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 XXIV Российской молодежной научной конференции, посвященной 170-летию открытия химического элемента *рутений*

Екатеринбург, 23–25 апреля 2014 года

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2014

УДК 351
П 781

Печатается по решению
оргкомитета конференции

Редакционная коллегия:
И.Е. Анимица, А.А. Вшивков, С.А. Вшивков,
Т.В. Терзиян (отв. за вып.), В.А. Черепанов, А.Ю. Зуев,
А.Я. Нейман, Л.К. Неудачина, А.П. Сафронов, В.Я. Сосновских

Конференция проводится при финансовой поддержке гранта РФФИ №14-03-06806 и Программы развития УрФУ

П781 Проблемы теоретической и экспериментальной химии : тез. докл. XXIV Рос. молодеж. науч. конф., посвящ. 170-летию открытия хим. элемента *рутений*, Екатеринбург, 23–25 апр. 2014 г. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2014. – 422 с.
ISBN 978-5-7996-1147-7

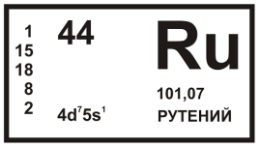
В сборнике представлены результаты исследований по пяти научным направлениям: физикохимии полимерных и коллоидных систем, аналитической химии, термодинамике и структуре неорганических систем, технологии и электрохимии неорганических материалов и органической химии.

Для специалистов, занимающихся вопросами теоретической и экспериментальной химии, а также студентов, аспирантов и научных сотрудников.

УДК 351

ISBN 978-5-7996-1147-7

© Уральский федеральный университет, 2014



РУТЕНИЙ – ХИМИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ, НАЗВАННЫЙ В ЧЕСТЬ РОССИИ

Рутений – 44-й элемент Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева, находится в побочной подгруппе восьмой группы пятого периода и относится к платиновым металлам.

История изучения этого элемента началась в России, когда в 20-х годах XIX столетия на Урале были обнаружены месторождения платины и, по распоряжению министра финансов, началась чеканка монет из самородной платины. В то же время профессор Тартуского университета (Эстония) Г.В. Озанн обнаружил, что платину сопровождают три новых металла, один из которых он назвал в честь России – рутений (лат. *Ruthenia* – Россия). Но исследования Г.В. Озанна были подвергнуты серьезной критике, в особенности со стороны авторитетного шведского химика Й.Я. Берцелиуса.

Основной вклад в деле обнаружения, выделения, очистки и установления химических свойств нового элемента внес русский ученый Карл Карлович Клаус (по происхождению балтийский немец). Свои исследования в этой области он начал в 1841 г. будучи в должности профессора кафедры химии Казанского университета. К.К. Клаус повторил опыты Г.В. Озанна, а затем, разработав свой план эксперимента, получил новый химический элемент, за которым и сохранил название «рутений», предложенное Озанном. Клаусу пришлось преодолеть исключительные экспериментальные трудности, учитывая уровень технологии и знаний тех времен. Кроме того, работа была опасна для здоровья, так как в процессе обработки руд образовывались крайне ядовитые вещества. 13 сентября 1844 г. К. К. Клаус сделал в Российской академии наук сообщение о новом элементе и его свойствах. В 1845 г. доклад Клауса под названием «Химические исследования остатков уральской платиновой руды и металла рутения» вышел в свет в виде отдельной книги.

К.К. Клаус стал одним из основоположников химии платиновых металлов. Он нашел способы перевода платиновых металлов в раствор, разработал новые методы разделения платиновых металлов и способы получения их в чистом виде, получил впервые многие из химических соединений. К.К. Клаус также указал на сходство между триадами «рутений – родий – палладий» и «осмий – иридий – платина», которое впоследствии получило объяснение на основе Периодического закона Д.И. Менделеева. Работы К.К. Клауса имели большое значение для создания аффинажной платиновой промышленности, особенно для разработки методов получения в чистом виде иридия, родия, осмия и рутения. За сделанное открытие Российская академия наук наградила К.К. Клауса Демидовской премией, которая считалась самой почетной неправительственной наградой России.

К.К. Клаус также известен как ботаник (флорист-систематик и отчасти ботанико-географ) − исследователь флоры и растительности Заволжья и Прикаспийских степей. В 1861 г. К.К. Клаус был избран членом-корреспондентом Петербургской академии наук.

СЕКЦИЯ ФИЗИКОХИМИИ ПОЛИМЕРНЫХ И КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПРОДУКТОВ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИУРЕТАНОВ ДИ- И ПОЛИАМИНАМИ

Галлямов А.А., Смольников М.И., Абдуллина К.Д., Балакин В.М.
Уральский государственный лесотехнический университет
620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, д. 37

Среди большого числа полимерных материалов, используемых в быту и в промышлености, особое место занимают полиуретаны (ПУ). Это определяется весьма ценным и специфичным комплексом свойств, проявляемых полимерами [1].

Спрос на полиуретаны в России ежегодно растет, увеличиваются темпы производства, что приводит к образованию больших количеств отходов. В связи с этим проблема переработки ПУ отходов является актуальной задачей [2].

Данная работа посвящена изучение структуры и свойств продуктов деструкции полиуретанов, на основе сложных полиэфиров и разработке технологии утилизации полиуретанов методом аминолиза с получением огнезащитных составов для древесины и модифицирующих добавок для битума-бетона для дорожного строительства.

В качестве алифатических аминов использовались: этилендиамин, диэтилентриамин, полиэтиленполиамин.

В качестве исходных полиуретанов применялись отходы производства ПУ: NDI 3937 на основе 1,5 –нафтилендиизоцианата, Vibrathane 8000 на основе 4,4’ – дифенилметандиизоцианата, TDL 630 на основе 2, 4 –толуилендиизоцианата.

Реакцию аминолиза проводили при температуре 140-180^{0}С. Массовое соотношение ПУ:Амина составляло от 1:1 до 1:2. Время реакции 3-5 ч. После охлаждения, продукты аминолиза представляли собой пастообразные вещества от оранжевого до красно-коричневого цвета.

Методами ИК-спектроскопии, газо-жидкостной хроматографии совмещенной с масс-спектрометрией и элементного анализа была изучена структура продуктов деструкции ПУ.

Продукты деструкции использовались в качестве аминосоставляющего компонента в реакции фосфорилирования - реакция Кабачника – Филдса, с получением производных α-метиленфосфоновых кислот. Полученный продукт фосфорилирования нейтрализовывался водным раствором аммиака до нейтрального значения pH, с получением аммоний-

ных солей метиленфосфоновых кислот. Продукт нейтрализации использовался в качестве огнезащитного состава для древесины [3].

Продукты деструкции, были использованы в качестве модифицирующей добавки к битуму дорожному марки БНД 90/130. Было проанализировано влияние различных концентраций продуктов аминализа на физико-механические характеристики битума.

1. Слипатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеева Л.М. Структура и свойства полиуретанов. Киев : Ин-т химии высокомолекуляр. соединений, 1970. 288 с.

2. Балакин В.М., Гарифуллин Д.Ш. Химические методы утилизации полиуретанов : (обзор) // Пласт. массы. 2011. № 10. С. 50–56.

3. Балакин В.М., Гарифуллин Д.Ш., Ислентьев С.В. Азотфосфорсодержащие огнезащитные составы на основе продуктов аминолиза полиуретанов // Пожаровзрывобезопасность. 2011. № 8. С. 13–15.

ФЕРРОЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА, ПОЛУЧЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ ЛАЗЕРНОГО ИСПАРЕНИЯ

Новоселова Ю.П.[(1)], *Сафронов А.П.*[(1,2)], *Lezama L.*[(3)], *Бекетов И.В.*[(1,2)], *Степанова Е.А.*[(1)], *Саматов О.М.*[(2)], *Курляндская Г.В.*[(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)] University of the Basque Country UPV-EHU
48940, Leioa, Spain

Магнитные феррожидкости - это уникальные материалы, обладающие таким сочетанием свойств как текучесть и способность изменения ряда параметров под воздействием внешнего магнитного поля. Для ряда биомедицинских приложений (гипертермии, химиотерапии, усиления контраста и др.) требуются деагрегированные магнитные наночастицы (МНЧ) в виде феррожидкостей на водной основе. Существует набор химических и электрофизических методов получения сферических наночастиц оксидов железа, но особенно перспективны те из них, что обеспечивают получение больших партий нанопорошков. МНЧ, получаемые методом конденсации из паров, имеют четко выраженную тенденцию к агрегированию. Поэтому выбор оптимальных параметров необхо-

дим для предотвращения образования несферических агрегатов в процессе конденсации из газовой фазы.

В данной работе сферические МНЧ маггемита различной стехиометрии, были приготовлены методом лазерного испарения с помощью иттербиевого волоконного (λ=1,07 мкм). Оптимальный режим для получения МНЧ - абляция в смеси азота и кислорода с частотой 5 кГц при длительности импульса 60 мкс. Рентгенофазовый анализ (РФА) был выполнен с помощью дифрактометра DISCOVER D8 Bruker (Cu-Kα λ=0,15418 нм). Установлено, что МНЧ обладают структурой обратной шпинели с разной степенью стехиометрии. С целью сепарирования и выделения фракции с узким распределением по размерам проводились ультразвуковое деагрегирование и центрифугирование. Для оценки степени агрегированности МНЧ в суспензии использовался метод динамического рассеяния света.

Магнитные свойства МНЧ и феррожидкостей на их основе исследовались с помощью вибрационного и СКВИД магнитометров. Образцы представляли собой нанопорошоки оксида железа различной стехиометрии: $Fe_{2,70}O_4$, $Fe_{2,84}O_4$, $Fe_{2.79}O_4$, $Fe_{2.75}O_4$ и феррожидкости на их основе. По результатам измерений петель гистерезиса при температурах 5 до 300 K были получены температурные зависимости остаточной намагниченности, коэрцитивной силы и намагниченности насыщения. При комнатной температуре наблюдались очень низкие значения коэрцитивной силы и остаточной намагниченности, а магнитное поведение удалось описать в рамках модели «ферримагнитное ядро-оболочка» (ядро составляло примерно 70% общего объема, а оболочка характеризовалась разупорядоченным спин-стекольным поведением). Исследования ферромагнитного резонанса на частоте 9,5 ГГц показали, что полученные МНЧ магнитнооднородны, в полях характерных для сферических МНЧ маггемита наблюдался только один резонанс при ширине линии около 1 кЭ .

Работа выполнена при финансовой поддержке CRDF и УрО РАН в рамках гранта RUE2-7103-EK-13.Некоторые измерения проведены в ЦКП УрФУ. Selected measurements were performed at UPV-EHU SGIker services.

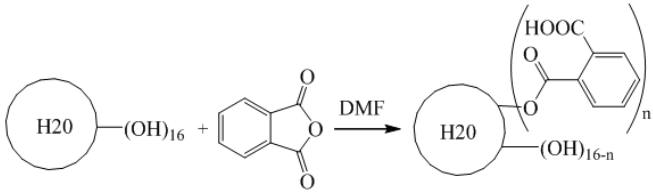
ПОЛИМЕРНЫЕ МОДИФИКАТОРЫ ДЛЯ БИПОЛЯРНЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН

Беспалов А.В., Бондарев Д.А., Кириченко И.С., Утин С.В., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И.
Кубанский государственный университет
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149

Важным направлением развития электромембранных процессов является электродиализ с применением биполярных ионообменных мембран, позволяющий осуществлять различные технологические процессы. Основной проблемой данного процесса является отсутствие дешевых биполярных мембран, обладающих при этом хорошими электрохимическими характеристиками. Одним из вариантов решения данной проблемы является модификация промышленно производимых биполярных мембран полимерами, содержащими в своем составе ионогенные группы, ускоряющие реакцию диссоциации воды на биполярной границе.

