине. Терапевтическая активность растений рода *Datura* связана со значительным содержанием различных групп биологически активных веществ (БАВ). Таким образом, определение качественного и количественного содержания БАВ в ранее не изученном на территории Казахстана растении *Datura Stramonium* представляет научный интерес.

Объектом исследования являлись семена и коробочки растения *Datura Stramonium*, собранные в Алматинской области в период созревания семян.

Количественный анализ основных групп БАВ проведен по общепринятым методикам ГФ СССР и ГФ РК (см. рисунок).



Количественное содержание основных групп БАВ
в семенах и коробочках растения *Datura Stramonium*

Сравнительный анализ показал, что количественное содержание, алкалоидов, полисахаридов и флавоноидов максимально в коробочках растения. Содержание кумаринов одинаково в семенах и коробочках, а содержание дубильных веществ – незначительно в исследованных частях растения.

Таким образом, проведенное исследование выявило, что коробочки растения по содержанию флавоноидов, алкалоидов и полисахаридов доминируют над семенами. Следовательно, целесообразнее использовать коробочки растения *Datura Stramonium* в качестве потенциального источника данных групп БАВ.

Работа выполнена в рамках проекта АР08052551 «Химическое исследование и активность природных соединений из некоторых видов растений Казахстана».

СИНТЕЗ 6-СF₃-2-АРИЛ-4-ПИРОНОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С N-НУКЛЕОФИЛАМИ

Нигаматова Д.И., Обыденнов Д.Л., Усачев С.А., Сосновских В.Я.

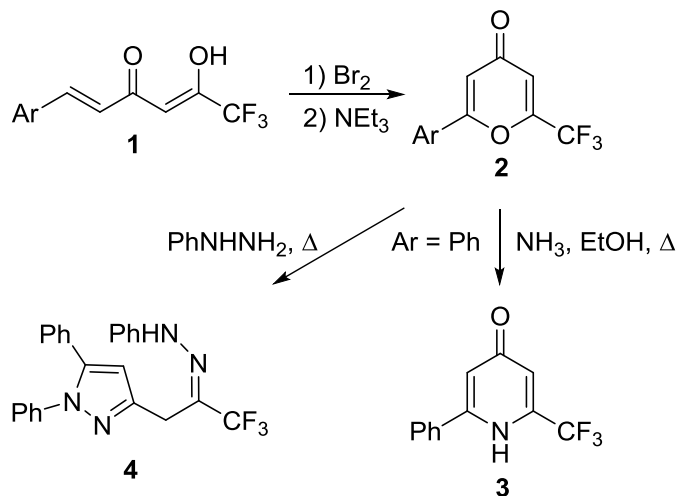
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Трифторметилированные гетероциклические соединения представляют интерес как биологически активные соединения в медицине и в сельском хозяйстве. Поиск новых CF₃-билдинг-блоков является важной и актуальной задачей, так как они позволяют получить доступ к широкому ряду таких структур. Данная работа посвящена синтезу 2-арил-6-(трифторметил)-4-пиронов как новых реакционно-способных субстратов и исследованию их взаимодействия с нуклеофильными реагентами.

Нами синтезирован ряд 4-пиронов **2** на основе ендионов **1** путем селективного бромирования по двойной связи и последующей циклизации в присутствии триэтиламина. Выходы 4-пиронов очень сильно зависели от природы ароматического заместителя и варьировались от низких до умеренных.

Было обнаружено, что взаимодействие пирона **2** (R = Ph) с аммиаком в этаноле приводит к раскрытию пиринового кольца и образованию пиридона **3** с выходом 70%. Реакция с фенилгидразином в отсутствие растворителя протекает региоселективно с образованием пиразола **4** с хорошим выходом.

Более детальные результаты, посвященные синтезу 4-пиронов и конструированию на их основе CF₃-содержащих гетероциклов будут представлены в докладе.



Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 18-13-00186.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА С МЕРКАПТОУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

Омарова В.П.⁽¹⁾, Родионова А.П.⁽²⁾, Пестов А.В.^(1,2)

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

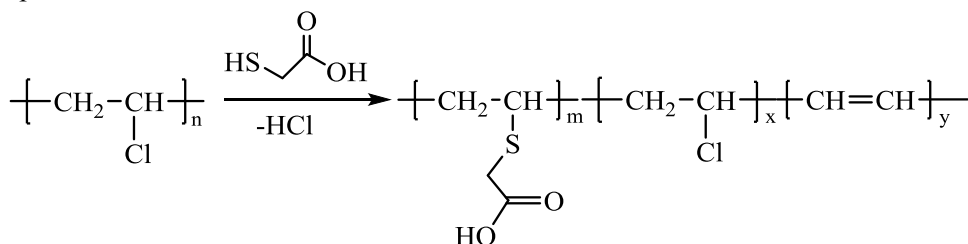
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

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

Поливинилхлорид (ПВХ), наряду с полиэтиленом и полипропиленом, является важнейшим многотоннажным и дешевым конструкционным полимером, поэтому количество ПВХ-содержащих отходов непрерывно растет. Промышленные хлорорганические отходы, относящиеся к первому и второму классу опасности, представляют значительную экологическую угрозу, поэтому в настоящее время проблема переработки полимерных отходов является актуальной задачей охраны окружающей среды. Одним из решений этой проблемы является химическая модификация ПВХ путем полимераналогичных превращений. Дополнительное функционализирование ПВХ формирует у материала ряд полезных свойств. Поиск новых путей химической модификации ПВХ, которые позволили бы получать новые полезные материалы на основе конструктивной переработки ПВХ, является одной из междисциплинарных задач химии и материаловедения.

Данная работа посвящена разработке метода функционализирования поливинилхлорида меркаптоуксусной кислотой с максимальной степенью замещения с целью расширения методов химической переработки поливинилхлоридных отходов путем полимераналогичных превращений. Для этого взаимодействие поливинилхлорида с тиогликолевой кислотой осуществляли в геле полимера при нагревании.



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 0,35 до 0,63. Возможность варьирования условий реакции позволяет контролировать степень замещения хлора, а, соответственно, и направление применения данного материала.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НОВЫХ ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

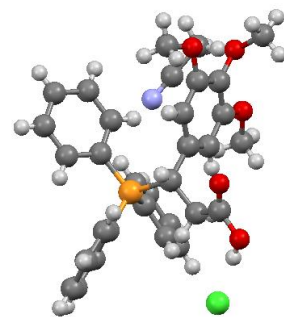
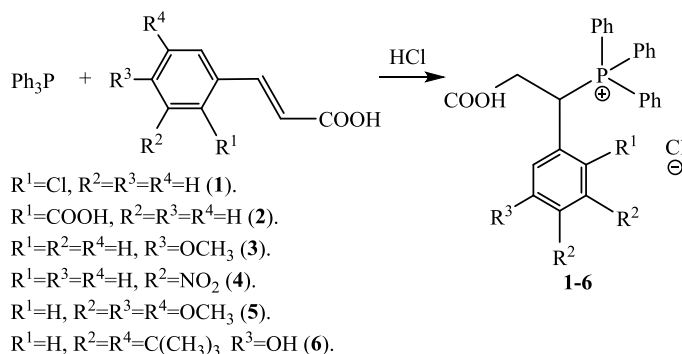
Паденко А.В., Нафикова А.В., Моряшева А.Д., Романов С.Р.,

Бахтиярова Ю.В., Галкина И.В., Галкин В.И.

Казанский федеральный университет

420111, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 1

Четвертичные фосфониевые соли и карбоксилатные фосфабетаины имеют широкий спектр биологической активности. Данные структуры обладают противобактериальными, противогрибковыми и антипаразитарными свойствами. Были исследованы методы получения фосфониевых солей на основе третичных фосфинов и замещенных коричных кислот (см. схему). Было показано, что данные соединения обладают высокой противомикробной активностью. Также был выполнен рентгеноструктурный анализ (см. результаты рентгеноструктурного анализа для соединения **5** на рисунке).



Молекулярная структура соединения **5**

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) Федерального Университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

СИНТЕЗ МЕТАФЕНИЛЕНДИОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА

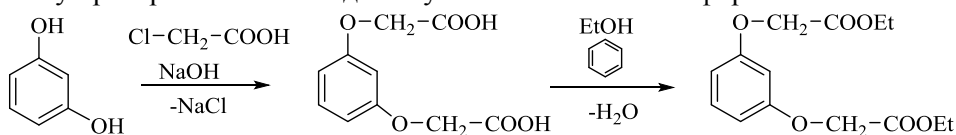
Патрина А.Н.⁽¹⁾, Пестов А.В.^(1,2)

⁽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

Алкилирование резорцина галогенкарбоновыми кислотами приводит к получению метафенилендиоксикарбоновых кислот, которые, в свою очередь, могут выступать в роли самостоятельных хелатирующих лигандов, обеспечивающих формирование координационных соединений с полезными свойствами, а также являются билдинг-блоками для формирования хелатирующей структуры с большей дентатностью.

Данная работа направлена на синтез фенилендиоксикарбоновой кислоты и разработку препаративного метода получения её этилового эфира.



Алкилирование резорцина монохлоруксусной кислотой проводили в различных растворителях (см. таблицу). Строение и состав полученных соединений устанавливали с помощью данных элементного анализа, ИК-Фурье и ЯМР ¹H спектроскопии.

Алкилирование резорцина монохлоруксусной кислотой, reflux, 4 ч

Растворитель	Выход, %
Вода	45
Этанол	22
Пропанол-2	19
Бутанол-1	0
ДМФА	0

Как следует из представленных данных, проведение реакции в воде обеспечивает наибольший выход. Как ни странно, но использование стандартного полярного апротонного растворителя для проведения реакции нуклеофильного замещения – ДМФА – не привело к получению целевого продукта. В результате удается наработать препаративное количество необходимого продукта.

Полученную кислоту далее подвергали этерификации этиловым спиртом с использованием метода азеотропной отгонки с бензолом. Конверсия спирта была достигнута в исследованных условиях не более 60%, что привело к трудностям выделения целевого продукта.

**СИНТЕЗ МИКОСТАТИКОВ
НА ОСНОВЕ ПОЛИФТОРАЛКИЛСОДЕРЖАЩИХ
4-АРИЛГИДРАЗИНИЛИДЕНИЗОКСАЗОЛОВ**

*Перминова А.Н.^(1,2), Елькина Н.А.⁽²⁾, Щегольков Е.В.^(1,2), Бургарт Я.В.^(1,2),
Евстигнеева Н.П.⁽³⁾, Герасимова Н.А.⁽³⁾, Салоутин В.И.^(1,2)*

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

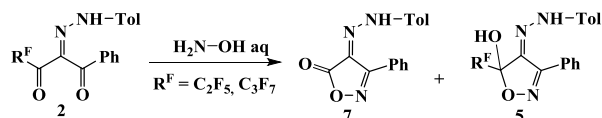
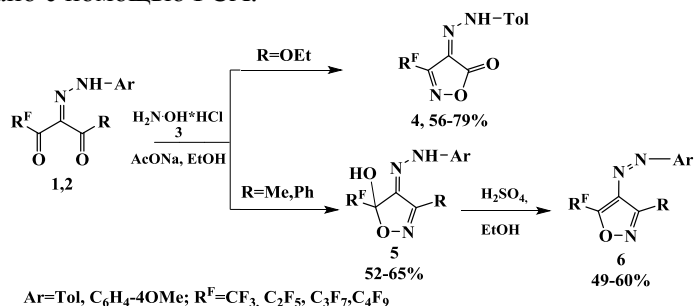
⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

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

⁽³⁾ УНИИ дерматологии, венерологии и иммунопатологии

620076, г. Екатеринбург, ул. Щербакова, д. 8

Разработаны методы получения изоксазолов, функционализированных полифторалкильным и арилгидразинилиденовым заместителем, в качестве потенциальных антимикробных агентов. Найдено, что хемоселективная циклизация 3-полифторалкил-2-арилгидразинилиден-3-оксоэфиров **1** с гидроклоридом гидроксилamina **3** приводит к 4-арилгидразинилиден-3-полифторалкилизоксазол-5-онам **4**, тогда как аналогичная реакция 2-арилгидразинилиден-1,3-дикетонов **2** первоначально дает 4-арилгидразинилиден-5-гидрокси-5-полифторалкилизоксазолины **5**, которые после дегидратации при кипячении в этаноле в присутствии концентрированной серной кислоты образуют изоксазолы **6**. В реакциях полифторалкилсодержащих фенилзамещенных дикетонов **2** с водным гидроксилaminом помимо 5-гидрокси-5-полифторалкилизоксазолинов **5** был выделен продукт галоформного расщепления **7**. Изомерное строение полученных соединений доказано с помощью РСА.



Среди синтезированных соединений **4** и **5** выявлены эффективные микостастики в отношении широкого спектра патогенных штаммов дерматофитов (МИК до 0.78 мг/мл).

Работа выполнена в рамках государственного задания АААА-А19-119012490007-8.

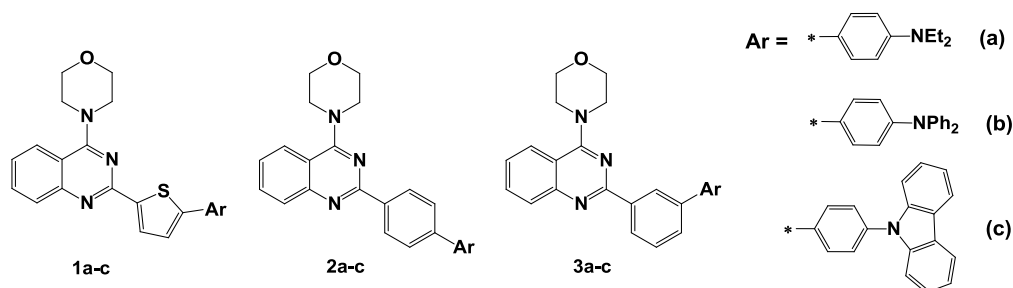
2-АМИНОБИФЕНИЛ-4-(МОРФОЛИНИЛ)ХИНАЗОЛИНЫ: СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Пермякова Ю.В., Мошкина Т.Н., Носова Э.В.

Уральский федеральный университет

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

В последнее время большое внимание уделяется дизайну 2,4-дизамещенных хи-назолинов с настраиваемыми фотофизическими свойствами. Нами разработаны методы синтеза 2-(бифенил-4'-ил)-4-морфолинохиназолинов **2a-c** и 2-(бифенил-3'-ил)-4-морфолинохиназолинов **3a-c**. Были сопоставлены спектры поглощения и испускания арилтиенильных производных **1a-c** в растворе толуола с их *мета*-фениленовыми и *пара*-фениленовыми аналогами **3a-c**, **2a-c** (см. таблицу).



Структура 2-арил/тиенил-4-(морфолин-4-ил)хиназолинов **1-3**

Фотофизические свойства хиназолинов **1-3** в растворе толуола

Соед.	λ_{abs} , [nm], (lg ϵ)	λ_{em} , [nm]	ϕ [%]	$\Delta\lambda_{\text{st}}$ [cm ⁻¹]
1a	405	476	67	3683
3a	315 (4.54)	457	8	9864
2a	365 (4.53)	443	69	4773
1b	401	462	54	3293
3b	325 (4.43)	419	14	6903
2b	363 (4.55)	429	75	4238
1c	367	441	45	4572
3c	341 (4.17), 308 (4.42), 294 (4.56)	429	<1	6015
2c	341 (4.61), 332 (4.61), 294 (4.61)	400	12	4326

Показано, что при замене тиенильного спейсера на *пара*-фениленовый и *мета*-фениленовый происходит смещение максимума поглощения и испускания в коротковолновую область. В случае *мета*-фениленового спейсера интенсивность испускания снижается из-за уменьшения степени конъюгации.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 19-33-90014).

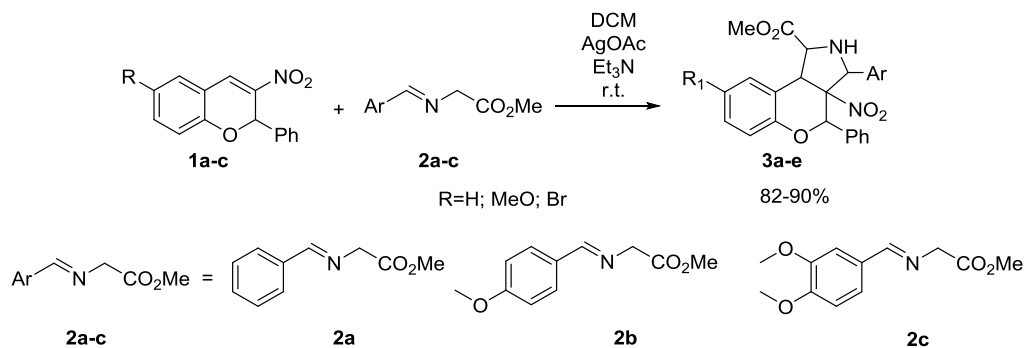
РЕАКЦИЯ 1,3-ДИПОЛЯРНОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ ИМИНОВ ГЛИЦИНА С 3-НИТРО-2-ФЕНИЛ-2H-ХРОМЕНАМИ

Попов С.А., Кочнев И.А., Барков А.Ю.

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

В последние годы высокозамещенные пирролидины, содержащие несколько хиральных центров, привлекают большое внимание. Интерес к исследованию этих соединений вызван широким распространением алкалоидов пирролидинового ряда, применением в фармацевтике, а также возможностью их использования в области органического синтеза как органокатализаторов и билдинг-блоков.

Одним из наиболее простых и эффективных подходов для синтеза высокозамещенных пирролидинов является реакция каталитического 1,3-диполярного присоединения азометин-илидов и электрофильных алкенов.



Нами изучена каталитическая реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения оснований Шиффа, полученных из метилового эфира глицина и бензальдегидов с 3-нитро-2-фенил-2H-хроменами.

Реакция протекает при комнатной температуре с образованием одного диастереомера и выходами целевых продуктов 82-90%.

Строение полученных соединений подтверждено методами ИК и ЯМР спектроскопии.

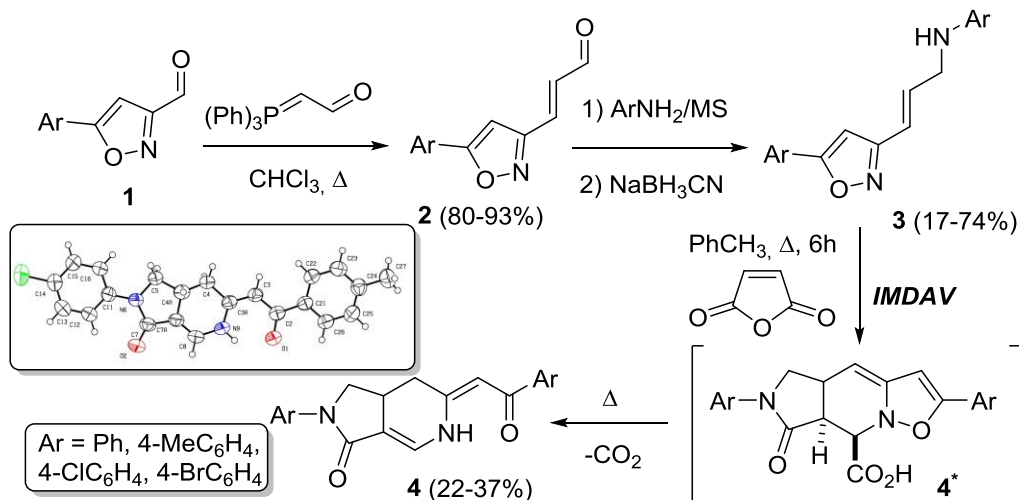
ПЕРВЫЙ ПРИМЕР СИНТЕЗА РЯДА 6-(2-ОКСО-2-АРИЛЭТИЛИДЕН)ПИРРОЛО[3,4-*c*]ПИРИДИН-3-ОНОВ

Присяжнюк Е.Д., Анохина В.А., Зайцев В.П.

Российский университет дружбы народов
117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6

Гетероциклические системы, имеющие в своей основе пирроло[3,4-*c*]пиридиновый каркас, являются малоизученным и перспективным классом органических соединений в плане разнообразия биологической активности. Например, пирроло[3,4-*c*]пиридиновый каркас входит в структуру ряда антагонистов рецепторов CGRP (пептидов, родственных гену кальцитонина) [1].

Для синтеза обсуждаемых в работе 6-(2-оксо-2-арилэтилиден)пирроло[3,4-*c*]пиридин-3-онов **4** был использован оригинальный **IMDAV** подход (от англ. *Intra Molecular Diels-Alder reaction of Vinylaren*), основанный на тандемной реакции ацилирования/[4+2]-циклоприсоединения малеинового ангидрида с (*E*)-*N*-(3-(изоксазол-3-ил)аллил)анилинами **3**, полученными на основе изоксазолалальдегидов типа **1** [2].



Реакция протекает с образованием промежуточных изоксазоло[2,3-*a*]пирроло[3,4-*d*]пиридин-8-карбоновых кислот **4*** с последующим декарбоксилированием и раскрытием изоксазольного фрагмента.

1. Bell I.M., Bednar R.A., Corcora H.A. et al. // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 2009. V. 19. P. 4740.

2. Bumagin N.A., Kletskov A.V., Petkevich S.K. et al. // *Tetrahedron*. 2018. V. 74. P. 3578.

Публикация выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства РУДН.

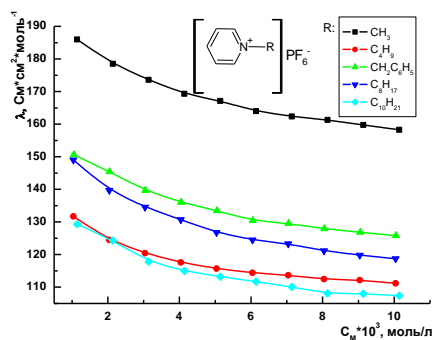
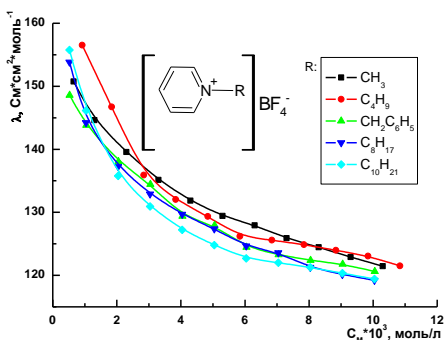
КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ СОЛЕЙ N-АЛКИЛПИРИДИНИЯ

Рассказова Н.Ю.

Тверской государственный университет
170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33

Ионные жидкости (ИЖ) представляют собой класс солей, являющихся жидкостями с низкими температурами плавления (ниже 100 °С). В настоящее время ионные жидкости используются в качестве растворителей, катализаторов, электролитов для аккумуляторных батарей. В связи с этим представляет большой интерес изучение влияния структуры органического катиона и природы аниона в составе ионной жидкости на свойства их растворов, в частности на электропроводность (ЭП).

В данной работе синтезированы ИЖ с гексафторфосфат- и тетрафторборат-анионами и катионом N-алкилпиридиния с различной длиной алкильных заместителей (CH_3 , C_4H_9 , C_8H_{17} , $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$). Прекурсорами для получения ИЖ по реакции метатезиса выступали галогениды N-алкилпиридиния. Структура всех синтезированных соединений подтверждена данными ИК-спектроскопии. Чистота данными тонкослойной хроматографии.



Зависимость эквивалентной ЭП разбавленных растворов тетрафторборатов и гексафторфосфатов N-алкилпиридиния в ацетонитриле при 25 °С

Результаты анализа кондуктометрических данных показывают, что эквивалентная ЭП изученных ИЖ увеличивается с разбавлением раствора. ЭП растворов гексафторфосфатов N-алкилпиридиния оказалась ниже, чем тетрафторборатов с одноименными катионами. Такой эффект может быть связан с меньшей подвижностью гексафторфосфат-аниона в растворе по сравнению с тетрафторборат-анионом. Также были рассчитаны константы ионной ассоциации и эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении.

**ПОЛУЧЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ
НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ РАСТЕНИЯ *TAMARIX HISPIDA****Рахимова А.А., Самитова Р.С., Каиргазиева А.Б., Жумагалиева Ш.Н.*Казахский национальный университет
050040, г. Алматы, ул. Аль-Фараби, д. 71

В современной фармацевтической практике экстракты растительного сырья используются как самостоятельное косметическое средство и как полупродукт в лекарственных формах для наружного применения. Современные тенденции создания лекарственных форм направлены на разработку в высокой степени биосовместимых с организмом средств, а также на синтез их комплексов с ионами металлов, которые оказывают целенаправленное воздействие на пораженные клетки. Еще одним из перспективных направлений является получение из растительных экстрактов природных красителей, используемых для придания и улучшения внешнего вида пищевых продуктов.