В данной работе в качестве полимерного модификатора для биполярных мембран применяли несшитый фосфорилированный полистирол, который растворяли в ацетоне и наносили на поверхность катионообменной мембраны, после чего полученную мембрану при помощи прессования соединяли с анионообменной мембраной. Исследования полученных данным способом биполярных мембран при помощи метода частотных спектров электрохимического импеданса показали, что сопротивление их биполярной области существенно снижается по сравнению с немодифицированной мембраной.

Перспективными модификаторами для биполярных мембран также являются полимеры на основе гиперразветвленных полиэфирполиолов марки Boltorn. Одним из наиболее удобных способов введения ионогенных групп в подобные полимеры является ацилирование гидроксильных групп ангидридами дикарбоновых кислот. В рамках представленной работы было успешно осуществлено ацилирование полиэфирполиола Boltorn H20 ангидридом фталевой кислоты по следующей схеме реакции:



Полученные образцы были охарактеризованы при помощи ИК-, ЯМР ^{1}Н и ЯМР ^{13}С – спектроскопии. В спектрах ЯМР ^{1}Н полученных образцов по сравнению с исходным полиэфирполиолом присутствует ярко выраженный мультиплет в области 7,50-7,72 м.д., появление которого обусловлено наличием атомов водорода, связанных с бензольным кольцом. Наличие ароматических атомов углерода также подтверждают сигналы в области 130-134 м.д. в спектре ЯМР ^{13}С. Исследования при помощи ИК-спектроскопии показывают наличие карбоксильной группы в структуре полученного продукта. Таким образом, данные спектральных методов однозначно свидетельствуют об успешном протекании реакции ацилирования.

В результате проведенных исследований также было установлено, что введение карбоксилсодержащих полимеров на основе полиэфирполиола Boltorn H20 в биполярную область положительным образом влияет на электрохимические характеристики получаемых мембран.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 14-08-31528 мол_а.

ТЕРМОАГРЕССИВОСТОЙКАЯ РЕЗИНА

Феофанова О.Н., Сандалов С.И., Ушмарин Н.Ф., Кольцов Н.И.
Чувашский государственный университет
428015, г. Чебоксары, Московский пр., д.15

В связи с переходом на новую технологию глубокого и сверхглубокого бурения возникает необходимость разработки резин, стойких к действию агрессивных сред при повышенных температурах [1, 2]. В настоящее время резино-технические изделия (РТИ), способные работать в таких условиях, готовятся на основе резиновых смесей, содержащих гидрированные бутадиен-нитрильные каучуки (ГБНК), характеризующихся незначительным содержанием остаточных двойных связей (не более 1%) [3]. Эластичные РТИ из этих резиновых смесей (пакеры) предназначены для работы в составе пакерно-якорного оборудования [2]. Они должны герметично разобщать интервалы ствола обсадной колонны и защищать ее от динамического воздействия рабочей среды в процессе проведения различных технологических операций при температурах до 150^{0}С. Однако пакеры, изготовленные только на основе ГБНК, дороги. Поэтому представляется важным разработка термоагрессивостойких резин на основе комбинаций ГБНК с более дешевыми бутадиен-нитрильными каучуками (БНК). В связи с этим в данной работе проведены исследования по возможности получения термоагрессиво-

стойкой резины на основе комбинаций наиболее термостойких ГБНК марок Therban 3406, Zetpol 2000L и БНК марки БНКС-40 АМН.

Варианты резиновой смеси готовили на лабораторных вальцах ЛБ 320 150/150 при одинаковой загрузке, температурных режимах и цикле смешения. Для них исследовались пласто-эластические свойства (вязкость и склонность к преждевременной вулканизации) на ротационном дисковом вискозиметре Муни фирмы «Монсанто» при 120^{o}С. Затем резиновые смеси вулканизовали в двухэтажном электрообогреваемом прессе ВП-400-2Э. Физико-механические характеристики полученных вулканизатов изучали по стандартным методикам. Результаты исследования физико-механических свойств вулканизатов показали, что для варианта резины, в котором применяли Therban 3406, увеличили содержание БНКС-40 АМН до 15 мас. ч., использовали добавку Тиокола НВБ-2, а в качестве противостарителей применяли Агидол-2 и Ацетонанил Н, относительное удлинение, предел прочности при разрыве и сопротивление раздиру наибольшие. Изучение эксплуатационных свойств резины основывалось на измерении упруго-деформационных свойств вулканизатов после их выдержки в воздушном термостате и агрессивной среде СЖР-3 при 150°С в течение 24 час. Результаты исследований показали, что увеличение содержания БНКС-40 АМН и использование Тиокола НВБ-2, противостарителей Агидол-2 и Ацетонанил Н в составе резины позволило повысить ее стойкость к воздействию агрессивных сред при повышенных температурах.

1. Марк Дж., Эрман Б., Эйрич Ф. Каучук и резина. Наука и технологии. Долгопрудный : Изд. дом «Интеллект», 2011. 768 с.

2. Сандалов С.И., Ушмарин Н.Ф., Кольцов Н.И. Юбилейная научная школа-конференция «Кирпичниковские чтения по химии и технологии высокомолекулярных соединений» : сборник материалов. Казань : Изд-во КНИТУ, 2013. С. 5–37.

3. Коровина Ю.В., Щербина Е.И., Долинская Р.М. и др. // Каучук и резина. 2007. № 1. С. 4–7.

МАГНИТНЫЙ ИМПЕДАНС АМОРФНЫХ ФЕРРОМАГНИТНЫХ ЛЕНТ С ПОЛИМЕРНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

Деревянко М.С.[(1)], Васюхно Н.В.[(1)], Петров А.В.[(2)]
[(1)] Восточно-Сибирская государственная академия образования
664011, г. Иркутск, ул. Нижняя Набережная, д. 6
[(2)] Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Аморфные и нанокристаллические магнитомягкие материалы высокоперспективны с точки зрения создания измерительных преобразователей различных воздействий, а также биосенсоров [1]. Для улучшения магнитных и магнитоимпедансных (МИ) свойств данных материалов прибегают к различным видам обработок, либо нанесению покрытий, которые также могут защищать материал от воздействия внешних негативных факторов. Покрытия должны удовлетворять таким требованиям, как хорошая адгезия, устойчивость к температурным и механическим воздействиям. Полимеры, нанесенные на поверхность аморфных магнитных материалов, могут рассматриваться как перспективные многофункциональные покрытия, играющие роль как магнитоактивных, так и защитных сред.

В данной работе рассмотрено влияние полимерных покрытий различного состава на импедансные свойства аморфных лент сплава $Fe_5Co_{75}Si_4B_{12}$, полученных методом быстрой закалки на вращающийся барабан: MR – раствор модифицированного каучука в окисле, BMR - раствор сополимера бутилметакрилата с метакриловой кислотой в изопропаноле и КО - раствор полиметилфенилсилоксановой смолы в толуоле. Полимерное покрытие наносилось путем погружения ленты в раствор полимера с последующей сушкой на воздухе при комнатной температуре для образцов, покрытых BMR и MR и при 130°С для образцов с покрытием КО. Толщина покрытий составляла 30-35 мкм с каждой стороны ленты, тогда как толщина самой ленты составляла 20 мкм, длина – 30 мм и ширина 2,75 мм. Исследовалось влияние температуры, внешнего магнитного поля и растягивающих воздействий на электрический импеданс лент с полимерным покрытием и без него. Температура изменялась в интервале от -150 до +110 °С. Максимальная внешняя сила, вызывающая растяжение, составляла 30 Н.

Выявлено, что полимерные покрытия оказывают влияние на температурные зависимости импеданса упругодеформированных лент, что может быть использовано в практических приложениях. Однако было установлено, что проведение пяти-семи циклов охлаждения до криогенных температур и последующего нагрева упругодеформированных лент

приводит к механическому повреждению полимерных покрытий MR и KO. Наибольшие повреждения покрытий происходят со “свободной” стороны ленты, которая имеет более гладкую поверхность, обусловленную способом получения аморфных лент. Наибольшую температурную и деформационную устойчивость при достаточной чувствительности МИ (1%/K – максимальная чувствительность МИ к изменению температуры) показал раствор сополимера BMR, что говорит о перспективах его использования как функционального покрытия магнитомягких лент.

1. Semirov A.V., Bukreev D.A., Moiseev A.A. et al. Temperature Dependences of Magnetoimpedance of Nanocrystalline Fe-Based Ribbons // J. Nanosci and Nanotechnology. 2012. V. 12. P. 7446–7450.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-03-31426

СИНТЕЗ ГИДРОКСИЭТИЛЗАМЕЩЕННЫХ МОЧЕВИН НА ОСНОВЕ ДИЭТАНОЛАМИНА И ДИИЗОЦИАНАТОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Захарова А.А., Игнатьев В.А., Кольцов Н.И.
Чувашский государственный университет
428015, г. Чебоксары, Московский пр., д. 15

Гидроксиэтилзамещенные мочевины представляют собой важный класс соединений, используемых для химической модификации эпоксидных и уретановых полимеров [1, 2]. Эти соединения обычно получают по реакции взаимодействия изоцианатов с аминоспиртами, проходящей в определенных условиях по аминогруппе, более нуклеофильной по сравнению с гидроксильной [3]. В данной работе полифункциональные соединения - гидроксиэтилзамещенные мочевины - были получены взаимодействием 2,4-толуилен-, 1,6-гексаметилен-, 1,8-октаметилен-, 1,10-декаметилен- и 4,4’-дифенилметандиизоцианатов с ди(β-гидроксиэтил)амином (диэтаноламином). Реакцию изоцианатов с аминоспиртом проводили при мольном соотношении компонентов 1:2 в среде абсолютного диоксана, хлороформа и ацетона. Синтез вели при температурах от 10 до 40°С, постепенно добавляя диизоцианат к раствору ДЭА в соответствующем растворителе. Контроль за ходом реакции осуществляли двумя способами. Первый - методом базовой линии - на ИК-спектрофотометре марки SPEKORD IR 75 в диапазона волновых чисел 4000-400см$^{-1}$. Второй - методом аминного эквивалента - по изменению концентрации изоцианатных групп в реакционной смеси во вре-

мени. В результате проведенных исследований установлено, что реакции алифатических диизоцианатов с ди(β-гидроксиэтил)амином в среде растворителя идут в мягких условиях с экзотермическим эффектом и требуют охлаждения. Проведение реакций при различных температурах показало, что выход целевого продукта увеличивается с уменьшением температуры. Очевидно это связано с тем, что реакция взаимодействия изоцианата с аминогруппой является экзотермической, и при повышении температуры, увеличивается вероятность протекания побочных реакций (в частности увеличивается вероятность взаимодействия изоцианатной с гидроксильной группой). Увеличение температуры выше 30-40°С также не целесообразно, т.к. при этом увеличивается вероятность протекания побочных реакций. Оптимальным растворителем при синтезе гидроксиэтилзамешенных мочевин является диоксан. Проведение этих реакций в среде растворителя уменьшает вероятность протекания побочных реакций и тем самым увеличивается выход целевого продукта.

Таким образом, нами разработан способ получения гидроксиэтилзамешенных мочевин с высокими выходами, взаимодействием диизоцианатов различной природы с ди(β-гидроксиэтил)амином.

1. Ефимов В.А., Игнатьев В.А., Багров Ф.В. и др. Полиуретанмочевинные эластомеры на основе макродиизоцианатов и комплексов гидроксиэтилзамещенных мочевин с диоксаном // Каучук и резина. 1998. № 1. С. 23–24.

2. Игнатьев В.А., Буланова Т.Б., Готлиб Е.М. и др. Эпоксидные композиции, модифицированные гидроксиалкилзамещенными мочевинами // Пласт. массы. 2003. № 7. С. 35–36.

3. Архиреев В.П., Костромина В.Г., Кузнецов Е.В. О синтезе диоксиалкилзамещеных мочевин // Журн. орг. химии. 1970. Т. 6, вып. 10. С. 2033–2035.

Исследование выполнено в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки России.

РАСТВОРЕНИЕ НЕФТЕНАСЫЩЕННОГО ДОЛОМИТА В РАСТВОРАХ HCl ВЫСОКОЙ ВЯЗКОСТИ

Антонов С.М., Андреев О.В.
Тюменский государственный университет
625008, г. Тюмень, ул. Семакова, д. 10

Солянокислотная обработка нефте- и газонасыщенных карбонатных коллекторов является одним из основных методов воздействия на пласт с целью интенсификации притоков углеводородных флюидов. Высокая скорость кислотно-карбонатного взаимодействия приводит к снижению эффективности солянокислотных обработок, вследствие образования в призабойной зоне скважины объемных пустот растворения в виде промоин. Актуальным является загущение, или гелирование водных растворов HCl, что приводит к замедлению кислотно-карбонатного взаимодействия и изменению характеристик течения жидкости.

Растворы HCl (12 мас. %) сопоставимой вязкости получены при добавлении 7,5 мас. % алкиламидопропилбетаин (ААПБ), 0,4 мас. % полиакриламида (ПАА), 0,4 мас. % ксантана. Контроль вязкости осуществлялся на 17-скоростном ротационном вискозиметре HTHP-5550 (Ametek Chandler Engineering, США). Для установления количественных характеристик кислотно-карбонатного взаимодействия использован гравиметрический метод анализа в статическом режиме. В основу метода закладывалась повременная регистрация убыли массы цилиндрических образцов нефтенасыщенного доломита $CaMg(CO_3)_2$ при взаимодействии с растворами HCl. Полученные зависимости аппроксимированы уравнением:

$$Vp_i = \frac{m_i}{(S_{обр.} \cdot 0{,}0001)/t_i} \qquad (1)$$

где: Vp_i – скорость реакции, г/м^2·ч; m_i – масса выделяющегося CO_2, г; $S_{обр.}$ – площадь образца, см^2; t_i – время, ч.

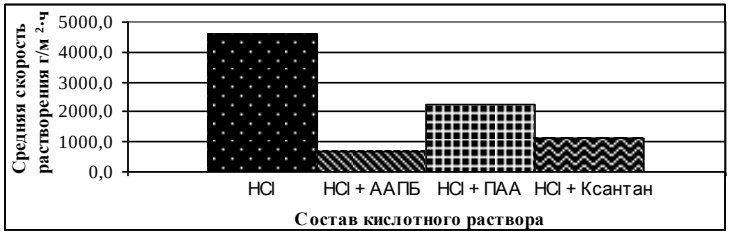


Рис. 1. Средняя скорость растворения образцов $CaMg(CO_3)_2$ в кислотных растворах

Наблюдается высокая скорость растворения образцов нефтенасыщенного $CaMg(CO_3)_2$ раствором HCl (12 мас. %). Скорость растворения доломита в гелированных растворах значительно ниже, вследствие замедления диффузии ионов H^+ к реакционной поверхности. Замедление скорости реакции в растворах гелированных 0,4 мас. % ПАА и 0,4 мас. % ксантана составило 2249,4 г/м^2·ч и 1141,2 г/м^2·ч соответственно. Наибольшее замедление скорости реакции отмечено при взаимодействии цилиндрических образцов $CaMg(CO_3)_2$ с HCl (12 мас. %) гелированной 7,5 мас. % ААПБ. Объяснением полученному результату может выступать отсутствие у линейных гелей ПАА и ксантана регулярной пространственной решетки с закрепленными узлами сшивки, которая не создает на поверхности доломита экранирующей пленки.

Установленное в ходе экспериментальных исследований замедление скорости реакции водных растворов HCl (12 мас. %) гелированных 0,4 мас. % ксантана и 7,5 мас. % алкиламидопропилбетаина позволяет рекомендовать их для проведения кислотных обработок карбонатных пластов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОГНЕСТОЙКОСТИ РЕЗИНЫ НА ОСНОВЕ КАУЧУКОВ ОБЩЕГО НАЗНАЧЕНИЯ

Петрова Н.П., Ушмарин Н.Ф., Кольцов Н.И.
Чувашский государственный университет
428015, г. Чебоксары, Московский пр., д. 15

Проблема создания огнестойких полимерных материалов, в том числе резин, сегодня является весьма актуальной. Огнестойкие резины применяются во многих отраслях промышленности. Такие резины получают, как правило, введением в них на стадии вальцевания антипиренов – веществ, замедляющих процесс горения. Ранее нами была изучена огнестойкость резин на основе специальных каучуков – маслобензостойких бутадиен-нитрильных, используемых в нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности. В данном сообщении приведены результаты исследования влияния различных комбинаций антипиренов (хлорпарафинов ХП-1100, ХП-470, триоксида сурьмы, гидроксидов алюминия, кальция и магния, боратов цинка и бария, трихлорэтилфосфата) на огнестойкость резины на основе каучуков общего назначения – изопренового каучука марки СКИ-3 и бутадиенового каучука марки СКДН, применяемой в горнодобывающей промышленности. В состав резиновой смеси входили: вулканизирующий агент – сера, ускоритель вулканизации – N-

циклогексил-2-бензтиазолилсульфенамид (сульфенамид Ц), противостарители – фенил-2-нафтиламин (нафтам-2), N-фенил-N'-изопропилпарафенилендиамин (диафен ФП), наполнители – технический углерод П 245 и другие ингредиенты. Резиновая смесь готовилась путем смешения ингредиентов с каучуком на лабораторных вальцах ЛБ 320 150/150 в течение 35 мин. Готовую резиновую смесь выдерживали при комнатной температуре в течение суток, после чего вулканизовали в прессе при температуре 143ºС в течение 30 мин. Эффективность применения комбинаций огнегасящих добавок оценивали по огнестойкости вулканизатов. Наряду с огнестойкостью эта резина должна обладать высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами. При проведении исследования учитывалось, что немаловажная роль в формировании физико-механических свойств резины принадлежит реологическим характеристикам резиновой смеси, технологичности и диспергируемости ингредиентов в этих смесях на стадии изготовления резиновой смеси. Из результатов исследований пласто-эластических свойств резиновой смеси следует, что значительных изменений максимальной и минимальной вязкости, а также времен начала и конца подвулканизации всех исследованных вариантов резиновой смеси по сравнению с базовым вариантом, содержащим в качестве замедлителей горения ХП-1100, ХП-470 и триоксид сурьмы, не наблюдалось. По физико-механическим показателям (предел прочности при разрыве, относительное удлинение, твердость, сопротивление раздиру) все исследованные варианты резины не уступают базовой резине. При этом физико-механические свойства вулканизатов после их выдержки при повышенных температурах (100^{o}Cх24ч.) на воздухе изменялись незначительно. Огнестойкость резины определяли по времени горения стандартных образцов вулканизатов после их выдержки в течение 20 сек. в пламени горелки. Исследования показали, что частичная замена триоксида сурьмы на гидроксид алюминия и борат цинка, а также на тройную комбинацию гидроксидов алюминия, магния и кальция способствует увеличению негорючести резины по сравнению с базовым ее вариантом. Таким образом, комбинация ХП-1100 с частичной заменой триоксида сурьмы на гидроксид алюминия и борат цинка, а также на комбинацию гидроксидов алюминия, магния и кальция может быть использована для повышения огнестойкости резины на основе каучуков общего назначения.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ РЕЗИН НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУР И УГЛЕВОДОРОДНЫХ СРЕД

Борисова О.И., Петрова Н.Н., Ушмарин Н.Ф., Кольцов Н.И.
Чувашский государственный университет
428015, г. Чебоксары, Московский пр., д. 15

Бутадиен-нитрильные каучуки (БНК) занимают второе место после этиленпропиленовых каучуков по объемам потребления среди каучуков специального назначения. Они используются в составах резиновых смесей, применяемых для изготовления резино-технических изделий (РТИ), эксплуатируемых при высоких температурах в среде нефтепродуктов и газоконденсата. Несмотря на большое количество других специальных каучуков, резины на основе БНК отличаются более высокой стойкостью к воздействию различных сред и температур. РТИ на основе БНК предназначены для герметизации ствола обсадной колонны и защиты ее от динамического воздействия рабочей среды (нефти, пластовые воды, природного газа, газоконденсата и многофазного флюида) в процессе проведения различных технологических операций при повышенных температурах. Резины на основе БНК также применяются в автомобильной промышленности для изготовления уплотнительных элементов и профилей, эксплуатируемых в условиях теплового воздействия агрессивных сред. Для улучшения свойств таких резин в них на стадии изготовления вводят различные ингредиенты, повышающие термостойкость в условиях воздействия углеводородных сред. В данной работе исследована возможность повышения термоагрессивостойкости двух резин на основе каучуков БНКС-18 АМН и Тербан-3604, изделия из которых используются в качестве уплотнительных элементов для нефтегазодобывающей промышленности, а также в узлах машин и механизмов автомобилей, за счет усиления вулканизующего действия пероксида дикумила агентами совулканизации моно-, ди- и триэтаноламинами. Резиновые смеси изготавливали путём смешения каучуков с ингредиентами на лабораторных вальцах ЛБ 320 150/150 в течение 30 мин. Затем их вулканизовали в прессе при 170ºС в течение 20 мин. Эффективность использования аминов оценивали по пласто-эластическим свойствам резиновых смесей, физико-механическим показателям вулканизатов, изменениям этих показателей после их тепловой выдержки при 100°С в течение 24 час. в воздушном термостате, СЖР-1 и СЖР-3. Исследования стойкости резин основывались на изучении их стойкости к действию агрессивных сред в условиях, которые моделируют воздействие

окружающей среды и рабочих жидкостей на РТИ при реальной их эксплуатации в течение определенного гарантированного срока их эксплуатации. К таким факторам для уплотнительных РТИ в узлах машин и механизмов относятся кислород воздуха и различные масла и бензин. Проведенные исследования показали, что наименьшие изменения физико-механических свойств вулканизатов под тепловым воздействием углеводородов наблюдаются для вулканизатов, содержащих диэтаноламин. Исследования резиновых смесей методом дифференциально-сканирующей калориметрии в интервале температур от -90 до 400°С показали повышение температуры их деструкции за счет вводимых в них этаноламинов. Путем изучения равновесного набухания полученных вулканизатов в толуоле по уравнению Флори-Ренера были рассчитаны параметры трехмерной сетки вулканизатов, показывающие увеличение густоты сетки при использовании этаноламинов.

ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ БИОДОСТУПНОСТИ НЕКОТОРЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

Грехнева Е.В., Мезенцева И.В., Ерохина Ю.И.
Курский государственный университет
305000, г. Курск, ул. Радищева, д. 33

Придание уже известным лекарственным препаратам удобной в приеме и применении лекарственной формы – актуальная задача современной фармацевтической химии. Данная работа направлена на сообщение некоторым субстанциям водорастворимых свойств, которые, как следствие приводят к повышению биодоступности данного препарата.