В данной работе была предпринята попытка подобрать оптимальные условия для получения экстрактов из надземной части растения *Tamarix Hispida*, собранного в Алматинской области, и их полимерных форм. Биологически активные комплексы из цветков были получены с использованием лимонной кислоты различной концентрации и 50% водно-спиртовых растворов. Концентрацию лимонной кислоты варьировали в пределах от 0,1 до 2 %, время экстракции составило 3, 6, 24 ч., соотношение сырья к экстрагенту брали 1:10. Для полученных экстрактов красителей определены плотности, которые составляют 0,9363 г/см³, 0,9378 г/см³, 0,9409 г/см³, 9437 г/см³, соответственно.

Для синтеза наночастиц на основе растительных экстрактов, были выбраны соли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, AgNO_3 и $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Восстановление ионов металлов проведено из водно-спиртовых экстрактов, полученных из растительного сырья при соотношений сырья к экстрагенту 1:4. Образование наночастиц металлов наблюдали по изменению цвета раствора, а также по результатам анализа УФ спектроскопического анализа (Agilent Cary), снимков сканерного электронного микроскопа (Quanta 200i 3D), оптического микроскопа (Leica DM 6000 M). Стабилизацию проводили с использованием методов изменения pH среды раствора. По полученным результатам для образования наночастиц серебра необходима кислая среда, а в случае наночастиц меди, железа, цинка обязательна щелочная среда. Снимки микроскопов показали образование наночастиц сферической и игольчатой форм, размеры которых, в зависимости от концентрации растворов солей, лежат в пределах 18-600 нм.

Таким образом, были получены биологически активные комплексы надземной части растения *Tamarix Hispida*, которые планируются использовать в получении природных пищевых красителей и полимерных лекарственных форм с антисептической и бактерицидной свойствами.

ПОЛУЧЕНИЕ

5-АМИНО-4-АРИЛИДЕН-2,4-ДИГИДРО-3Н-ПИРАЗОЛО-3-ТИОНОВ

Селиверстова Е.А., Савельев Д.А., Галиева Н.А.,

Илькин В.Г., Березкина Т.В., Бакулев В.А.

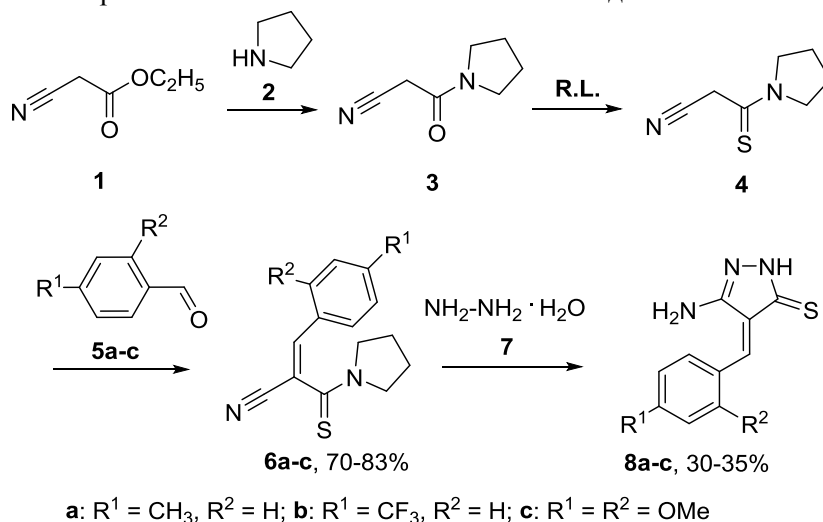
Уральский федеральный университет

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

Тиоамиды являются важным классом органических соединений с огромным синтетическим потенциалом. Они широко используются для получения разнообразных классов соединений.

Еще более интересными реагентами являются цианотиоацетамиды, содержащие, наряду с тиоамидной функцией, циано- и активную метиленовые группы, наличие которых значительно расширяет синтетические возможности цианотиоацетамидов. Производные цианотиоацетамидов обладают высокой биологической активностью и применяются в синтезе фармацевтических препаратов для лечения сахарного диабета, малярии, аритмии и т. д.

Исходным соединением в нашей работе был коммерчески доступный этил-2-цианоацетат **1**, из которого получали амид **3** и тиоамид **4** по известным литературным методикам. Реакцию тиоамида **4** с альдегидами **5a-c** проводили в кипящем этаноле в течение 12 ч. В результате были получены 3-арилакрилонитрилы **6a-c**. При кипячении 3-арилакрилонитрилов **6a-c** с гидразин-гидратом (**7**) в 1,4-диоксане были получены 5-амино-4-арилиден-2,4-дигидро-3H-пиразоло-3-тионы **8a-c** с невысокими выходами.



Строение соединений **8a-c** надежно подтверждено спектроскопией ИК, ЯМР и масс-спектрометрией. Реакция будет оптимизирована с целью увеличения выхода целевых соединений **8**.

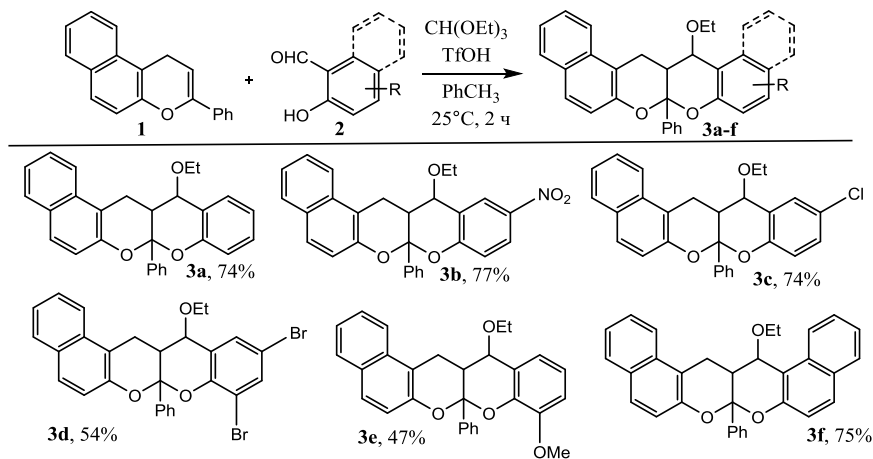
ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ 1*H*-БЕНЗО[*f*]ХРОМЕНОВ, САЛИЦИЛОВЫХ АЛЬДЕГИДОВ И ТРИЭТИЛОРТОФОРМИАТА

Семенова И.А., Осянин В.А., Осипов Д.В., Климочкин Ю.Н.

Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

[4+2]-Циклоприсоединение является одной из наиболее распространённых реакций с участием *o*-метиленихинонов, в которых они обычно выступают в качестве гетеродиенов. Если в роли диенофилов в подобные превращения вводить 4*H*-хромены, то в результате образуются различные конденсированные кислородсодержащие циклы, в том числе с фрагментами пирано- и хромено[2,3-*b*]хроменов. Ценность этого подхода очевидна, так как в одну стадию происходит значительное усложнение углеродного скелета молекулы, фрагмент которого встречается во многих природных соединениях.

Нами установлено, что использование трифторметансульфо кислоты способствует генерированию *o*-метиленихинонов из салициловых альдегидов **2** и триэтилортоформиата в мягких условиях. Последующее [4+2]-циклоприсоединение с обращенными электронными требованиями к 1*H*-бензо[*f*]хроменам **1** приводит к гетероциклическим системам **3a-f**, содержащим фрагмент хромено[2,3-*b*]хромена. Реакцию проводили в сухом толуоле при комнатной температуре в течение 2-х ч. Также отмечено, что в случае салициловых альдегидов, содержащих акцепторные заместители в цикле, и 2-гидроксиафталяльдегида, реакция протекает диастереоселективно с образованием лишь одного продукта **3b-d,f**. При использовании незамещенного салицилового альдегида или гидроксильных заместителей, содержащих донорные заместители, образуется смесь 2-х стереоизомеров, что было подтверждено данными спектров ЯМР.



Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №19-13-00421).

СИНТЕЗ 6-СТИРИЛ-4-ПИРОН-2-КАРБОНИТРИЛОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ В РЕАКЦИЯХ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

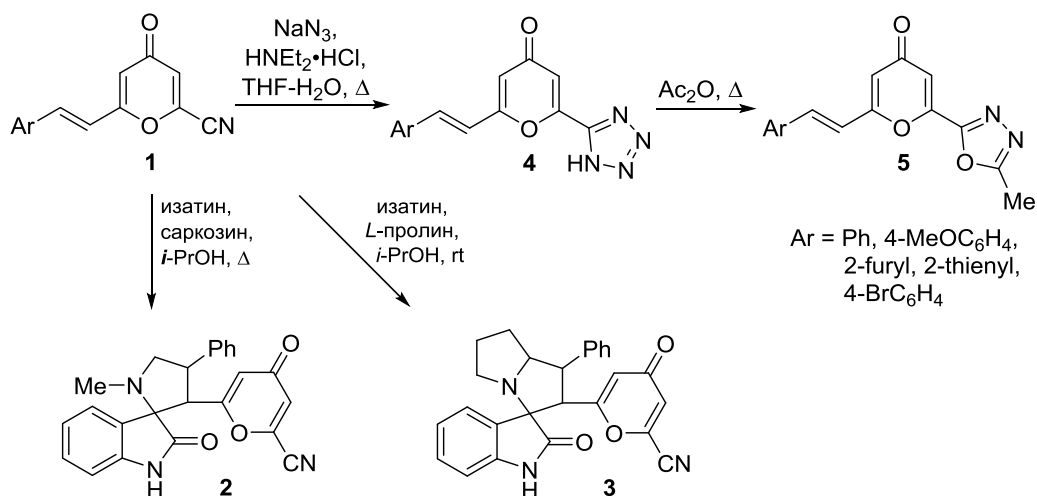
Симбирцева А.Е., Обыденнов Д.Л., Сосновских В.Я.

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

2-Циано-4-пироны являются привлекательными субстратами для реакций циклоприсоединения, так как наличие акцепторной цианогруппы обуславливает высокую реакционную способность пиринового кольца и предоставляет возможности для его дальнейшей модификации.

В данной работе представлен метод получения ранее неизвестных 6-стирил-4-пирон-2-карбонитрилов **1**, а также показаны возможности конструирования гетероциклических ансамблей на их основе. В реакциях соединений **1** со стабилизированными азометин-идами, полученными из изатина и саркозина или *L*-пролина, циклоприсоединение протекает регио- и диастереоселективно по двойной связи стирильного фрагмента с образованием спиро-аддуктов **2** и **3**. Взаимодействие 2-циано-4-пиранов **1** с NaN_3 также не затрагивает пириновое кольцо и происходит как атака по цианогруппе. В качестве продуктов выделяются тетразолил-замещенные 4-пираны **4**, которые подвергаются перегруппировке Хьюзена с получением 2-(1,3,4-оксадиазол-2-ил)-4-пиранов **5**.

Таким образом, установлено, что взаимодействие 6-стирил-4-пирон-2-карбонитрилов **1** с 1,3-диполями протекает с участием боковых заместителей, что открывает широкие возможности для конструирования 2,6-бис(гетарил)-4-пиранов и 2,6-бис(гетарил)-4-пиридинов.



Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 18-13-00186.

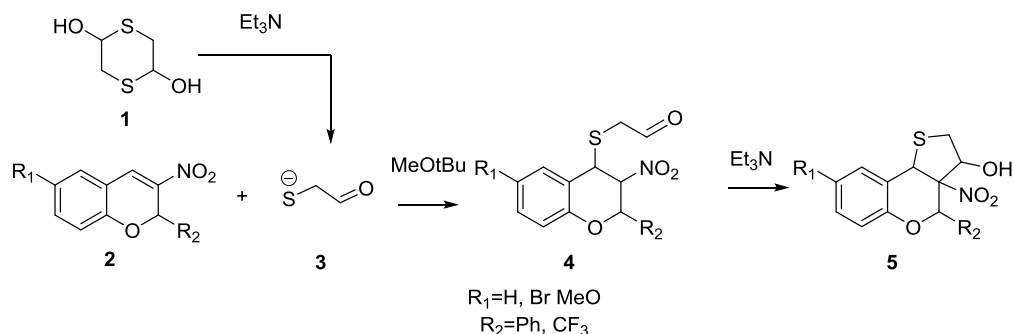
КАСКАДНАЯ СУЛЬФА-МИХАЭЛЬ/АЛЬДОЛЬНАЯ РЕАКЦИЯ 3-НИТРОХРОМЕНОВ С 1,4-ДИТИАН-2,5-ДИОЛОМ

Симонов Н.С., Кочнев И.А., Барков А.Ю.

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

В последнее время уделяется большое внимание изучению производных тиофена, что обусловлено наличием электропроводных свойств и рядом ценных биологических активностей этого класса соединений, указывающих на возможную перспективу использования в производстве, как органической электроники, так и различных фармацевтических препаратов.

Одним из наиболее простых и эффективных способов получения молекул с данным структурным фрагментом является каскадная сульфо-Михаэль/альдольная реакция электрофильных алкенов с 1,4-дителиан-2,5-диолом.



Взаимодействие 3-нитро-2-фенил-2Н-хромена с 1,4-дителиан-2,5-диолом

Реакция протекает при комнатной температуре с высокой диастереоселективностью и выходами целевых продуктов 75-90%.

Строение полученных соединений подтверждено методами ИК и ЯМР спектроскопии.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА СИНТЕЗА δ -ВАЛЕРОЛАКТОНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИИ БАЙЕРА-ВИЛЛИГЕРА

Соловьёва Я.В.⁽¹⁾, Пузырев И.С.⁽²⁾, Кузнецов В.А.⁽²⁾, Пестов А.В.^(1,2)

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

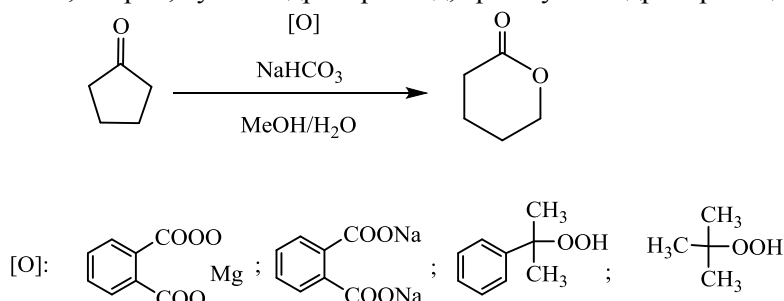
⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

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

Циклические сложные эфиры гидроксикислот представляют большой интерес благодаря способности вступать в реакцию полимеризации с раскрытием цикла с образованием биodeградируемых полимеров, которые необходимы современной медицине. Особенно ценится в данных материалах широкая вариация физико-механических характеристик, которая достигается использованием ϵ -капролактона, γ -бутиролактона и δ -валеролактона в качестве мономеров. В последнее время ведётся разработка новых методов синтеза указанных мономеров ввиду наличия недостатков у традиционных способов, связанных с низкой селективностью окисления, неустойчивыми окислителями и многостадийными методами очистки. Использование органических пероксидов приводит к увеличению выхода и селективности окисления. Но их недостатком является неустойчивость и опасность при хранении. Более безопасным и удобным вариантом является применение солей пероксидов.

Целью настоящей работы является исследование закономерностей окисления циклопентанона различными окислителями по реакции Байера-Виллигера для разработки препаративного метода получения δ -валеролактона.

Окисление осуществляли в водно-метанольной среде в присутствии гидрокарбоната натрия. Реакционную смесь после экстрагирования хлористым метилом анализировали методом газовой хроматографии с масс-спектрометрической идентификацией. Синтез проводили при различном соотношении кетон : окислитель. В качестве окислителей выступали монопероксофталаты магния, натрия, кумилгидропероксид, трет-бутилгидропероксид.



Как следует из полученных данных, монопероксофталат магния обеспечивает 70% конверсию циклопентанона и, в отличие от гидропероксидов, способствует выделению продукта в чистом виде.

**ОСОБЕННОСТИ ЦИКЛИЗАЦИЙ УКСУСНОГО АЛЬДЕГИДА
С ПОЛИФТОРАЛКИЛ-3-ОКСОЭФИРАМИ И ЭТИЛЕНДИАМИНОМ
В ИМИДАЗО[1,2-*A*]ПИРИДИНЫ**

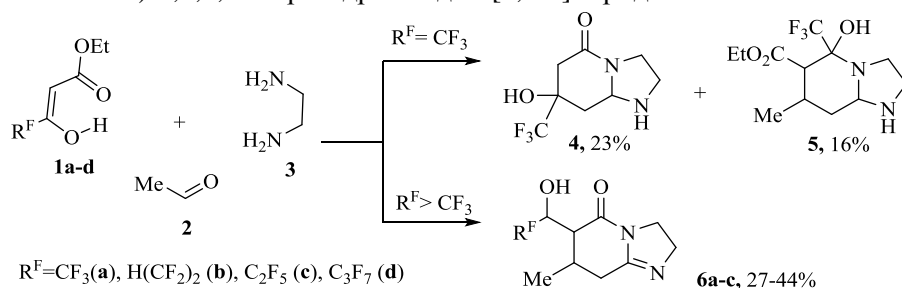
Сурнина Е.А.^(1,2), Куц С.О.⁽²⁾, Горяева М.В.⁽²⁾, Бургарт Я.В.⁽²⁾, Салютин В.И.⁽²⁾

⁽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

Имидазо[1,2-*a*]пиридины являются перспективным скаффолдом для дизайна биоактивных молекул, поскольку на их основе получены различные лекарственные препараты (Альпидем, Некопидем, Золпидем, Олпринон и другие). Недавно нами был предложен трехкомпонентный подход к сборке гексагидроимидазо[1,2-*a*]пиридин-5-онов на основе коммерчески доступных реагентов: полифторалкилсодержащих 3-оксоэфиров, этилендиамина и метилкетонов [1].

В работе исследованы особенности формирования гексагидроимидазо[1,2-*a*]пиридинового остова при введении уксусного альдегида **2** во взаимодействие с полифторалкил-3-оксоэфирами **1a-d** и этилендиамином **3**. Найдено, что реакция трифторацетоуксусного эфира **1a** и этилендиамина **3** с уксусным альдегидом **2** приводит к смеси двух продуктов: ожидаемому 7-гидрокси-7-трифторметилгексагидроимидазо[1,2-*a*]пиридин-5-ону **4** и этил 5-гидрокси-7-метил-5-(трифторметил)октагидроимидазо[1,2-*a*]пиридин-6-карбоксилату **5**. Тогда как аналогичные превращения 3-оксоэфиров **1b-d** с более длинными фторированными заместителями протекают с образованием 7-метил-6-(1-фторалкил-1-гидроксиметил)-2,6,7,8-тетрагидроимидазо[1,2-*a*]пиридин-5-онов **6a-c**.



1. Goryaeva M.V., Burgart Ya.V., Kudyakova Yu.S. et al. Three-component synthesis of 7-hydroxy-7-polyfluoro-alkylhexahydroimidazo[1,2-*a*]pyridin-5(1*H*)-ones // Eur. J. Org. Chem. 2015. V. 28. P. 6306–6314.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-33-90261.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

НИДО-КАРБОРАНОСОДЕРЖАЩИХ АМИНОКИСЛОТ

Телегина А.А.^(1,2), Груздев Д.А.^(1,2), Левит Г.Л.⁽²⁾, Каныгин В.В.⁽³⁾, Краснов В.П.^(1,2)⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

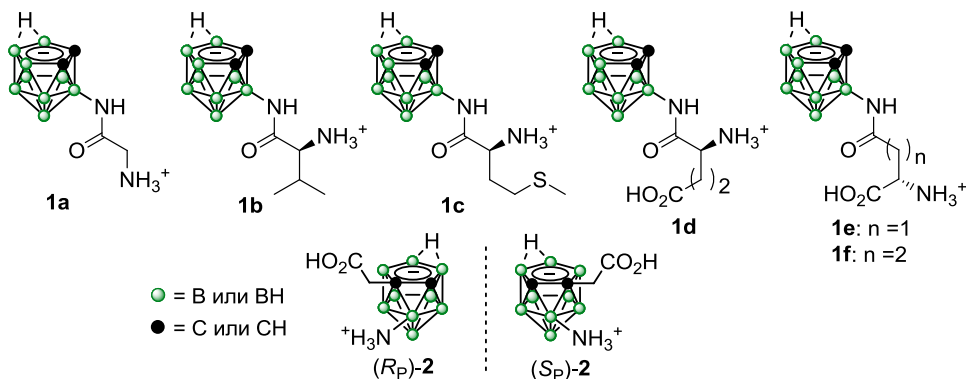
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

⁽³⁾ Новосибирский государственный университет

630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2

В последние годы борсодержащие производные биомолекул активно исследуются в качестве потенциальных агентов для бор-нейтронозахватной терапии раковых заболеваний [1]. Известно, что многие линии опухолевых клеток активно экспрессируют мембранный белок-переносчик аминокислот (LAT1) для роста и пролиферации.

В настоящей работе мы разработали методы получения новых борсодержащих амидов **1a-f**, в молекуле которых содержится отрицательно заряженный фрагмент 7,8-дикарба-нидо-ундекаборана (нидо-карборана), и энантиомерно чистой планарно-хиральной аминокислоты **2** [2].



Нами установлено, что натриевая соль нидо-карборанил-(S)-глутамин (**1f**) отличается высокой растворимостью в воде (>100 мг/мл) и обладает низкой токсичностью в отношении линий клеток глиобластомы U87, T98G, U251 и аденокарциномы РС3, что открывает перспективы ее использования в качестве потенциального агента для БНЗТ.

1. Hu K., Yang Z., Zhang L., Xie L., Wang L., Xu H., Josephson L., Liang S.H., Zhang M.-R. // *Coord. Chem. Rev.* 2020. V. 405. Art. 213139.

2. Телегина А.А., Груздев Д.А., Левит Г.Л., Краснов В.П. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2021. № 3. С. 539–544.

Работа выполнена в рамках тем Государственного задания АААА-А19-119012490007-8 и АААА-А19-119011790130-3.

**КРЕМНИЙХИТОЗАНСОДЕРЖАЩИЕ ПЛЕНКИ
БИМЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ
БИОМИМЕТИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ**

Тишин Д.С.⁽¹⁾, Шадрина Е.В.⁽²⁾, Хонина Т.Г.⁽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

Биомиметическая минерализация – процесс, моделирующий биоминерализацию в живой природе. Часто для его проведения используют золь-гель метод, традиционными прекурсорами в котором являются алкоксильные производные кремния, а в качестве органической структурообразующей матрицы – полисахариды. Инновационными и перспективными биосовместимыми прекурсорами в биомиметической золь-гель минерализации полисахаридов являются полиолаты кремния (производные глицерина, 1,2-пропиленгликоля, полиэтиленгликоля) и полиэтиленгликоляты титана. Ранее нами с их использованием был получен и охарактеризован ряд новых кремний- и титансодержащих полисахаридных полиолатных гидрогелей. Установлены общие закономерности и выявлены особенности полиолатных прекурсоров в золь-гель процессе получения гидрогелей. Некоторые из них, например, кремнийхитозансодержащие гидрогели, проявляют выраженную фармакологическую активность (ранозаживляющую, регенерирующую, гемостатическую, транскутанную/трансмукозную) и представляют интерес для использования как в качестве самостоятельных лекарственных средств топического применения, так и в качестве систем доставки лекарственных или биологически активных добавок [1].

В данной работе исследован процесс получения полимерных пленок методом биомиметической золь-гель минерализации хитозана в водных растворах различных кислот: молочной, аскорбиновой, аспаргиновой и др. В качестве водорастворимого прекурсора использовали тетраглицеролат кремния $\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_4$ в виде глицеринового раствора; в качестве пленкообразующего – ПВС, ПЭО и ПВП. Осуществлен выбор оптимальных составов пленок и разработан метод их получения. Комплексом современных физических методов, включая СЭМ, ПЭМ и АСМ, исследована структура; изучен ряд физико-химических свойств. Показано, что пленки обладают высокой мукоадгезивностью, биodeградацией, необходимой эластичностью и прочностью. На примере лекарственных добавок (НПВС) показана фармацевтическая совместимость компонентов пленок и определена кинетика высвобождения НПВС.