Методами, позволяющими реализовать поставленные цели без влияния на фармакологические свойства основного вещества в частности являются микрокапсулирование и комплексообразование с β-циклодекстрином. При этом, микрокапсулирование осуществлялось в биодеградируемые полимеры, такие как альгинат натрия, гуаровая камедь и ксантановая камедь. Такой выбор определило широкое использование указанных полимеров в медицине в качестве вспомогательных веществ при производстве готовых лекарственных форм препаратов. В качестве инкапсулируемых веществ использовались тетрациклин, дибазол, фурацилин, метронидазол. Для включения в комплекс с β-циклодекстрином использовались дибазол, метронидазол, изафенин, фурацилин и левомецитин. Выбор соединений для комплексообразования

был прежде всего обусловлен сопоставлением размеров внутренней полости β-циклодекстринового кольца с размерами включаемых соединений.

Микрокапсулы получали физико-химическим методом, основанным на замене растворителя (простая коацервация). Получение водорастворимого комплекса фурацилина проводилось по следующей методике: к растворенному в воде β-циклодекстрину добавляли по каплям раствор включаемых веществ в подходящем растворителе. Реагенты брали в эквимолекулярных количествах. Реакцию вели несколько часов. После чего полученный комплекс осаждали ацетоном, отфильтровывали на фильтре Шотта и высушивали при комнатной температуре. Качественный и количественный анализ полученных продуктов осуществлялся методами ИК- и УФ-спектроскопии, тонкослойной хроматографии и электронной микроскопии.

В результате, можно заключить, что оба описанных метода позволяют переводить нерастворимые в воде лекарственные препараты, в водорастворимую форму. При этом разработанная методика получения β-циклодекстриновых комплексов хорошо применима для набольших, неразветвленных молекул с относительно низкой молекулярной массой. Молекулы большего размера по указанной методике комплексов не образуют. Для таких соединений путем повышения биодоступности является микрокапсулирование. При этом, в отличие от процесса образования циклодекстринового комплекса, методики микрокапсулирования дают возможность варьировать количество действующего вещества в продукте в широких пределах. Тем не менее, следует отметить, что оба этих метода в зависимости от целей и задач могут служить основой для создания новых форм лекарственных препаратов

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СТРУКТУРУ ПЛЕНОК ТРИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Котельникова О.А., Пятниковская Ю.Р., Лирова Б.И., Лютикова Е.А.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Производные целлюлозы в силу большого практического использования и доступности продолжают оставаться широко изучаемыми полимерами, так как до сих пор сохраняется много нерешенных проблем, обусловленных их сложной структурной организацией. Особый интерес в настоящее время представляет изучение поведения ацетатов целлюлозы в среде различных растворителей, так как эфиры целлюлозы, обла-

дающие повышенной жесткостью цепи, способны к упорядочению и образованию жидкокристаллического состояния в растворах, а также в присутствии паров органических растворителей. Существенную роль в формировании анизотропных состояний полимерных систем и структурных превращениях на молекулярном уровне играют водородные связи и донорно-акцепторные взаимодействия. Одним из наиболее чувствительных методов анализа структуры макромолекул и межмолекулярных взаимодействий, обусловленных водородными связями, является метод ИК Фурье-спектроскопии. Цель работы состояла в изучении внутри– и межмолекулярных взаимодействий в пленках триацетата целлюлозы (ТАЦ) в процессе сорбции паров растворителей различной химической природы и оценке структуры пленочного полимерного материала

Использовали образцы ТАЦ отечественного производства, полученные методом гетерогенного ацетилирования и омыления, содержащие 60,2% ацетатных групп. Пленки готовили из растворов в метиленхлориде. В качестве сорбируемых в полимерные пленки растворителей использовали диметилсульфоксид, диоксан, нитрометан и тетрахлорэтан. ИК спектры снимали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 Thermo Scientific с детектором DTGS. Структуры пленок оценивали методом рентгеноструктурного анализа на приборе Bruker D8 ADVANCE с излучением Cu$K\alpha$ в диапазоне углов 2θ: 6^0-40^0.

На основании математической обработки и анализа спектров с помощью программного обеспечения OMNIC оценено количественное соотношение различных типов внутри- и межмолекулярных водородных связей в ТАЦ пленках и установлена их роль при формировании новой структуры полимерной пленки под действием паров растворителей. Изменения структуры пленок триацетата целлюлозы в процессе сорбции растворителей обсуждены с точки зрения конкурирующего межцепного взаимодействия ОН и С=О групп макромолекул и их сольватацией молекулами растворителей. Показано, что диметилсульфоксид, диоксан и нитрометан, разрушающие межцепные водородные связи ТАЦ, способствуют, как свидетельствуют изменения в структурно-чувствительной области спектра, кристаллизации полимера. При этом наибольшая степень упорядоченности структуры пленок реализуется в присутствии нитрометана, не разрушающего в отличие от диметилсульфоксида внутримолекулярные водородные связи полимерной цепи. В присутствии тетрахлорэтана перестройка системы водородных связей незначительна. Преимущественное взаимодействие тетрахлорэтана с полимером по С=О группам разрушает исходную структуру пленок ТАЦ. Установлена корреляция межмолекулярного взаимодействия и структурных изменений в пленках ТАЦ под действием паров растворителей, что позволяет

целенаправленно регулировать эксплуатационные свойства пленочных материалов на их основе.

Результаты работы получены в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (код проекта 2343).

СТАБИЛИЗАЦИЯ НАНОСУСПЕНЗИЙ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ Al_2O_3 И ЖЕЛЕЗА γ-Fe_2O_3 ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ SDBS И TRITON X-100

Мансуров Р.Р., Сафронов А.П., Лакиза Н.В.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Целью данной работы является изучение физико-химических основ механизма стабилизации наносуспензий оксидов металлов ПАВ.

Для получения водных наносуспензий использовали нанопорошки Al_2O_3 и γ-Fe_2O_3. Нанопорошок Al_2O_3 производства Inframat Advanced Materials (IAM, США) был получен методом плазменного распыления. Значение удельной поверхности по данным низкотемпературной сорбции паров азота на установке Micromeritics TriStar 3000 составило 9 $м^2/г$. Эффективный средний диаметр частиц составляет 185 нм. Нанопорошок γ-Fe_2O_3 был получен методом электрического взрыва проволоки (ЭВП) в Институте электрофизики УрО РАН. Значение удельной поверхности по данным низкотемпературной сорбции паров азота на установке Micromeritics TriStar 3000 составило 20 $м^2/г$. Эффективный средний диаметр частиц составляет 65 нм. На основе нанопорошков готовили адсорбционные системы следующим образом: 15 мл водного раствора ПАВ с 1 г нанопорошка подвергали обработке на ультразвуковой ванне мощностью 90 Вт в течение одного часа при 30 ^{0}С. Полученные суспензии оставляли в темноте на 5 суток для установления адсорбционного равновесия. Для корректного измерения остаточной концентрации ПАВ суспензии перед измерением на спектрофотометре подвергали центрифугированию в течение 15 минут при 9000 об/мин. В качестве диспергаторов использовали поверхностно-активные вещества различной природы. В качестве анионного ПАВ был взят додецилбензосульфонат натрия (SDBS) производства Acros Organics, в качестве неионогенного ПАВ – октилфеноксиполиэтоксиэтанол (Triton X-100) производства Merck. ККМ водных растворов SDBS и ТХ-100 составляет 0,6 и 0,2 г/л (1,8 ммоль/л и 0,32 ммоль/л), соответственно.

Для определения величины адсорбции SDBS и TX-100 из водного раствора на наночастицах Al_2O_3 и γ-Fe_2O_3 был использован метод спектрофотометрии в УФ-области. УФ-спектры поглощения водных растворов ПАВ были получены на спектрофотометре Helios α. Измерения проводились в кварцевой кювете толщиной 1 см на диапазоне длин волн 190 – 350 нм. Энтальпия взаимодействия наночастиц Al2O3 и γ-Fe2O3 с молекулами ПАВ (SDBS и Triton X-100) в водной среде была измерена методом изотермической микрокалориметрии на калориметре Setaram C80 Calvet Calorimiter.

В результате работы методом спектрофотометрии были получены УФ-спектры водных растворов Triton X-100 и SDBS концентраций до и после критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Также были получены изотермы адсорбции ПАВ на поверхности наночастиц оксидов металлов. Установлено, что неионогенный ПАВ Triton X-100 не адсорбируется из водного раствора на гидрофильной поверхности наночастиц Al_2O_3 и γ-Fe_2O_3. В то же время, для анионного ПАВ SDBS адсорбция наблюдалась на наночастицах обоих оксидов. Полученные результаты полностью согласуются с данными изотермической микрокалориметрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов фундаментальных исследований УрО РАН и гранта CRDF-УрО РАН RUE2-7103-EK-13.

МАГНИТНЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ Ni, Fe И ПЕРМАЛЛОЯ

Володина Н.С.[(1)], Терзиян Т.В.[(1)], Сафронов А.П.[(1)], Lodewijk K.J.[(2,3)], Курляндская Г.В.[(1)]

[(1)] Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
[(2)] University of the Basque Country UPV-EHU
48940, Leioa, Spain
[(3)] University of Groningen
9747, AG Groningen, Netherlands

В настоящее время большое внимание уделяется магнитным полимерным композитам. Особый интерес вызывают композиты, наполненные наноразмерными магнитными частицами. Такой тип материалов может быть использован для производства магнитных адгезивов и красок, ограничителей интенсивности лазерного излучения и т.д. Свойства

полимерных композитов помимо природы и состава композиции зависят от межфазного взаимодействия на границе полимер – наполнитель.

Целью настоящей работы являлось исследование термодинамики межфазного взаимодействия, структуры и магнитных характеристик композитов на основе стеклообразных полимерных матриц с нанодисперсными порошками никеля, пермаллоя и железа.

В качестве полимерных матриц были использованы: сополимер бутилметакрилата с метакриловой кислотой с содержанием последней 5 мольн. % (БМК-5) и полистирол ПС (ГОСТ 12998-85). Молекулярные массы полимеров $3{,}2\times10^5$ и 2×10^5 соответственно. В качестве наполнителей были использованы нанопорошки металлов: никеля Ni ($S_{уд}$ = 8 $м^2/г$), пермаллоя ($S_{уд}$ = 12 $м^2/г$) и железа Fe ($S_{уд}$ = 7,9 $м^2/г$), полученные в лаборатории импульсных процессов Института электрофизики УрО РАН методом электрического взрыва проволоки соответствующего металла. Наполненные полимерные композиции были получены методом полива на стеклянную поверхность из стабилизированным суспензий.

Структура полученных композитов была исследована с помощью сканирующего растрового электронного микроскопа LEO 982. Методом микрокалориметрии с помощью калориметра ДАК 1-1 экспериментально измеряли теплоту растворения композиций и теплоты смачивания нанопорошков в хлороформе. С использованием термохимического цикла рассчитывали энтальпию смешения компонентов в магнитных композициях. Показано, что энтальпия межфазного взаимодействия отрицательна во всей области составов и по абсолютной величине составляет 3 – 5 Дж/г нанопорошка.