1. Shipovskaya A.V., Khonina T.G., Zhuravleva Yu.Yu. et al. // *Advances in Chemistry Research*. V. 63. Taylor J.C. (ed.). New York: Nova Science Publishers, 2020. Ch. 1. P. 1–76.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием на 2021 г., гос. рег. №. АААА-А19-119011790130-3.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГЕКСАФТОРДЕГИДРАЦЕТОВОЙ КИСЛОТЫ И ЛАКТОНА ТРИФТОРТРИАЦЕТОВОЙ КИСЛОТЫ С АМИНАМИ

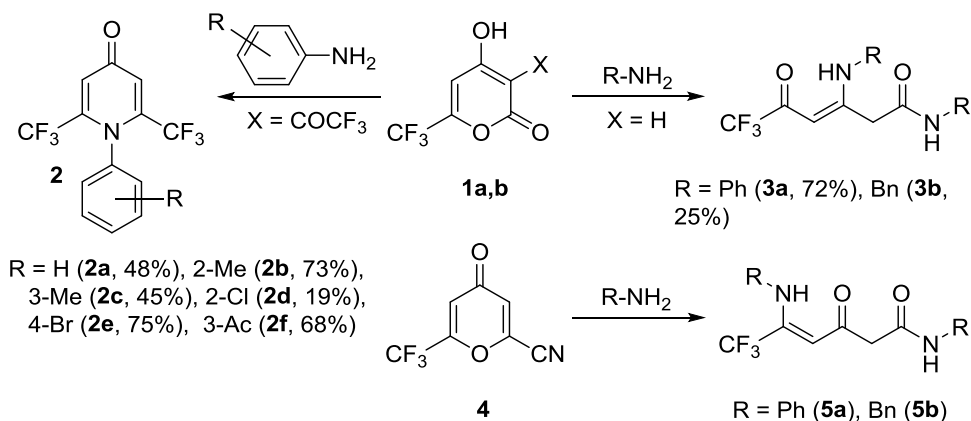
Федин В.В., Усачев С.А., Сосновских В.Я.

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

Производные 4-гидрокси-2-пирона широко распространены в природе и проявляют различные виды биологической активности. Кроме того, эти соединения проявили себя как удобные базовые молекулы для синтеза азотистых гетероциклов. Введение трифторметильной группы в пириновую систему повышает электрофильность субстрата, делая его более активным в реакциях с нуклеофилами по сравнению с нефторированным аналогом. С другой стороны, целый ряд специфических особенностей CF_3 -группы, таких как усиление связывающих свойств, метаболическая стабильность и липофильность, позволяют рассматривать ее в качестве универсального фармакофорного заместителя.

Фторированные производные дегидрацетовой кислоты и лактона триацетовой кислоты **1a,b** описаны в литературе, но их химические свойства практически не исследованы. Нами обнаружено, что их взаимодействие с первичными аминами протекает по различным путям. Гексафтордегидрацетовая кислота в реакции с анилином давала 2,6-бис(трифторметил)-4-пиридон **2**, то есть проявляла себя как синтетический эквивалент 4-пирона. Аналогичная реакция лактона трифтортриацетовой кислоты требовала использование двух эквивалентов амина и сопровождалась образованием открыто-цепных продуктов, енаминонов **3**.

Примечательно, что изомерные енаминоны **5** были получены ранее из 6-трифторметил-2-циано-4-пирона (**4**), то есть региоселективность присоединения амина существенно зависит от типа пириновой системы.



**ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ РЕАКЦИЯ ЭТИЛТРИФТОРПИРУВАТА,
МЕТИЛКЕТОНОВ И ДИНУКЛЕОФИЛОВ
ДЛЯ СИНТЕЗА ФТОРГЕРОЦИКЛОВ**

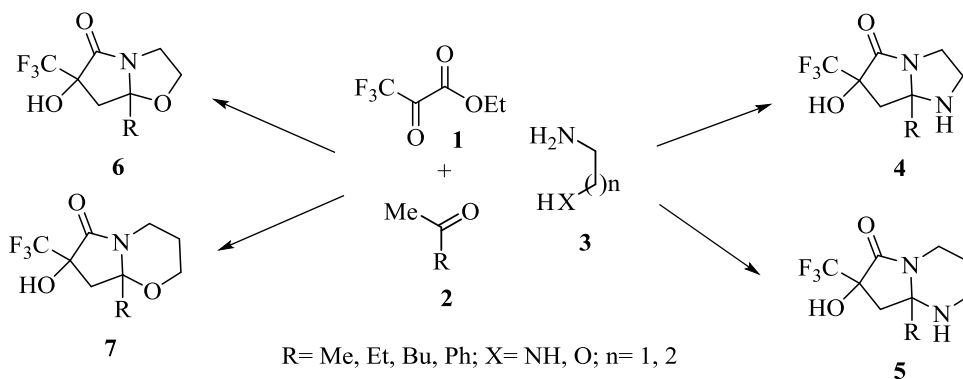
Фефелова О.А.^(1,2), Горяева М.В.⁽²⁾, Бургарт Я.В.⁽²⁾, Салоутин В.И.⁽²⁾

⁽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

Поиск новых и простых методов синтеза трифторметилзамещенных гетероциклов перспективен, поскольку эти соединения обладают уникальными биологическими свойствами. Наиболее известным лекарственным препаратом, содержащим трифторметильную группу, является *целекоксиб* - селективный ингибитор ЦОГ-2.

В докладе обсуждаются синтетические возможности трехкомпонентной реакции этилтрифторпирувата **1** и метилкетонов **2** с 1,2- и 1,3-динуклеофилами **3** для формирования гетероциклов различного строения. В результате варьирования динуклеофильной компоненты получены гексагидро-5*H*-пирроло[1,2-*a*]имидазол-5-оны **4**, гексагидропирроло[1,2-*a*]пиримидин-6(2*H*)-оны **5**, тетрагидропирроло[2,1-*b*][1,3]оксазол-5(6*H*)-оны **6** и тетрагидро-2*H*-пирроло[2,1-*b*][1,3]оксазин-6(7*H*)-оны **7**. Использование различных метилкетонов **2** позволяет вводить в синтезируемые структуры алкильные и арильные заместители к мостиковому атому углерода.



Рассматриваются наиболее оптимальные условия для синтеза гетероциклов **4-7**, а также особенности их строения, установленного методами ИК, ЯМР ¹H, ¹⁹F, ¹³C спектроскопии и масс-спектрами высокого разрешения.

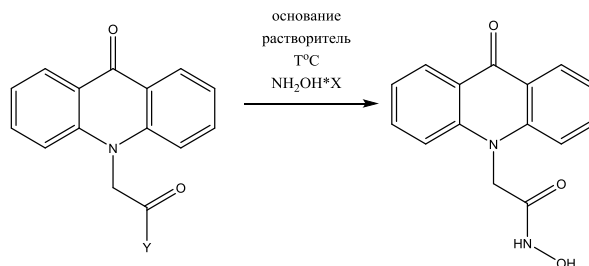
Работа выполнена в рамках темы государственного задания АААА-А19-119011790132-7.

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА N-ГИДРОКСИ-2-(9-ОКСОАКРИДИН-10(9H)-ИЛ)АЦЕТАМИДА

Филиппова А.Н., Ванина А.С., Мельниченко В.Э., Кометиани И.Б.

Курский государственный университет
305000, г. Курск, ул. Радищева, д. 33

Осуществлен синтез новой гидроксамовой кислоты, содержащей гетероароматический фрагмент акридина-9(10H)-она, потенциально обладающей противомикробной и противодиарейной активностью:



X = -, HCl, H₂SO₄
Y = OBu, Cl

Осуществлен подбор оптимальных условий синтеза:

№	Y	Основание	Растворитель	X	t °C	*
1	OBu	KOH	Метанол	HCl	r.t.	-
2	OBu	KOH	Бутанол	HCl	r.t.	-
3	OBu	KOH	ДМФА	HCl	r.t.	-
4	OBu	CH ₃ ONa	BuOH	HCl	r.t.	**
5	OBu	CH ₃ ONa/ BuONa	ДМФА:БуОН (1:1)	HCl	r.t.	87
6	OBu	BuONa	ДМФА:БуОН (1:1)	HCl	<0.	60
7	OBu	BuONa	ДМФА:БуОН (1:1)	H ₂ S O ₄	r.t.	-
8	Cl	N(C ₂ H ₅) ₃	ТГФ	-	r.t.	41
9	OBu	BuONa	ДМФА:БуОН (1:1)	HCl	40	-
10	OBu	BuONa	ДМФА:БуОН (1:1)	HCl	80	-

* Содержание целевого соединения, % (M⁺ 267)

** продукты данных реакций анализировались методами ИК-спектроскопии

Установлено, что оптимальными условиями проведения синтеза являются температура 20-25 °С, использование растворителя состава ДМФА:бутанол (1:1), алкоголятов натрия в качестве оснований, солянокислого гидроксилamina как гидроксамующего агента, бутил-2-(9-оксоакридин-10(9H)-ил)ацетата в качестве исходного соединения.

ДИЗАЙН НОВЫХ ФЛУОРОФОРОВ НА ОСНОВЕ 2-АРИЛ-1,2,3-ТРИАЗОЛА

Фомин Т.О., Сафронов Н.Е., Красильников В.А., Боталов А.А., Бельская Н.П.

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

Синтетические и природные амиды представляют собой один из привилегированный классов органических соединений, которые имеют многочисленные применения в медицинских исследованиях и фармакологии [1].

Ранее нами были синтезированы 2-арил-1,2,3-триазол-4-карбонитрилы **2**, которые показали хорошие флуоресцентные свойства. Присутствие CN-группы в молекуле этих соединений создает возможности для проведения различных модификаций. В результате щелочного гидролиза триазолкарбонитрилов **2** в избытке NaOH была получена серия новых 2-арил-1,2,3-триазолов **3**, содержащих карбоксамидную группу [2].

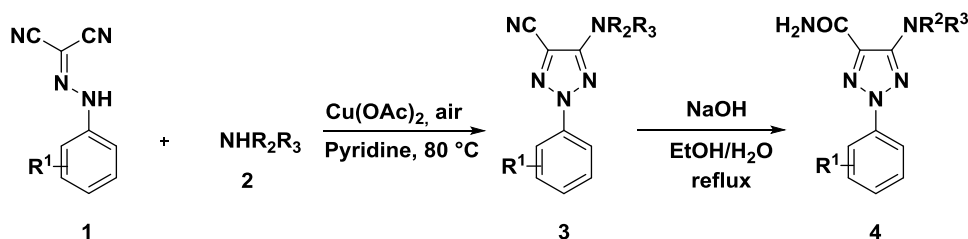


Схема синтеза 2-арил-1,2,3-триазол-4-карбоксамидов

Структура полученных соединений была подтверждена масс-, ИК- и ЯМР-спектрами. Изучение оптических свойств триазолкарбоксамидов **3** показало, что их разбавленные растворы в DMSO обладают интенсивной голубой флуоресценцией ($\Phi_F = 24 - 84\%$).

1. Selvarasu S., Srinivasan P., Mannathusamy G. et al. Synthesis, characterization, in silico molecular modeling, anti-diabetic and anti-antimicrobial screening of novel 1-aryl-N-tosyl-1H-tetrazole-5-carboxamide derivatives // *Chemical Data Coll.* 2021. V. 32. P. 100648.

2. Safronov N.E., Fomin T.O., Minin A.S. et al. 5-Amino-2-aryl-1,2,3-triazol-4-carboxylic acids: Synthesis, photophysical properties, and application prospects // *Dyes and Pigm.* 2020. V. 178. P. 108343.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ 20-13-00089.

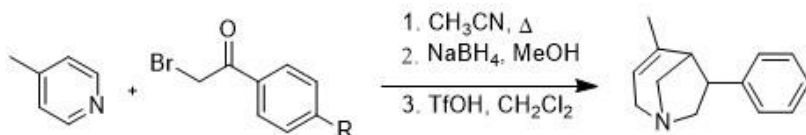
СИНТЕЗ СЕРИИ 1-(2-(4-R-ФЕНИЛ-1)-2-ГИДРОКСИЭТИЛ)-1,2,3,6-ТЕТРАГИДРОПИРИДИНОВ

Шадрикова В.А., Шумкова А.А., Климочкин Ю.Н.

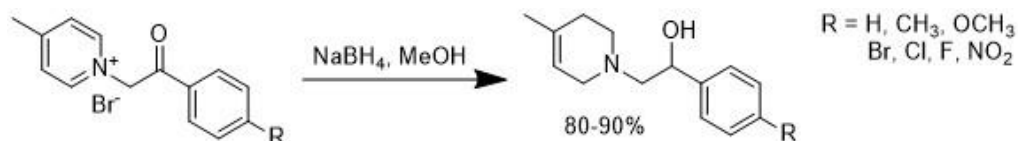
Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

Насыщенные гетероциклические системы приобретают все большую популярность в дизайне новых лекарственных средств ввиду их структурного разнообразия, конформационной подвижности, липофильности, сродства к сайтам связывания биомишеней, наличия асимметрических центров и др. Остов азабицикло[3.2.1]октана входит в состав большого числа природных алкалоидов и лекарственных средств с широким спектром действия: спазмолитической, анальгетической, анти-нейродегенеративной активностью.

Ранее нами был показан пример образования 4-метил-6-фенил-1-азабицикло[3.2.1]октана-3 из 1-(2-фенил-2-гидроксиэтил)-4-метил-1,2,3,6-тетрагидропиридина в среде трифторметансульфокислоты.