Магнитные свойства наночастиц и полимерных композитов на их основе были исследованы с помощью магнитометрии. Резонансное и нерезонансное микроволновое поглощение было исследовано при помощи гомодинного детектирования в прямоугольной резонансной полости на частоте 8.8 ГГц. Отличительная особенность металлических наночастиц – на сигнал, соответствующий резонансному поглощению, накладывается большой сигнал в нулевом поле, который быстро уменьшается при приложении внешнего поля. Анализ величин резонансных полей наночастиц Ni в совокупности с данными магнитных измерений приводят к заключению о возможности описания резонансного поглощения в рамках модели сферических частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов фундаментальных исследований УрО РАН, гранта CRDF – УрО РАН RUE2-7103-EK-13 и гранта РФФИ №14-03-31426.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И ТЕРМОДИНАМИКА МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ZnS

Пантелеева М.В., Терзиян Т.В., Сафронов А.П.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В последние десятилетия проявляется устойчивый интерес к изучению полимерных композитов с неорганическими наполнителями. Такие материалы сочетают в себе как свойства дисперсного наполнителя, так и свойства полимерной матрицы. Полимер в данных композитах обеспечивает равномерное распределение частиц наполнителя и физико-химические свойства материала. В зависимости от природы частиц наполнителя можно получить материалы, обладающие электропроводностью, магнитными и другими свойствами. Так, например, полимерные композиты с люминесцентными наполнителями используются для изготовления таких оптических приборов, как солнечные батареи, люминесцентные лампы, светодиодные панели. Свойства таких композитов обусловлены многими факторами, в том числе и межфазным взаимодействием полимера и наполнителя.

Целью данной работы было изучение термодинамики межфазного взаимодействия в люминесцентных полимерных композитах. В качестве наполнителя был выбран стандартный люминофор сульфид цинка, допированный ионами меди (ZnS(Cu)). В качестве полимерного связующего использовался полимер цианэтиловый эфир поливинилового спирта (ЦЭПС) и полимеры метакрилового ряда: полиметакриловая кислота, полибутилметакрилат, сополимер бутилметакрилата с 5 мол. % метакриловой кислоты.

Методом полива из раствора были получены композиты в виде полимерных пленок с содержанием порошка наполнителя от 10 до 90 масс.%. Методом изотермической микрокалориметрии были измерены значения энтальпии смешения компонентов композитов. По полученным данным на основании термохимического цикла были рассчитаны значения энтальпии межфазного взаимодействия в композитах. Также были изучены люминесцентные свойства композитов методом в лаборатории импульсных процессов ИЭФ УрО РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке фундаментальных проектов УрО РАН.

СИНТЕЗ НАНОСФЕР ПОЛИМЕРОВ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОТПЕЧАТКАМИ ПЕНИЦИЛЛИНОВ МЕТОДОМ ПРЕЦИПИТАЦИИ

Карасева Н.А., Чернышова В.Н., Ермолаева Т.Н.
Липецкий государственный технический университет
398600, г. Липецк, ул. Московская, д. 30

Новые возможности использования полимеров с молекулярными отпечатками (ПМО) открываются при синтезе наночастиц фиксированного размера, которые могут быть использованы как для формирования рецепторного покрытия сенсора, так и в качестве заменителей антител в конкурентном формате псевдоиммуноанализа. Метод преципитации является одним из простых способов получения частиц полимеров с молекулярными отпечатками, требующих меньше времени, чем другие процедуры, так как такие стадии как дробление и просеивание в этом методе не требуются, к тому же синтезируемые частицы имеют высокую степень гомогенности и характеризуются высокой селективностью сайтов связывания. В тоже время в методе преципитации необходимо тщательно подбирать и выполнять условия полимеризации (температура, состав полимеризационной смеси).

Изучены условия получения наночастиц с молекулярными отпечатками пенициллинов. Процесс преципитации включал последовательное растворение в органическом порогенном растворителе темплата, функционального и кросс-мономеров с последующим добавлением к смеси инициатора свободных радикалов. Полимеризацию проводили при постоянном перемешивании до появления первых осажденных частиц. Удаление темплата проводили экстракцией ацетонитрилом в аппарате Сокслета.

Изучено влияние природы мономера, кросс-мономера, порогенного растворителя, температуры и применения ультразвука на размер и дисперсность частиц ПМО. Для получения наночастиц полимеров с молекулярными отпечатками при выборе функционального мономера учитывали возможность образования устойчивого ассоциата мономер-темплат за счет нековалетных взаимодействий. Использование 4-винилпиридина способствовало образованию частиц малого диаметра (120±20 нм), но высокой степени дисперсности, в отличие от полимеров на основе метакриловой кислоты (558±64 нм), для которых наблюдалась обратная зависимость.

При применении трех разных кросс-мономеров (триметилопропантриметакрилат, дивинилбензол, этиленгликольдиметакрилат) образование частиц минимального размера наблюдалось при использовании

этиленгликольдиметакрилата, что возможно за счет меньшей длины линкерного мостика.

Поскольку известно, что применение мало полярных растворителей способствует увеличению прочности нековалентных связей, разбавляли полярный ацетонитрил неполярным толуолом, что также приводило к снижению диаметра синтезируемых частиц. Учитывая, что наносферы минимального размера и узкой степени дисперсности содержат на поверхности фиксированное количество отпечатков, что способствует повышению прецизионности анализа, для снижения диаметра частиц дополнительно изучалось применение ультразвука на стадии синтеза. Воздействие ультразвуком на систему в течение 3 час способствует уменьшению диаметра частиц практически в 5 раз и существенно снижается степень дисперсности.

Таким образом для получения наночастиц ПМО минимального диаметра в качестве функционального мономера рекомендуется метакриловая кислота, растворителя – смесь ацетонитрил:толуол (4:1), кроссмономера – этиленгликольдиметакрилат, а также дополнительная обработка ультразвуком с частотой 40 кГц в течение 3 час.

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ГИДРОКИПРОПИЛЦЕЛЛЮЛОЗА – ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ ПРИ СДВИГОВОМ ТЕЧЕНИИ

Салех Аттиа С.Т., Галяс А.Г., Вшивков С.А.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В последнее время на кафедре высокомолекулярных соединений Уральского федерального университета проводится исследование влияния постоянного магнитного поля на свойства растворов эфиров целлюлозы, в которых реализуются фазовые жидкокристаллические переходы. Обнаружено, что при воздействии магнитного поля изменяется температура фазовых ЖК-переходов, размеры надмолекулярных частиц, вязкость растворов. Обнаруженные эффекты указывают на изменение структуры растворов эфиров целлюлозы под действием магнитного поля, что должно проявляться в изменении их релаксационных свойств.

В связи с этим целью настоящей работы стало изучение влияния магнитного поля на релаксационные свойства системы гидрокипропилцеллюлоза – этиленгликоль при сдвиговом течении

Исследовали гидроксипропилцеллюлозу (ГПЦ) марки PR производства фирмы «Aqualon - Hercules» с молекулярной массой $M_\eta \sim 10^5$ и

со степенью замещения 2.25. В качестве растворителя использовали этиленгликоль марки «ч», о чистоте которого судили по показателю преломления. Растворы готовили в течение 30 – 40 суток при 363 К.

Измерения вязкости растворов проводили с помощью модифицированного реометра Rheotest RN 4.1 в диапазоне скоростей сдвига от 0 до 13 $с^{-1}$ при постепенном увеличении (нагрузка) и затем уменьшении (разгрузка) скорости сдвига. Время на увеличение и уменьшение скорости сдвига составляло 10 мин., общее время опыта – 20 мин. Температура при измерениях составляла 298 К.

Для изучения влияния магнитного поля на реологические свойства растворов использовали магнит, создающий постоянное магнитное поле с напряженностью 3.7 и 3.6 кЭ с направлением силовых линий перпендикулярно и параллельно оси вращения ротора соответственно.

Обнаружено, что при массовой доле полимера $\omega_2<0.05$ зависимости вязкости от скорости сдвига совпадают при увеличении и уменьшении скорости сдвига, то есть структура растворов успевает восстановиться после деформации. С дальнейшим увеличением массовой доли полимера в растворе структура растворов не успевает восстановиться, что приводит к появлению петли гистерезиса на зависимости вязкости от скорости сдвига.

Рассчитана энергия магнитного и механического полей, запасённая единицей объёма раствора за один цикл нагрузка – разгрузка. Величина запасенной энергии возрастает с массовой долей полимера в растворе. Наибольший рост запасённой энергии наблюдается для магнитного поля с силовыми линиями, перпендикулярными оси вращения ротора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 12-08-00381-а).

ВЛИЯНИЕ АМИДОГЛИОКСАЛЬСОДЕРЖАЩЕГО ОЛИГОМЕРА НА ОГНЕЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ВСПЕНИВАЮЩИХСЯ ПОКРЫТИЙ

Селезнев А.М., Балакин В.М.
Уральский государственный лесотехнический университет
620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, д. 37

Работа посвящена изучению влияния альдегидглиоксальсодержащего олигомера на огнезащитные свойства вспенивающихся покрытий на основе стиролакриловой дисперсии Акратам AS 04.1. Олигомер был получен совместной конденсацией карбамида, формальдегида и глиоксаля. В огнезащитном вспенивающемся покрытии

(ОЗВП) олигомер выполняет роль азот-содержащего компонента и пленкообразователя.

Влияние альдегидглиоксальсодержащего олигомера, на огнезащитные свойства, определяли, за счет испытаний на образцах древесины сосны, и металлических цилиндрах.

Все покрытия содержат: дисперсию Акратам AS 04.1, альдегидоглиоксальсодержащий олигомер (АГО), каолин, пентаэритрит, полифосфат аммония и воду.

Для полученных ОЗВП были проведены испытания по определению первичной огнезащитной эффективности в лабораторной установке типа «Огневая труба», на образцах древесины сосны размерами 100×35×5 мм. В результате испытаний покрытие на основе стиролакриловой дисперсии и АГО (соотношение 0,5:0,5), установлено, что при расходе 200 г/м^2 потеря массы образцов древесины составила – 27 %. Для контрольного образца, полученного на основе только стиролакриловой дисперсии – 38 %.

Кроме того, были проведены испытания по определению показателя потери массы образцов древесины сосны (150×60×30 мм) в лабораторной установке типа «ОТМ». По данным испытаний следует, что все ОЗВП, полученные с добавлением АГО, показали более высокие результаты. Потеря массы образцов древесины сосны при расходе покрытия в 300 г/м^2 составила для: контрольного образца – 5,8 %; для покрытий с добавлением АГО – от 1,6 до 2,4 %.

Дополнительно были проведены испытания на металлических цилиндрах (d=25 мм), в пламени газовой горелки, в течении 10 мин, для определения изменения температуры прогрева. Температура через 10 мин составила: 310 °С – для цилиндра покрытого ОЗВП на основе только стиролакриловой дисперсии, 175-240 °С – для цилиндров покрытых ОЗВП, полученных с добавлением АГО.

Таким образом, по результатам испытаний, можно сделать вывод, что добавление альдегидглиоксальсодержащего олигомера к огнезащитному вспенивающемуся покрытию значительно увеличивает его защитные характеристики.

РАЗРАБОТКА ЛАТЕНТНЫХ ЭПОКСИУРЕТАНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Николаева Н.П., Кузьмин М.В., Кольцов Н.И.
Чувашский государственный университет
428015, г. Чебоксары, Московский пр., д. 15

Разработка однокомпонентных экологически чистых эпоксиуретановых композиций без введения токсичных веществ (кетонов, толуола, аминов) с длительной жизнеспособностью является актуальной задачей. Получаемые при этом полимеры сочетают свойства эпоксидных и полиуретановых композиций - повышенную химическую стойкость, теплостойкость, эластичность и высокую адгезию к различным материалам [1]. Известны различные способы увеличения жизнеспособности олигомерных продуктов. Весьма эффективно использование латентных отвердителей, смеси которых с эпоксидными олигомерами и модификаторами представляют собой готовые композиции, способные длительное время храниться при комнатной температуре и быстро отверждаться при повышенной температуре [2, 3].

В связи с этим целью данной работы стало получение однокомпонентных эпоксиуретановых композиций методом механохимического синтеза на основе промышленно выпускаемого сырья: эпоксидных смол, простых и сложных полиэфиров, полиизоцианатов, сульфамидов, катализаторов, наполнителей и пигментов. Синтезируемые композиции представляют собой в исходном состоянии термопластичные порошкообразные форполимеры с заданной температурой плавления, имеющие в своем составе фрагменты, выполняющие роль сшивающих агентов, адгезивов, ингибиторов коррозии цветных и черных металлов, защиты от микробиологических повреждений и ряд других функций.

Полученные эпоксидные композиции предназначены для корпусной и бескорпусной герметизации, нанесения декоративных и защитных покрытий, склеивание и пропитки деталей и элементов современной радио- и микроэлектроники, а также для изготовления радиопрозрачных корпусных элементов. Разработанные экологически чистые эпоксидные композиции обладают стойкостью к действию растворов кислот и щелочей, органических растворителей; характеризуются высокими физико-механическими и диэлектрическими свойствами. Термопластичные форполимеры обладают высокой технологической жизненностью, превышающей в 2-2,5 раза аналогичные отечественные и зарубежные композиты.

1. Бобрышев А.Н., Лахно А.В., Кувшинов В.Н. и др. Универсальный эпоксиполиуретановый композит // Полиуретановые технологии. 2007. № 5. С. 32–36.

2. Алентьев А.Ю., Яблокова М.Ю. Связующие для полимерных композиционных материалов. М. : Мос. гос. ун-т. им. М.В. Ломоносова, 2010. 69 с.

3. Еселев А.Д., Бобылев В.А. Состояние и перспективы развития производства эпоксидных смол и отвердителей для клеев в России // Клеи. Герметики. Технологии. 2006. № 7. С. 2–8.

СИНТЕЗ ПОЛИ-ε-КАПРОЛАКТОНА, ИНИЦИИРОВАННЫЙ КОМПЛЕКСАМИ ОЛОВА (II) И (IV), МЕДИ (II) И НИКЕЛЯ (II)

Харисова Э.Ф.[(1)], *Кузнецов В.А.*[(2)], *Пестов А.В.*[(2)]

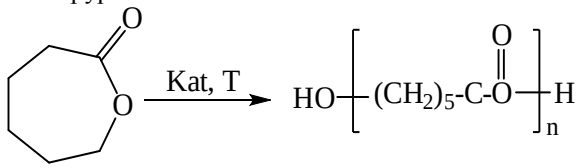
[(1)] Уральский федеральный университет

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

[(2)] Институт органического синтеза УрО РАН

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

ε-Капролактон (1-окса-2-оксоциклогептан) относится к группе циклических сложных эфиров – мономеров медицинских биоабсорбируеых полимеров. Среди представителей данной группы ε-капролактон особенно интересен, благодаря высокой гибкости и длительному сроку разложения его гомо- и сополимеров. Эти свойства делают поли-ε-капролактон ценным материалом для изготовления медицинских изделий, таких как хирургические нити и имплантаты.



В качестве инициаторов полимеризации ε-капролактона в литературе используют соединения s-, p- и d-металлов, протонные кислоты, фосфазены и энзимы. Наиболее активными инициаторами являются алкоксиды алюминия (III), олова (II) и (IV), но они не удобны при использовании по причине низкой гидролитической устойчивости. По этой причине актуальной задачей является поиск устойчивых активных инициаторов полимеризации ε-капролактона, позволяющих получать полимер высокой молекулярной массы с узким молекулярно-массовым распределением.

Нами исследован ряд солей и новых хелатных комплексов олова (II) и (IV), меди (II) и никеля (II) в качестве инициаторов полимеризации ε-капролактона и проведено сравнение их активности с ацетатами тех же металлов, а так же 2-этилгексаноатом олова (II), традиционно используемым инициатором полимеризации.

Реакцию проводили в массе мономера при температуре 155 °С с использованием н-додеканола-1 в качестве сионициатора полимеризации. Для содержащих воду и гидроксокомплексов количество соинициатора уменьшали эквивалентно количеству вносимых гидроксильных групп.

Результаты полимеризации оценивали по величине конверсии мономера и степени полимеризации полученного поли-ε-капролактона, рассчитанных на основании ЯМР ^{1}Н спектров реакционной среды. Для полимеров с наибольшей молекулярной массой определяли полидисперсность методом гель-проникающей хроматографии.

Среди исследованных соединений наиболее активными инициаторами являются 2-гидроксиэтоксиацетат дибутилолова (IV) и диэтоксиацетилдибутилолово (IV), которые обеспечивают большую скорость реакции по сравнению с 2-этилоктаноатом олова (II).

Работа выполнена при финансовой поддержке УрО РАН (проект 14-3-ИП-34).

СТАБИЛИЗАЦИЯ ЗОЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА В РАСТВОРАХ ХИТОЗАНА РАЗНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

Протас С.А., Богомолова Н.А., Тюкова И.С.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Биополимеры, такие как принадлежащие к классу полисахаридов декстраны, крахмал, пектины, аминсодержащие полисахариды, получаемые из возобновляемых природных источников, имеют свойство селективно адсорбироваться на поверхности золей наночастиц. Одним из таких полимеров является хитозан. Этот биополимер получают реакцией деацетилирования хитина, второго по распространенности, после целлюлозы, природного полимера. Благодаря наличию функциональных групп в элементарном звене хитозана, обеспечивается специфическое взаимодействие его макромолекул с поверхностью наночастиц оксида железа. В результате этого частицы, имеющие склонность к агрегации из-за своей высокой поверхностной энергии, приобретают коллоидную устойчивость.

Стабилизированные хитозаном наноразмерные частицы оксида железа могут быть использованы, главным образом, в медицинских целях. Слабая токсичность, биосовместимость, магнитные свойства позволяют использовать их в магниторезонансной томографии, для лечения раковых заболеваний методом локальной гипотермии, для адресной доставки лекарственных препаратов и в других направлениях.

Данная работа является продолжением исследований устойчивости золей наночастиц оксида железа, стабилизированных хитозаном. Ее цель состоит в выяснении роли концентрации раствора полимера в процессах стабилизации золей.

В качестве объектов исследования были выбраны два нанопорошка оксида железа, полученные в лаборатории импульсных процессов ИЭФ УрО РАН. Первый порошок был получен методом электрического взрыва проволоки в кислородно-аргоновой среде и характеризовался Syд. = 20 $м^2$/г, второй получен методом лазерного испарения с Syд. = 91 $м^2$/г. Использовался хитозан с молекулярной массой 440 кДа и степенью деацетилирования 70 %. Золи нанопорошков готовили диспергированием в растворе цитрата натрия с концентрацией 5 ммоль/л с помощью диспергатора Cole Parmer CPX750 с последующим центрифугированием. Хитозан вводили в золь наночастиц оксида железа в виде раствора в хлороводородной кислоты (C_{HCl} = 0,02 моль/л). Варьировали pH систем добавлением фосфатного буфера или раствора щелочи. В ряде случаев проводили сшивание адсорбированных на поверхности наночастиц макромолекул хитозана глутаровым альдегидом. Во всех исследованных случаях концентрация золя составляла 0,1 г/л, концентрация полимера варьировалась от 0,001 до 0,1 г/дл.

ζ-потенциала частиц в золе оценивали методом электрофоретического светорассеяния с помощью анализатора Brookhaven ZetaPlus. pH дисперсионной среды золей определяли потенциометрически с помощью стеклянного электрода. Изотермической микрокалориметрией с использование термохимического цикла получали величины энтальпии взаимодействия наночастиц с макромолекулами хитозана и изотермы адсорбции полимера.

В результате проведенной работы были получены закономерности изменения ζ-потенциала частиц в золе в зависимости от концентрации полимера при разных значениях pH. Наблюдалась корреляция в изменении электрофоретических характеристик и величин энтальпии взаимодействия хитозана с поверхностью наночастиц. Установлено, что величина ζ-потенциала систем практически не изменяется со временем.

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА – ЭТАНОЛ ПРИ СДВИГОВОМ ТЕЧЕНИИ

Юдин С.Ю., Галяс А.Г., Вшивков С.А.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В последнее время на кафедре высокомолекулярных соединений Уральского федерального университета проводится исследование влияния постоянного магнитного поля на свойства растворов эфиров целлюлозы, в которых реализуются фазовые жидкокристаллические переходы. Обнаружено, что при воздействии магнитного поля изменяется температура фазовых ЖК-переходов, размеры надмолекулярных частиц, вязкость растворов. Обнаруженные эффекты указывают на изменение структуры растворов эфиров целлюлозы под действием магнитного поля, что должно проявляться в изменении их релаксационных свойств.

В связи с этим целью настоящей работы стало изучение влияния магнитного поля на релаксационные свойства системы этилцеллюлоза – этанол при сдвиговом течении

Исследовали этилцеллюлозу (ЭЦ) с молекулярной массой M_w = $1.6x10^5$ и со степенью замещения 2.5. В качестве растворителя использовали этанол, о чистоте которого судили по показателю преломления. Растворы готовили в течение 30 – 40 суток при 310 К.

Измерения вязкости растворов проводили с помощью модифицированного реометра Rheotest RN 4.1 в диапазоне скоростей сдвига от 0 до 15 $с^{-1}$ при постепенном увеличении (нагрузка) и затем уменьшении (разгрузка) скорости сдвига. Время на увеличение и уменьшение скорости сдвига составляло 5 и 10 мин., общее время опыта – 10 и 20 мин. соответственно. Температура при измерениях составляла 298 К.

Для изучения влияния магнитного поля на реологические свойства растворов использовали магнит, создающий постоянное магнитное поле с напряженностью 3.7 и 3.6 кЭ с направлением силовых линий перпендикулярно и параллельно оси вращения ротора соответственно.

Обнаружено, что при массовой доле полимера $\omega_2<0.15$ зависимости вязкости от скорости сдвига совпадают при увеличении и уменьшении скорости сдвига, то есть структура растворов успевает восстановиться после деформации. С дальнейшим увеличением массовой доли полимера в растворе структура растворов не успевает восстановиться, что приводит к появлению петли гистерезиса на зависимости вязкости от скорости сдвига. С увеличением общего времени деформирования площадь петли гистерезиса уменьшается.

Рассчитана энергия магнитного и механического полей, запасённая единицей объёма раствора за один цикл нагрузка – разгрузка. Величина запасенной энергии возрастает с массовой долей полимера в растворе и с уменьшением общего времени деформирования. Наибольший рост запасённой энергии наблюдается для магнитного поля с силовыми линиями, перпендикулярными оси вращения ротора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 12-08-00381-а).

ТЕРМОДИНАМИКА МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МАГНИТОЭЛАСТАХ НА ОСНОВЕ ФТОРКАУЧУКОВ

Сабирова А.Р., Терзиян Т.В., Сафронов А.П., Петров А.В.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Исследование полимерных композитов является актуальным направлением современной науки и техники. Создание новых магнитных полимерных материалов имеет большое практическое значение. Свойства таких композитов определяются химической природой компонентов, составом, структурой и взаимодействием на границе раздела фаз полимерная матрица – наполнитель.

Целью данной работы было исследование межфазного взаимодействия в композитах на основе фторированных каучуков, наполненных нанопорошком металла никеля.