В продолжение работы нами была получена серия 4-метил-1,2,3,6-тетрагидропиридинов восстановлением NaBH_4 в MeOH продуктов *N*-алкилирования пиридина и его гомологов 2-бром-1-фенилэтаном и его производными. Строение полученных соединений подтверждено на основании интерпретации спектральных данных (ИК, ГХ-МС, ЯМР ^1H , ^{13}C и DEPT).



Полученные 1,2,3,4-тетрагидропиридины далее будут использованы нами в качестве исходных соединений в синтезе 4-метил-6-фенил-1-азабицикло[3.2.1]октанов.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ
ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ СОЛЕЙ
N-АЛКИЛ-2-МЕТИЛПИРИДИНА**

Шекина К.Д.

Тверской государственной университет
170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33

В настоящее время ионные жидкости (ИЖ) находят широкое применение в качестве экстрагентов, растворителей, в синтезе электропроводящих полимеров, в частности, ионные жидкости в смеси с молекулярными растворителями находят применение в качестве каталитических сред, электролитов для батарей и суперконденсаторов.

В настоящей работе в качестве объектов исследования были выбраны ИЖ с катионом N-алкил-2-метилпиридиния и различными неорганическими анионами (Cl^- , Br^- , BF_4^- , PF_6^-). Длина алкильного заместителя варьировалась от C_1 до C_8 . Для изучения поведения ИЖ в растворах было проведено кондуктометрическое исследование растворов ИЖ. В качестве растворителя был выбран ацетонитрил. На основе кондуктометрических измерений были построены зависимости эквивалентной электропроводности (ЭП) от концентрации. Были рассчитаны константы ионной ассоциации (K_a), предельные молярные ЭП (λ_0), а также энергия Гиббса ассоциации ΔG . Для расчета этих параметров по кондуктометрическим данным для коэффициентов активности и электропроводности использовалось второе приближение теории Дебая-Хюккеля и уравнение Ли-Уитона.

Установлено, что зависимость ЭП растворов ИЖ в ацетонитриле от концентрации схожа с таковой для водных растворов сильных электролитов. Значения констант ассоциации ИЖ в ацетонитриле зависят от размера и природы, как катиона, так и аниона в ИЖ. Наиболее ассоциированной ИЖ из изученных нами является хлорид N-бензил-2-метилпиридиния. Галогениды четвертичного N-алкил-2-метилпиридиния обладают наибольшими значениями эквивалентной электропроводности по сравнению с гексафторфосфатами и тетрафторборатами.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИС(ЕНАМИНО)-ЗАМЕЩЕННЫХ 4-МЕТИЛЕНПИРАНОВ

Ширинкин А.С., Обыденнов Д.Л., Сосновских В.Я.

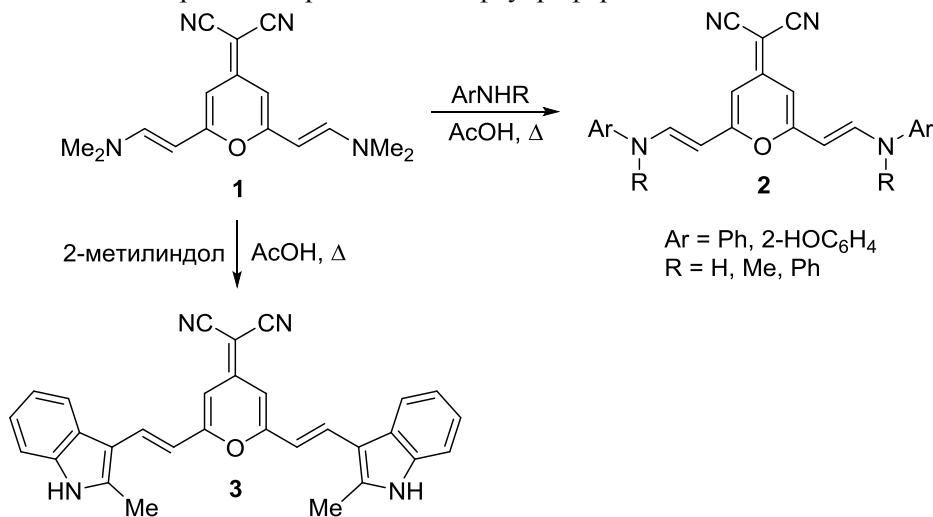
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

4-Метиленипираны являются важными сопряженными структурами, которые нашли широкое применение в различных сферах органического материаловедения.

В данной работе уделено внимание ранее неизвестным бис(енамино)-замещенным 4-пиранам **1**. Благодаря наличию двух акцепторных заместителей у данных молекул происходит сильная активация енаминовых фрагментов, в результате чего данные субстраты способны вступать в реакцию с широким рядом нуклеофильных реагентов.

Реакция с первичными и вторичными ароматическими аминами при кипячении в уксусной кислоте проходит как 1,8-присоединение по Михаэлю с замещением диметиламиногруппы и ведет к получению сопряженных пиранов **2** с хорошими выходами. Данная реакция может быть распространена и на C-нуклеофилы. Так, взаимодействие с 2-метилиндолом приводит к образованию бис(индолил)производного **3**.

Таким образом, бис(енамино)производные **1** оказались довольно активными субстратами по отношению к нуклеофильным реагентам, что открывает новые возможности для конструирования сопряженных пиранов, представляющих дальнейший интерес как перспективные флуорофоры.



Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 18-13-00186.

СИНТЕЗ 1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-АМИНОВ КОНДЕНСАЦИЕЙ ЦИАНАМИДОВ С АЦИЛГИДРАЗИДАМИ

Юдин Н.Е., Перелевская С.А., Шестаков А.С.

Воронежский государственный университет

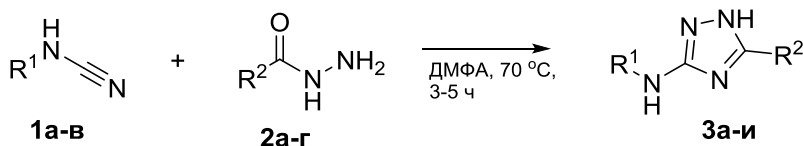
394018, г. Воронеж, Университетская пл., д. 1

Использование цианамидов в конденсации с гидразидами позволяет в мягких условиях с хорошими выходами получать целевые аминотриазолы.

Исходные цианамиды были получены следующим образом: 4,6-диметилпиримидин-2-ил цианамид **1а** – конденсацией ацетилаcetона с цианогуанидином, бензоилцианамид **1б** – взаимодействием бензоилхлорида с тиоцианатом калия, фенилцианамид **1в** – десульфуризацией фенилтиокарбамида.

Исходные гидразиды (кроме изониазида) получены взаимодействием соответствующих эфиров карбоновых кислот с гидразингидратом.

Нагревание гидразидов с цианамидами в ДМФА при 70 °С в течение 3-5 часов приводит к образованию триазолов **3**, выпадающих в осадок. Выходы составляют 45-65% при использовании 4,6-диметилпиримидин-2-илцианамида **1а**, 30-50% при использовании бензоилцианамида **1б** и около 30% при использовании фенилцианамида **1в**.



1: R¹ = 4,6-диметилпиримидин-2-ил (**а**), Bz (**б**), Ph (**в**);

2: R² = Ph (**а**), 4-Пу (**б**), Me (**в**), 2-нафтил-ОСН₂ (**г**);

3: R¹ = 4,6-диметилпиримидин-2-ил, R² = Ph (**а**), 4-Пу (**б**), Me (**в**), R¹ = Bz, R² = Ph (**г**), 4-Пу (**д**), 2-нафтил-ОСН₂ (**е**), R¹ = Ph, R² = Ph (**ж**), 4-Пу (**з**), 2-нафтил-ОСН₂ (**и**).

Очистка выпадающего в осадок продукта заключается в промывании осадка 1% раствором NaOH и водой до нейтральной реакции, что позволяет избавиться от примесей исходных цианамида и гидразида.

Особенностью цианамидов является наличие подвижного протона при атоме азота аминогруппы, что обуславливает их кислотные свойства. Можно предположить, что на первой стадии цианамид и гидразид взаимодействуют по кислотно-основному механизму с образованием соответствующей соли, которая при нагревании претерпевает перегруппировку Велера с образованием ацилгуанидина, циклизующегося в аминотриазол. Использование ДМФА для подобного рода превращений является оптимальным.

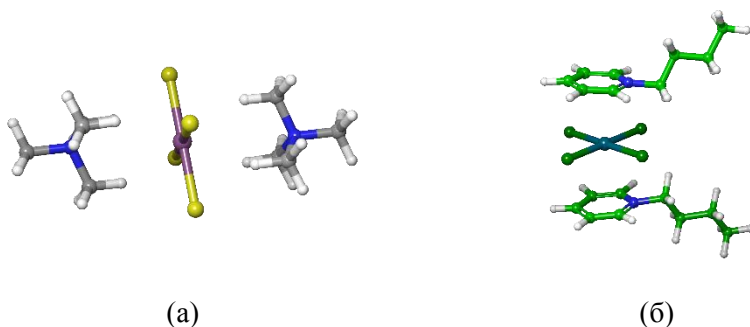
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ С ТЕТРАХЛОРОПАЛЛАДАТ-АНИОНОМ

Юлмасов Г.С.

Тверской государственный университет
170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33

Металлсодержащие ионные жидкости (ИЖ) известны уже несколько десятилетий, и область их применения постоянно расширяется. Атом металла может входить в состав как катиона, так и аниона, и влиять на такие свойства ионных жидкостей, как магнетизм, люминесценцию, окислительно-восстановительную активность. Придание этих свойств ионным жидкостям приводит к получению многофункциональных материалов. Среди всех известных металлсодержащих ионных жидкостей наибольший интерес представляют комплексные соли палладия и платины, которые широко используются в органическом синтезе в качестве катализаторов.

В данной работе проведено теоретическое изучение геометрии ряда молекул аммониевых и пиридиниевых ионных жидкостей с анионом тетрахлорпалладата. Были выполнены квантово-химические расчеты в программе Jaguar с помощью метода теории функционала плотности. При расчете использовался функционал M06-2X в комбинации с базисом LACVP**+. Ниже представлены примеры полученных структур (см. рисунок).



(а) Структуры тетрахлорпалладата тетраметиламмония (а)
и тетрахлорпалладата цис-бутилпиридиния (б)

Рассчитаны энергии связывания в рассмотренных молекулах, что позволило оценить соотношение цис-транс изомеров в случаях, когда такая изомерия возможна. Полученная геометрия позволила оценить наличие водородных связей между протонами катиона и атомами Cl в тетрахлорпалладат-анионе. Установлено, что аммониевые ионные жидкости образуют значительно большее количество связей, чем пиридиниевые. Стоит отметить, что наличие в катионе функциональной группы -ОН приводит к более прочной водородной связи между её протоном и атомами хлора в анионе за счет большей кислотности связи О-Н по сравнению с С-Н связями.

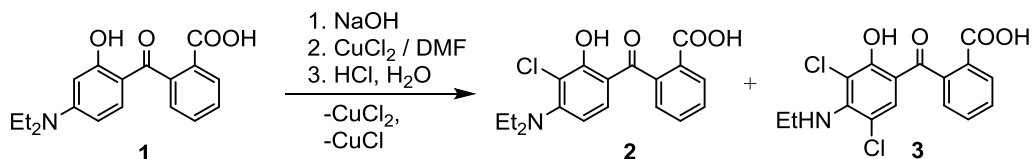
**НЕОЖИДАННОЕ ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ
2-БЕНЗОИЛБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ, ЗАМЕЩЕННЫХ ДВУМЯ
ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ**

Нурғалиев А.М.^(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
620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

В продолжение работ по синтезу и изучению свойств флуорановых красителей и их интермедиатов, обнаружено, что натриевая соль 2-(4-диэтиламино-2-гидроксибензоил)бензойной кислоты **1** при взаимодействии с хлоридом меди(II) в ДМФА способна селективно хлорироваться по положению 3'. При этом промежуточно образующееся четырехядерное комплексное соединение состава $C_{72}H_{64}Cl_4Cu_4N_4O_{16} \cdot 3H_2O \cdot 2DMF$ далее разлагается в среде разбавленной соляной кислоты с образованием 2-(4-диэтиламино-2-гидрокси-3-хлорбензоил)бензойной кислоты **2**.