В качестве фторкаучуков были выбраны СКФ-32 (сополимер винилиденфторида и хлортрифторэтилена) и фторсилоксановый каучук СКТФТ-50АНТ, содержащий 50 мол % метилфторсилоксановых звеньев. Молекулярные массы полимерных компонентов были определены методом вискозиметрии. В качестве наполнителя были использован нанопорошок никеля, полученный в лаборатории импульсных процессов Института электрофизики УрО РАН методом электрического взрыва проволоки металла. Величина удельной поверхности порошка была определена объемным вариантом метода БЭТ по низкотемпературной равновесной сорбции паров азота с помощью автоматической вакуумной сорбционной установки «Micromeritics TriStar 3020» и составила $S_{уд}$=7 $м^2/г$.

Композиции на основе полимерных матриц с содержанием наполнителя от 10% до 90% были приготовлены по следующей методике: суспензии нанопорошка в этилацетате обрабатывали на диспергаторе «Cole Parmer CPX750», далее добавляли раствор высокомолекулярного

компонента и продолжали обработку на диссольвере «Экрос 8100». Полученные суспензии выливали на стеклянную подложку для испарения растворителя.

Исследование межфазного взаимодействия было проведено методом изотермической микрокалориметрии с использованием термохимического цикла. Для этого экспериментально были определены теплоты растворения наполненных композиций и индивидуальных полимеров, а так же теплота смачивания порошка в этилацетате. Таким образом, были получены зависимости энтальпий смешения компонентов композиций. На основании полученных данных были рассчитаны предельные энтальпии адгезионного взаимодействия.

Так же было изучено взаимодействие фторкаучуков с растворителем. Для этого экспериментально были измерены теплоты разбавления растворов каучуков в этилацетате различных концентраций. Используя термохимический цикл Тагер-Домбек, были рассчитаны энтальпии взаимодействия и параметры бинарного взаимодействия Флори-Хаггинса полимера с растворителем.

Все это позволило оценить влияние металлической дисперсии на термодинамику межфазного взаимодействия эластичных полимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов фундаментальных исследований УрО РАН, гранта CRDF- УрО РАН RUE 2-7103-ЕК-13 и гранта РФФИ №14-03-31426.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОКЛАСТЕРНЫХ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ С МЕТАНОЛОМ И БЕНЗОЛОМ

Еремина Е.В., Адамова Л.В., Остроушко А.А.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Нанокластерные полиоксометаллаты (ПОМ) – класс соединений, молекулы которых состоят из сотен атомов и имеют разнообразные структуры (тор, сфера и пр.). Их структура включает внутренние полости и поры на поверхности, заполненные водой, которая может замещаться молекулами органических соединений. Это делает возможным создание мембран, способных разделять смеси веществ, а также объясняет появление у полиоксометаллатов каталитических свойств. Для понимания механизмов этих процессов необходимы исследования взаимодействия ПОМ с низкомолекулярными жидкостями НМЖ различной природы.

Цель работы состоит в изучении сорбционных свойств нанокластерных полиоксометаллатов по отношению к метанолу и бензолу в паровой фазе, определении термодинамических и кинетических параметров взаимодействия компонентов.

В качестве объектов исследования использовали нанокластеры:

Mo_{132}:

$(NH_4)_{42}[Mo^{VI}_{72}Mo^{V}_{60}O_{372}(CH_3COO)_{30}(H_2O)_{72}]\times 300H_2O\times 10CH_3COONH_4$ – имеет структуру типа кеплерата (букибола).

$Mo_{72}Fe_{30}$:

$[Mo_{72}Fe_{30}O_{252}(CH_3COO)_{12}\{Mo_2O_7(H_2O)\}_2\{H_2Mo_2O_8(H_2O)\}(H_2O)_{91}]\times 150H_2O$ – структура букибола.

Mo_{138}:

$(NH_4)_{32}[Mo^{VI}_{110}Mo^{V}_{28}O_{416}H_6(H_2O)_{58}(CH_3CO_2)_6]\times 250H_2O$ – имеет тороидальное строение.

Получение полиоксометаллатов осуществляли по ранее разработанным методикам [1] путем синтеза и последующей кристаллизации в водных растворах, содержащих исходное соединение молибдена (гептамолибдат аммония), регуляторы кислотности среды, электролитный фон, а также при необходимости восстановитель (гидразин сернокислый) и хлорид железа.

Удаление воды из полиоксометаллатов производили при остаточном давлении 10^{-5} мм.рт.ст. при температуре 298К до постоянной массы. Количество удаленной воды составляло от 2 до 3.5%.

Изучена равновесная изотермическая сорбция паров двух сорбатов: метанола и бензола образцами при 298К. Использовали весовой вариант метода сорбции. Кварцевые спирали имели чувствительность ~ 0.3 мм/мг. Рассчитаны разности химических потенциалов НМЖ $\Delta\mu_1$, полиоксометаллатов $\Delta\mu_2$, энергии Гиббса взаимодействия компонентов. Для Mo_{132} изучена кинетика сорбции и рассчитаны коэффициенты диффузии НМЖ в ПОМ.

Изотермы сорбции свидетельствуют о разном количестве и разном механизме поглощения паров сорбатов образцами. Наибольшую сорбционную способность проявляет Mo_{138}, наименьшую - $Mo_{72}Fe_{30}$, Mo_{132} занимает промежуточное значение. Для Mo_{132} основное поглощение происходит при малых давлениях в отличие от Mo_{138} и $Mo_{72}Fe_{30}$, где интенсивное поглощение НМЖ наблюдается при больших относительных давлениях пара (p/p_s).

Обнаружено, что для Mo_{132} в области малых значений p/p_s наблюдается двухстадийная кинетика сорбции, которая при увеличении давления приобретает характер, типичный для фиковской диффузии.

1. Müller A., Krickemeyer E., Bögge H. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 1998. V. 37, № 24. P. 3360.

РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ ПЛЕНОК ЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА / Si В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Подшивалова К.А.[(1)], Суворова А.И.[(1)], Суворов А.Л.[(2)]
[(1)] Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
[(2)] Институт органического синтеза УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Создание новых экологически безопасных полимерных пленочных материалов для медицины, мембранной технологии приобретает все большее значение в практике. В последние годы в работах, выполненных в России и за рубежом, была показана возможность получения мембранных материалов из полимеров с использованием золь-гель метода; последний позволяет создавать полимерные пленки, структура которых модифицирована наличием в полимерной матрице атомов Si или других элементов, химически связанных O-Э-O группами с полимером, образуемых при взаимодействии –OH групп полимера с продуктами гидролиза алкоксидов Si, Ti, Zr (или др. элементов) в растворах полимеров.

Задача настоящей работы состояла в изучении способности полученных ранее [1, 2] гибридных пленок этилцеллюлозы (ЭЦ) разделять компоненты органо-водных растворов, моделирующих загрязненные органическим компонентом водные среды, в зависимости от химического состава последних. Пленки содержали O-Si-O связи между цепями полимера, которые образуются при взаимодействии между –OH группами ЭЦ и продуктами гидролиза тетраэтоксисилана в золь-гель процессе, проведенном в растворе полимера в тетрагидрофуране (ТГФ). Содержание Si в гибридных пленках по данным элементного анализа не превышало 25%. Сетчатая структура пленок подтверждена отсутствием их растворимости в ТГФ и других органических растворителях, пригодных для ЭЦ. Сродство гибридных пленок к воде в зависимости от содержания кремния оценивали по изменению контактного угла капель деионизованной воды на границе фаз пленка/ вода/ воздух. Определены максимальные степени набухания пленок с разным содержанием Si в воде и водных растворах ТГФ и диметилсульфоксида (ДМСО). Данные по кинетике набухания использовали для расчета коэффициентов диффузии органического компонента в пленки; по изменению состава растворов до и после завершения равновесного набухания в них гибридных пленок

рассчитывали селективность пленок при извлечении органического компонента из водной среды (анализ проводили рефрактометрически на прецизионном рефрактометре типа Аббе, марки DR A1, с точностью до ±0.0001 ед. n_D^{20}). Сравнены и обсуждены селективные характеристики гибридных пленок по отношению к растворам ТГФ и ДМСО в воде (концентрации ТГФ от 2 до 15 об.% ДМСО - от 2 до 10 об.%) в зависимости от содержания Si% в пленках, гидрофильности и равновесной степени набухания последних в органо-водной среде.

1. Суворова А.И., Суворов А.Л., Иваненко М.В. и др. // Рос. нанотехнологии. 2009. Т. 3, № 1–2. С. 106–113.

2. Подшивалова К.А., Суворова А.И., Суворов А.Л. // Тез. докл. XXIII Рос. молодеж. науч. конф. «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2013. С. 57–59.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ РАСТВОРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Мотовилов А.В., Жернов И.В., Галяс А.Г., Вшивков С.А.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В последнее время на кафедре высокомолекулярных соединений Уральского федерального университета проводится исследование влияния постоянного магнитного поля на свойства растворов эфиров целлюлозы, в которых реализуются фазовые жидкокристаллические переходы. Обнаружено, что при воздействии магнитного поля изменяется температура фазовых ЖК - переходов, увеличиваются размеры надмолекулярных частиц и вязкость растворов. Однако сведения об аналогичных исследованиях растворов аморфных и кристаллических полимеров отсутствуют. В этой связи целью настоящей работы явилось изучение влияния магнитного поля на фазовые переходы растворов полистирола и полиэтилена.

Исследовали аморфный полистирол с молекулярной массой $M_\eta = 2x10^5$ и кристаллический полиэтиленгликоль с молекулярной массой M_η $6x10^3$. В качестве растворителя использовали диоксан и циклогексан марки «ч», о чистоте которого судили по показателю преломления. Растворы готовили в течение 15 суток при 340 К.

Температуры фазового разделения определяли методом Алексеева, согласно которому за температуру фазового перехода принимают температур помутнения раствора. Для изучения влияния магнитного

поля на фазовые переходы в растворах использовали магнит, создающий постоянное магнитное поле с напряженностью 3.6 кЭ.

Обнаружено, что магнитное поле приводит к изменению температур фазового разделения растворов полиэтиленгликоля в диоксане, но не влияет на температуры фазовых переходов в растворах полистирола в циклогексане.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (код проекта 12-08-00381-а).

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ, СТРУКТУРА И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ГИДРОКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Бочарников С.С., Русинова Е.В., Вшивков С.А.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Молекулы целлюлозы и ее производных имеют жесткую спиральную конформацию и способны упорядочиваться, образуя в концентрированных растворах жидкие кристаллы (ЖК) холестерического типа. Такие системы обладают аномальной концентрационной зависимостью вязкости, что связано с переходом изотропной фазы в анизотропную. Однако данные о концентрационной зависимости энтальпии активации вязкого течения ЖК растворов эфиров целлюлозы малочисленны

Цель настоящей работы – изучение структуры, фазового равновесия и реологических свойств водных растворов гидроксипропилцеллюлозы (ГПЦ).

Исследовали образец ГПЦ с $M_w=1*10^5$. В качестве растворителя использовали бидистиллированную воду. Фазовые переходы в растворах изучали методом точек помутнения. Для определения типа фазового перехода использовали поляризационно-фотоэлектрическую установку. В зазор между скрещенными поляроидами (поляризатором и анализатором) помещали ампулу с раствором полимера, температуру которого понижали с помощью термостатирующей рубашки. При помутнении системы, вызванном охлаждением, наблюдали увеличение интенсивности светопропускания. Это свидетельствовало об анизотропном характере образующейся фазы, т.е. о жидкокристаллическом фазовом переходе. Измерения вязкости растворов проводили с помощью реоскопа MARS с использованием рабочих узлов цилиндр-цилиндр и конус-плоскость.