В небольшом количестве также образуется продукт дальнейшего хлорирования лиганда **2** - 2-(2-гидрокси-3,5-дихлор-4-диэтиламинобензоил)бензойная кислота **3**. Предположительно, хлорирование лиганда происходит после координации хлорида меди(II) с атомами кислорода лиганда. На протекание реакции хлорирования по ионному механизму указывает вступление атомов хлора исключительно в положения ароматического кольца, в которые осуществляется согласованная ориентация электронодонорных групп. Однако не исключена также и/или радикальная природа процесса.

Как и исходная бензоилбензойная кислота **1** полученные хлорзамещенные лиганды не способны к образованию гидрохлоридов, поэтому могут быть выделены из реакционной смеси в чистом виде. Соединения **2** и **3** ранее не описаны в литературе.

Таким образом, обнаруженная реакция открывает путь к введению галогенов и возможно, других заместителей в ароматическое кольцо лиганда, содержащее две электронодонорные группы, способные координироваться с металлоцентром Cu^{2+} . Особенностью данной реакции является то, что благодаря комплексообразующей способности меди(II), галоген вступает в наиболее пространственно затрудненное положение в ароматическом кольце, что является ценным методом синтеза веществ заданного строения, трудно- или недоступных другими способами.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Abdikarim G.G.*, 232
Abilov Zh.A., 232
Amanzholkzy A., 232
Bekbassov T., 8
Dergunov S., 8
Markina D.B., 275
Mukanova M.S., 275
Mun G., 8
Soliman T.S., 9
Sultanova N.A., 232
Vshivkov S.A., 9
Zhmagaliyeva Sh.N., 232
Абакумова Е.В., 187
Абашев Р.М., 127
Абрамов В.М., 233
Агафонова И.А., 234
Адамова Л.В., 29, 35, 57, 134
Азаренкова А.И., 64
Азев Ю.А., 266
Айрбабамянц Ю.А., 126
Айсаринова Д.Т., 183
Акамова Е.В., 10, 120
Акименко З.А., 80
Аксенова Т.В., 150, 157
Акулов Д.А., 127
Алейникова В.А., 13
Алексеева Е.А., 235
Алешина Л.В., 107
Аликина Е.Н., 111
Алифханова Л.М.к., 68, 93
Альтер А.Д., 11
Альхамова А.Д., 128
Алябышева И.В., 197, 224
Амелина Н.С., 225
Ананьев М.В., 143, 176, 208
Андреев Р.Д., 216
Андрейков Е.И., 23, 268
Анимица И.Е., 187, 189, 192, 196, 198, 199, 207, 209, 211, 212, 216, 218, 222, 229
Анохина В.А., 289
Анохина И.А., 198, 211, 218
Антипов Е.В., 186
Антонов Е.В., 274
Ануарбекова И.Н., 236
Аняри В.В., 99
Артемяев Г.А., 252
Артемяева М.А., 237
Асылханов Ж.С., 263
Атрепьева Л.В., 260
Баженова П.А., 129
Базаров Б.Г., 178
Базарова Ж.Г., 178
Базуева М.В., 130, 135, 183
Бакулев В.А., 292
Баландина В.И., 238
Балин И.А., 131
Банников В.В., 132
Барабанов М.А., 276, 309
Барановский А.Д., 239
Барков А.Ю., 239, 240, 288, 295
Барковский С.В., 240
Баскакова Э.П., 241
Бастрон И.А., 133
Батманова Т.В., 217
Бахтиярова Ю.В., 284
Безбородова П.А., 242
Бейсенбекова М.Е., 191
Бекетов И.В., 22
Беккулова Р.Ф., 243
Белая Е.А., 203
Беликов М.Ю., 244
Белова К.Г., 209, 222
Белозерова К.А., 134

- Бельская Н.П., 234, 247, 257, 262, 267, 280, 303
Беляева Е.А., 12
Беляева М.В., 130, 135
Белятова В.А., 188
Березкина Т.В., 292
Беспалов А.В., 13
Бирюков А.И., 217, 225, 227, 228
Болтнева Н.П., 255
Бондарев Д.А., 13
Бондарева Л.П., 76
Бородулина Е.Н., 189
Боталов А.А., 303
Бочаров Ф.Р., 66
Бояришинова А.А., 190
Брюзгина А.В., 136, 138, 146, 149, 166
Бувев Е.М., 245
Бузина А.Ф., 198, 211, 218
Булатова М.А., 246
Бульская К.И., 65
Бургарт Я.В., 237, 242, 255, 259, 269, 277, 286, 297, 301
Бурмистров В.А., 12, 49, 144, 170
Бурмистров Л.О., 228
Бухаринова М.А., 67
Бучина П.В., 68
Буянова Е.С., 147, 155, 156, 158
Быков Д.С., 14
Бычков А.Л., 80
Вавилова В.С., 247
Ванина А.С., 302
Ваньшина П.А., 137
Варова И.В., 248
Васильев А.Н., 235
Васильева Н.Л., 84
Василюк К.С., 69
Вахрушев А.В., 249
Великанов Д.А., 160
Веретенникова Е.А., 250
Веринкина Е.М., 216
Визнер А.С., 138
Викторова В.В., 251
Викулова Е.С., 220
Висурханова Я.А., 191
Владимирова А.В., 32
Власов Д.А., 170
Власов И.А., 252
Власова М.А., 139
Волкова Н.Е., 128, 130, 133, 135, 139, 145, 173, 174, 179, 183
Володин А.А., 253
Воробьева М.И., 70
Воробьева Т.Н., 200
Ворончихина Е.А., 71
Вишиков С.А., 20, 24, 25, 27, 39, 47, 53, 60, 61, 62
Вяткина М.В., 225
Гаврилова Д.А., 72
Гаврилова Л.Я., 128, 130, 133, 139, 183
Гагарин И.Д., 134
Гаджиева С.Р., 96, 97
Газеева Д.Р., 69
Газизуллина Е.Р., 83, 104, 110
Газизянова А.Р., 71
Галайда А.П., 128
Галактионов П.А., 206
Галеева А.И., 15
Галиева Н.А., 292
Галимов Д.И., 69
Галихметов Р.Р., 227
Галишева А.О., 187, 189, 192, 196, 212, 229
Галкин В.И., 284
Галкин Д.С., 73
Галкина И.В., 284
Галяметдинов Ю.Г., 15
Галяс А.Г., 39, 47
Гармонов А.А., 160

- Гатаулина А.Р., 45, 56
Гевел Т.А., 219
Герасимова Е.Л., 83, 104, 110
Герасимова Н.А., 286
Гераськина Е.А., 17
Гилев А.Р., 148, 159, 169, 177
Гиниятуллина Е.А., 74
Глухарева Т.В., 238, 248
Гнездилова Н.С., 18
Головачев И.Б., 145, 174
Голубков И.В., 26
Горбунова Е.В., 245
Горбунова К.С., 75
Горяева М.В., 297, 301
Гребенникова О.В., 16
Грехнева Е.В., 17
Григорьев А.А., 254
Григорьев М.В., 160, 161
Гринь К.В., 76
Грицкова И.А., 18
Гришин И.Д., 264, 265
Грищенко М.В., 255
Груздев Д.А., 298
Грызлова В.И., 167
Губанова В.Р., 193
Гусева А.Ф., 188, 190, 214
Давыдов А.Г., 140
Дёгтев М.И., 90
Демиденко Д.А., 77, 109
Демидова А.С., 85
Дёмин А.М., 249
Денисова Т.П., 118
Диковинкина Ю.А., 23
Дмитриев Д.Н., 78
Дмитриева А.А., 192
Дмитриева Д.А., 79
Долуда В.Ю., 31
Доме К.В., 80
Доровских С.И., 220
Дорохин А.С., 32
Дроздова Д.И., 52
Дыскина Б.Ш., 194
Дягилева П.Д., 81
Евсеев М.Е., 82
Евстигнеева Н.П., 286
Егорова А.В., 209, 222
Егорова Е.М., 151
Екимченко М.А., 256
Елтышев А.К., 234, 257
Елькина Н.А., 255, 259, 286
Ельцов О.С., 233, 243, 266
Ельчищева Ю.Б., 73, 74, 75
Емелин П.С., 141
Емельянов В.В., 83
Еремин В.А., 208
Ермакова Л.В., 163
Ермолаева Т.Н., 94
Ермош Е.О., 258
Ершов В.Д., 152
Ершова С.А., 19
Ефанова А.А., 20
Жанахова А.Н., 194
Жарков Г.П., 114
Живулин В.Е., 228
Жилко А.Н., 259
Жук С.И., 219
Жукова З.А., 195
Жумагалиева Ш.Н., 291
Зайков Ю.П., 219, 223, 226
Зайнуллин И.Р., 227
Зайцев В.П., 271, 289
Зайцева П.В., 84
Закирьянов П.О., 142
Зарипов М., 56
Захаров Д.М., 143, 176
Захарова Д.М., 227
Захарьевич Д.А., 217, 227
Зезюлина О.А., 18
Земова Ю.С., 21, 46
Зимица А.М., 265

- Зимницкий Н.С.*, 240
Зубков В.Г., 154
Зуев А.Ю., 142, 152
Иванов А.В., 121
Иванов И.Л., 125, 142, 152, 182
Иванова А.А., 196
Иванова А.В., 83, 104, 110
Иванова Н.М., 191
Иекова Г.А., 253
Игдисанова Д.И., 83
Игнатов С.К., 181
Игошева В.С., 84
Иевлев М.Ю., 244
Ильина А.В., 260
Ильинова К.О., 22
Илькин В.Г., 292
Кабак А.С., 23
Казанцев Д.А., 261
Казимирова К.О., 85
Каймиева О.С., 155, 164, 180
Каиргазиева А.Б., 291
Калимуллина Л.Р., 262
Калинина Е.Г., 163
Калинина Т.А., 238
Калинкин М.О., 127
Калугин С.Н., 263
Кальтенберг А.А., 264
Камайкина В.М., 144
Канаа А., 247
Канакина С.А., 197
Каныгин В.В., 298
Кариева Л.М., 86
Катаев А.А., 202
Келлерман Д.Г., 127
Килина А.А., 145
Кисеев В.М., 61
Киселев Е.А., 148, 159, 169, 177
Киселев Н.К., 24
Киселева И.А., 25
Кислица О.В., 274
Климочкин Ю.Н., 293, 304
Клюждин Е.С., 24
Князева Н.А., 265
Коваленко Л.Ю., 144
Ковтун И.Д., 26
Ковтунец Е.В., 178
Кожевников В.Л., 172
Кожевников В.Н., 233
Кожевникова К.Р., 87
Козицина А.Н., 98
Кокорина Л.А., 88
Колесников А.В., 217
Коломиец Е.С., 146
Кометиани И.Б., 302
Кондрашин А.В., 27
Конева С.А., 89
Контиев А.Д., 90
Коптяева О.С., 266
Корнев В.И., 175
Корона Д.В., 199, 207
Коротаев В.Ю., 240
Косменюк И.А., 267
Косолапова Ю.М., 198, 218
Костерина М.Ф., 87, 279
Кочева А.Н., 28
Кочергина Д.Э., 147
Кочетова Н.А., 195, 201, 205
Кочнев И.А., 239, 240, 288, 295
Коюшева М.В., 91
Красикова А.П., 268
Красильников В.А., 303
Краснов В.П., 249, 298
Кремеш Х., 199
Крылов А.А., 147
Кудако А.А., 200
Кудашева Е.В., 148
Кудрявцев Т.А., 256
Кудрявцева Т.Н., 256, 260
Кудякова В.С., 137
Кузалбаева В.П., 92

- Кузинкина М.И., 201
Кузнецов В.А., 252, 296
Кузнецов Д.К., 61
Кузнецова Е.В., 85, 149
Кузнецова Е.Д., 29
Кузнецова И.В., 167
Кузнецова К.Я., 72, 93
Кузнецова О.П., 50
Кулик Н.П., 204
Курилова Н.М., 11, 30, 41
Курляндская Г.В., 88
Кутьрева М.П., 45, 56
Кутяшев И.Б., 240
Кушнир А.А., 106
Куц С.О., 297
Лакиза Н.В., 81, 91, 108, 119
Лакина М.Е., 31
Лакина Н.В., 31
Латишин Л.С., 269
Лебедева Е.Л., 79, 89, 95, 103
Лебедева О.Е., 54
Левина А.А., 156, 158
Левит Г.Л., 298
Легонькова В.С., 150
Лезов А.А., 19
Лепилина М.Ю., 94
Липайкин С.Ю., 32
Липина О.А., 154
Литвиненко Ю.А., 281
Лихачева С.С., 151
Луговик К.И., 280
Луговицкая Т.Н., 33
Лузянина П.А., 95
Лыткина А.А., 270
Лыщиков А.Н., 235
Лютина А.С., 202
Магрычева Д.С., 271
Мазурин М.О., 152
Маклакова А.В., 139
Макогон А.Г., 203
Максимова А.Г., 34
Максимчук Т.Ю., 153
Маленьких Н.А., 272
Мальшев А.Н., 273
Мальшикин Д.А., 125, 131, 141, 182
Мамедова Ч.А., 96, 97
Манаенков О.В., 274
Манас Кызы А., 30, 35, 57
Мансуров Р.Р., 43, 58
Маркелова Н.И., 204
Маркова М.Е., 36, 52
Мартьянов Г.С., 276
Маслаков П.А., 107
Маслакова Т.И., 107
Матвеев Е.С., 195, 201, 205
Матвеева В.Г., 36, 52, 274
Махаева Г.Ф., 255
Мацнева Д.А., 277
Маякова А.С., 155
Медведева Е.А., 55
Медведева М.В., 98
Меленцова А.А., 154
Мелехин А.О., 99
Мельник Е.А., 109, 122
Мельников О.Э., 278
Мельниченко В.Э., 256, 302
Мелюхнова М.А., 11
Меньшиков С.Ю., 273
Микушева Н.Г., 19
Миллер А.Я., 100
Миннахметова Ф.Н., 253
Миронов В.Ф., 253
Мисриханова А.С., 101
Михайловская З.А., 126, 168
Михневич Е.А., 37, 38, 41, 51
Монжаренко М.А., 52
Морозова Н.Б., 220
Моряшева А.Д., 284
Москвичева А.А., 279

- Мотверов М.В.*, 280
Мошкин В.С., 245
Мошкина Т.Н., 287
Муканова М.С., 236
Муравьева А.Ю., 102
Муфлиханова Л.Р., 156
Мухтарова Н.М., 281
Мысик Д.К., 157
Мясников Д.А., 221
Мясникова В.С., 10
Навроцкий А.В., 14
Нагорный Д.А., 39
Насакин О.Е., 235
Нафикова А.В., 284
Нгуен Тхи Зиен Хыонг, 40
Нейн Ю.И., 87
Неудачина Л.К., 64, 68, 72, 77, 79,
82, 89, 93, 95, 103, 109, 112,
113, 114, 122
Нигаматова Д.И., 282
Никитина Е.Ю., 246, 258
Новиков А.Ю., 125, 182
Носова Э.В., 287
Нохрин К.А., 30, 41
Нохрин С.С., 199, 201, 216
Нургалиев А.М., 309
Нуржанова А.А., 263
Нурмухаметова К.Р., 103
Ньян Хтет Лин, 42
Обыденнов Д.Л., 251, 278, 282,
294, 306
Обыденнов К.Л., 248
Одинаева А.А., 158
Ожиганов М.Э., 159
Омарова В.П., 283
Онучина К.К., 104
Оразаева О.А., 105
Ордабаева А.Т., 191
Орехова Ю.Н., 94
Орлова К.А., 205
Осипов Д.В., 293
Осипова В.А., 82, 113, 122
Остапчук Е.А., 160, 161
Остроушко А.А., 134, 162
Осянин В.А., 293
Павленко О.Б., 226
Павлов П.Т., 75
Павлова И.А., 43
Паденко А.В., 284
Патрина А.Н., 285
Пачина С.П., 222
Пелипенко Д.Ф., 44
Первова И.Г., 107
Первова М.Г., 101
Перевязко И.Ю., 19
Перегудов Ю.С., 100, 193
Перелевская С.А., 307
Перминова А.Н., 259, 286
Пермякова А.Е., 162
Пермякова Ю.В., 287
Пестерева Н.Н., 188, 190, 214
Пестов А.В., 171, 250, 252, 261,
272, 276, 283, 285, 296, 309
Петрова С.А., 156
Петрова Ю.С., 68, 72, 93, 95, 114
Пикалова Е.Ю., 153, 163, 210
Пикалова Н.С., 163, 210
Пилюкова Ю.А., 18
Плетнёва А.А., 248
Подсевальникова А.Н., 19
Покатилов Ф.А., 10
Политов Б.В., 129, 172
Полковников И.С., 206
Попов С.А., 288
Попова Д.А., 100
Працкова С.Е., 116
Присяжнюк Е.Д., 289
Прут Э.В., 50
Прытков В.А., 45

- Пузырев И.С., 82, 109, 112, 171, 250, 296
Рагузина Д.В., 225
Радостева Д.О., 46
Разуваев А.Г., 181
Ракитянская И.Л., 221
Рамазанова В.Ю., 47
Расин О.В., 108
Рассказова Н.Ю., 290
Раткевич Е.А., 274
Рахимова А.А., 291
Ризен Ю.О., 175
Родионова А.П., 283
Роднянский Д.А., 48
Ролдугина А.С., 94
Романенко Г.А., 26
Романов С.Р., 284
Рудакова Е.В., 255
Руденко А.В., 202
Руденко Д.А., 44
Рудь Д.В., 52
Русакова Д.С., 163
Русейкина А.В., 160, 161
Русинов В.Л., 263
Русинова Е.В., 20, 21, 24, 25, 46, 53, 60
Русских О.В., 162
Рыбников А.С., 62
Сабирова И.Э., 164
Савельев Д.А., 292
Салоутин В.И., 101, 237, 242, 255, 259, 269, 277, 286, 297, 301
Самитова Р.С., 291
Саморукова М.А., 101
Санникова Н.Ю., 106
Сафронов А.П., 11, 21, 22, 29, 30, 35, 37, 38, 41, 43, 46, 51, 57, 58, 59
Сафронов Н.Е., 262, 267, 303
Свалова Т.С., 98
Светлов Д.А., 66, 78
Сейлханов О.Т., 236
Селезнёва И.С., 243
Селиванова Н.М., 15
Селиверстова Е.А., 292
Семенова А.М., 272
Семенова И.А., 293
Семеняченко А.И., 106
Сергеев М.Ю., 12, 49
Середа А.В., 165
Середа В.В., 125, 165
Серова А.В., 107
Сидоренко О.Е., 48
Сидоров А.И., 36
Сидорова Л.П., 83
Сидорук А.Р., 108
Симбирцева А.Е., 294
Симонов Н.С., 295
Симонова Е.В., 88
Ситников Л.В., 204
Слепцова О.В., 55
Смелов А.О., 207
Смородина А.А., 245
Смыковская Р.С., 50
Соболева Е.А., 191
Сокольникова Т.В., 241, 270
Соловьёва Я.В., 296
Солодовников С.Ф., 124
Солодянкин А.А., 208
Соломахина Е.Е., 166
Сосновских В.Я., 240, 245, 251, 278, 282, 294, 300, 306
Сотникова В.И., 26
Старкова Т.Д., 37, 38, 51
Степанова Е.Е., 253
Степачёва А.А., 36, 52, 102
Стожко Н.Ю., 115
Субанакоев А.К., 178
Сугатов Д.С., 167

- Судакова А.Ю., 168
Суздальцев А.В., 219, 223, 226
Сулдина Ж.И., 53
Сульман А.М., 16
Сульман М.Г., 31, 36, 52, 102
Суницов А.Ю., 129, 137, 172, 215
Суржикова К.Д., 256
Сурнина Е.А., 297
Суханов К.С., 169
Суханов П.Т., 106
Сысолятина А.А., 109
Сычева Е.С., 236
Сюрдо А.И., 127
Тарасова Н.А., 187, 189, 192, 196, 212, 229
Телегина А.А., 298
Терещенко А.Р., 209
Терзиян Т.В., 21, 28, 34, 46
Тимина Д.С., 110
Тимофеева В.В., 54
Тимушков П.В., 170
Тишин Д.С., 299
Ткачев Н.К., 140
Ткачева О.Ю., 202
Тобышева П.Д., 171
Токарева Е.С., 210
Толмачева В.В., 99
Толстов К.С., 172
Томарова Г.А., 111
Томилов В.Л., 246
Тонкушина М.О., 134
Точиллов Д.М., 55
Трапезникова Е.В., 173
Трубачева Л.В., 65, 70
Трушников А.А., 174
Туленин С.С., 213
Тупасов И.Р., 112
Улахович Н.А., 45, 56
Улитко М.В., 240
Ульянов М.Н., 227
Урусова А.С., 136, 138, 146, 149, 166
Усачев С.А., 282, 300
Устинова Ю.А., 226
Фархтдинова К.Р., 175
Федин В.В., 300
Федорова И.С., 229
Федосеева Е.А., 113
Федотовских Е.А., 153
Ферапонтов Н.Б., 121
Фефелова О.А., 301
Филатов А.А., 223
Филимонова О.В., 114
Филиппова А.Н., 302
Филонова Е.А., 153, 210
Фомин Т.О., 303
Фролова В.Н., 211
Хайкина Е.Г., 124
Хамзина Е.И., 115
Хамидуллина Л.А., 171, 250
Ханнанов А.А., 45, 56
Хвостова Л.В., 179
Ходимчук А.В., 176
Холмогорова А.С., 64, 77, 82, 109, 112, 113, 122
Хонина Т.Г., 246, 258, 299
Христова М.О., 197, 224
Худайбердина Д.Р., 116
Худина О.Г., 242
Хузязгулов Э.Р., 177
Цветков Д.С., 125, 131, 141, 142, 152, 165, 182
Цветков Н.В., 19
Цейтлер Т.А., 83
Цмокалюк А.Н., 266
Цукерман М.В., 263
Цыганов Н.С., 26
Цыдыпов Э.Б., 178
Цыпленкова П.А., 117
Чеканова Л.Г., 73, 74, 86

- Чекушина Я.В.*, 179
Червякова Л.В., 271
Черемисина П.В., 212
Черемных А.В., 180
Черемных Л.А., 35, 57
Черепанов В.А., 136, 138, 146, 148, 159, 169, 173, 177, 179
Черепанов М.Е., 203
Чернова С.П., 71, 117
Чернышева Н.В., 257
Чернышова Е.В., 251
Чернюк С.Д., 43, 58
Чернявская Я.В., 118
Чунарева Д.А., 119
Чуфаров А.Ю., 154
Чырагов Ф.М., 96, 97
Шабанов П.А., 59
Шадрикова В.А., 304
Шадрина Е.В., 258, 299
Шакирова А.А., 120
Шаманаева Д.С., 213
Шаулина Л.П., 120
Шевелева Ю.А., 281
Шеин А.Б., 206
Шекина К.Д., 305
Шестаков А.С., 48, 55, 307
Шипенок К.М., 33
Шиповская А.Б., 33, 44
Ширинкин А.С., 306
Широкова Е.А., 181
Шубенкин Д.В., 60
Шулевич Ю.В., 14
Шульга О.С., 214
Шумкова А.А., 304
Шыхалиев Н.Г., 96, 97
Щеглова Н.В., 105
Щегольков Е.В., 255, 259, 269, 277, 286
Щемелев И.С., 121
Щербаков К.В., 237
Щербаков Н.Е., 61
Щербинин П.А., 109, 122
Юдин Н.Е., 307
Юлмасов Г.С., 308
Юминова А.А., 74, 86, 90, 92
Юрченко М.В., 215
Ягинская Е.А., 271
Яковлева В.Э., 238
Яковлева Ю.А., 233
Якубенко Е.В., 94
Якубенко К.В., 52
Якупова С.М., 69
Яровая О.В., 42
Ярошенко Ф.А., 49, 170
Яшкин С.Н., 66, 78
Яшкина Е.А., 66, 78

СОДЕРЖАНИЕ

СЕКЦИЯ ФИЗИКОХИМИИ ПОЛИМЕРНЫХ И КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ	7
СЕКЦИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ	63
СЕКЦИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ И СТРУКТУРЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ	123
СЕКЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	185
СЕКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	231
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	310

Научное издание

ПРОБЛЕМЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ХИМИИ

Тезисы докладов XXXI Российской молодежной научной конференции
с международным участием, посвященной 90-летию
со дня рождения профессора В.М. Жуковского
Екатеринбург, 20–23 апреля 2021 года

Ответственный за выпуск
Волкова Надежда Евгеньевна

Оригинал-макет – В.В. Середа
Тезисы не редактировались

Подписано в печать 20.04.2021.
Формат 70×100 1/16. Бумага офсетная. Гарнитура Таймс.
Уч.-изд. л. 27,0. Усл. печ. л. 37,09. Тираж 60 экз. Заказ 151

Издательство Уральского университета
620083, г. Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 358-93-06, , 350-90-13
Факс: +7 (343) 358-93-06
E-mail: press-urfu@mail.ru
<http://print.urfu.ru>