Построена фазовая диаграмма системы, определены области сосуществования гомогенных и гетерогенных систем, изотропных и ани-

зотропных растворов. Построены концентрационные и температурные зависимости вязкости для системы ГПЦ – вода. Определена концентрационная зависимость энтальпий активации вязкого течения, которая описывается кривой с экстремумами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (код проекта 12-08-00381-а)

ТЕРМОДИНАМИКА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИЦИКЛООЛЕФИНА TOPAS С ТОЛУОЛОМ И ХЛОРОФОРМОМ

Косикова О.А., Терзиян Т.В., Сафронов А.П.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В настоящее время в технологии полимерных покрытий стали широко применятся сополимеры на основе полециклоолефинов. Эти полимеры по сравнению с традиционными полимерами олефатического ряда, такими как полиэтилен и полипропилен, удобны в технологической переработке через раствор. Так, в качестве технологического полициклоолефина используют сополимер этилена и нонборнена (TOPAS-5013). Этот полимер обладает комплексом ценных технологических свойств, таких как: высокая прозрачность, низкая плотность, хорошие диэлектрические свойства, высокая температурная устойчивость. В технологии переработки полимера через раствор особое значение имеет величина термодинамического сродства полимера к используемым растворителям.

Целью данной работы являлось изучение термодинамики взаимодействия полициклоолефина TOPAS с толуолом и хлороформом.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе SETERAN DSC 131 была определена температура стеклования сополимера TOPAS, которая составила 76ºС. Определили визуальную растворимость полимера в различных по химической природе органических растворителях. Обнаружено, что диметилформамид и этилацетат полимер не растворяют, а толуол и хлороформ образуют гомогенные растворы. Учитывая, что полимер является неполярным и растворяется в неполярных жидкостях можно предположить, что именно полярное взаимодействие является движущей силой процесса растворения.

Методом изотермической калориметрии была изучена термодинамика взаимодействия полимера TOPAS с толуолом и хлороформом. Для этого были измерены энтальпии разбавления растворов и энтальпия

растворения полимерной пленки в толуоле и хлороформе. Энтальпия растворения в толуоле составила -3,6 Дж/г, в хлороформе -6,6 Дж/г. С помощью термохимического цикла Тагер-Домбек, используя концентрационную зависимость энтальпии разбавления, были рассчитаны параметры бинарного взаимодействия полимера с растворителями.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов фундаментальных исследований УрО РАН и гранта CRDF- УрО РАН RUE2-7103-EK-13.

ТЕРМОДИНАМИКА НАБУХАНИЯ ГИДРОГЕЛЕЙ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛАМИДА С АКРИЛОВОЙ И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТАМИ

Шабадров П.А., Сафронов А.П.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Настоящая работа посвящена изучению процесса набухания гелей на основе сополимеров акриламида с акриловой и метакриловой кислотами, калориметрическому определению зависимостей энтальпий набухания и определению модуля упругости данных гелей.

В качестве объектов исследования были синтезированы гидрогели двух сополимеров: акриловой кислоты и акриламида (ПАК/ПАА), метакриловой кислоты и акриламида (ПМАК/ПАА) с соотношениями мономеров АА/(М)АК 100/0, 80/20, 60/40, 40/60, 20/80 и 0/100 Гели получали методом радикальной полимеризации смеси мономеров в водном растворе. Общая концентрация мономеров в реакционной смеси составляла 1.6 М. Концентрация сшивающего агента, которым служил метилендиакриламид $CH_2(NHCOCHCH_2)_2$, составляла 16 мМ и 8 мМ, что позволило получить гели со степенью сшивки 1:100 и 1:200. Инициатором полимеризации служил пероксодисульфат аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ (концентрация 5 мМ). Полимеризацию проводили в цилиндрических полиэтиленовых формах внутренним диаметром 15 мм при температуре 80°С для гелей ПАК/ПАА и при температуре 85°С для гелей ПМАК/ПАА в течение 2 часов. После полимеризации гели промывали в течение двух недель.

Получены концентрационные зависимости степени набухания гелей в водном растворе. Показано, что с уменьшением доли акриламида в сополимере степень набухания гелей вначале резко возрастает, затем постепенно снижается. Модуль упругости полученных гелей, в целом, имеет тенденцию к уменьшению значения по мере снижения доли акри-

ламида, проходя через минимум. С помощью калориметра Калье была измерена энтальпия набухания гелей в избытке воды в зависимости от концентрации полимера и соотношения мономеров. Для этого в калориметрические ампулы помещали по 0.01 – 0.04 г высушенного образца, после чего добавлением воды получали частично набухшие гели. Далее ампулы запаивали и помещали в калориметр, после чего измеряли тепловой эффект энтальпии набухания до равновесного значения в избытке воды. Показано, что набухание гелей в воде при 25^{o}C сопровождается большим выделением тепла. Также, при анализе результатов калориметрических измерений, обнаружено, что для гелей ПМАК/ПАА тепловой эффект энтальпии набухания возрастает с увеличением содержания звеньев метакриловой кислоты.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 13-03-96068 и 13-08-01050.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА СШИВАНИЯ И УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ НА СОРБЦИЮ ПАРОВ ВОДЫ ГИДРОГЕЛЯМИ НА ОСНОВЕ АКРИЛАМИДА

Клюкина А.В., Адамова Л.В.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Интерес к слабосшитым полиэлектролитным гидрогелям связан с их способностью к значительному и обратимому изменению объёма под влиянием различных внешних факторов, таких как температура, качество растворителя, pH, электрическое поле. Способность изменять свой объём зависит от строения полимерной матрицы, количества и природы сшивающего агента, а также от способа приготовления гелей.

Одним из наиболее интересных полимеров, способных образовывать гидрогели, является полиакриламид (ПАА). Он относится к числу доступных и сравнительно недорогих полимеров с уникальным комплексом прикладных свойств. Такие гидрогели являются биосовместимыми, что создаёт возможности для получения медицинских материалов, моделирования поведения биологических объектов.

Закономерности изменения степени набухания гидрогелей описаны в литературе, однако, термодинамические параметры взаимодействия гидрогелей с водой практически не изучены. В связи с этим целью настоящей работы является изучение влияния способа сшивания и условий приготовления редкосшитых гелей ПАА на сорбционную способ-

ность по отношению к воде и термодинамические параметры процессов набухания.

Синтез гелей ПАА проводили методом радикальной полимеризации в водном растворе с концентрацией мономера 1.6М с инициатором – персульфатом аммония $(NH_4)_2S_2O_8$. Сшивание геля проводили двумя способами. В первом случае в качестве сшивающего агента использовали метилендиакриламид (МДАА) и полимеризацию проводили при температуре 80^0С. Во втором случае сшивание осуществляли при нагревании до 100^0С за счёт реакции амидных групп акриламида. Для каждого из полученных образцов удаление воды проводили двумя методами. 1 – использовали сушку при температуре 70^0С и остаточном давлении 10^4 Па. 2 – применяли лиофильную сушку при температуре - 86^0С и остаточном давлении - 10^3Па.

Изучена равновесная изотермическая сорбция паров воды полимерами при 25^0С. Использовали весовой вариант метода статической интервальной сорбции при остаточном давлении 10^{-3} Па. Кварцевые спирали имели чувствительность 0,3 -0,45 мм/мг. Рассчитаны разности химических потенциалов воды $\Delta\mu_1$, полимеров $\Delta\mu_2$, энергии Гиббса набухания гелей в воде Δg_m.

Показано, что образцы, высушенные при комнатной температуре, независимо от условий сшивания обладают плотной упаковкой и малой величиной удельной поверхности, их сорбционная способность различается незначительно. При этом сшивание с помощью МДАА несколько увеличивает сорбцию воды в области малых относительных давлений, что, по-видимому, свидетельствует о возрастании рыхлости структуры. Значительно большее влияние на сорбционную способность гидрогелей оказывают условия сушки. Образцы, приготовленные методом лиофильной сушки, обладают более развитой поверхностью и большей сорбционной способностью по отношению к воде, чем образцы, высушенные при обычных условиях.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ-13-03-96068 и 13-08-01050.

ЭНТАЛЬПИЯ НАБУХАНИЯ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОГЕЛЕЙ СОПОЛИМЕРА АКРИЛОВОЙ И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ

Осташова Е.А., Сафронов А.П.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Гидрофильные гели сшитых полимеров – это одна из наиболее активно развивающихся областей в современной науке и технологии. Область приложения гелей постоянно расширяется. Особенно быстро растет их применение в медицине, в фармакологии и косметологии, при решении экологических проблем, которое основано на процессе изменения объема геля под действием различных внешних факторов. Центральную роль в объемных эффектах гелей играют их механические и термодинамические свойства.

В связи с этим целью настоящей работы является изучение модуля упругости и энтальпии набухания редкосшитых гидрогелей полиакриловой кислоты (ПАК), полиметакриловой кислоты (ПМАК) и их сополимеров.

Синтез гелей проводили методом радикальной полимеризации в водном растворе с различной концентрацией мономера с инициатором – персульфатом аммония $(NH_4)_2S_2O_8$. Для синтеза сополимеров брали различные соотношения АК к МАК (20%, 40%, 60%, 80%). Сшивающий агент – метилендиакриламид $CH_2(NHCOCHCH_2)_2$ вводили в таком соотношении, чтобы обеспечить 1 сшивку на 100 и 200 звеньев линейной цепи. Полимеризацию проводили в цилиндрических полиэтиленовых формах при температуре 70°С в течение 1 часа. После полимеризации гели промывали в течение двух недель при ежедневной смене воды.

Равновесная степень набухания гелей в воде была определена гравиметрическим методом путем измерения массы набухшего и высушенного геля. Гели высушивали при температуре 80°С в течение 2 суток до постоянной массы. Равновесная степень набухания с ростом содержания мономера АК увеличивается. Модуль сжатия гидрогелей ПМАК выше, чем гелей ПАК. В ряду сополимеров ПАК/ПМАК модуль изменяется экстремально.

Энтальпии набухания гелей в воде с разной степенью сшивки измеряли методом изотермической калориметрии на калориметре типа Тиана-Кальве при температуре 25^0С. Для этого в калориметрические ампулы помещали по 0,01-0,04 г высушенного геля, после чего добавлением воды получали частично набухшие гели. Далее ампулы запаивали и помещали в калориметр, после чего измеряли тепловой эффект эн-

тальпии набухания до равновесия в избытке воды. Показано, что набухание гелей ПМАК в воде сопровождается большим выделением тепла, чем гелей ПАК.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 13-03-96068 и 13-08-01050.

СИНТЕЗ ИЗОЦИАНАТСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОМЕРОВ ДЛЯ МОРОЗО- И ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ильина А.В., Рогожина Л.Г., Кузьмин М.В., Кольцов Н.И.
Чувашский государственный университет
428015, г. Чебоксары, Московский пр., д. 15

Во многих отраслях промышленности широко используются композиционные материалы на основе полиуретанов, которые отличаются высокой прочностью, износостойкостью и стойкостью к воздействию агрессивных сред. Сочетание этих ценных свойств дает возможность их применения также в нефтедобывающей промышленности. При этом данные материалы должны обладать низкой вязкостью, морозоустойчивостью и быстро отверждаться в широком температурном интервале. Свойства полиуретанов в значительной степени зависят от природы и химического строения исходных компонентов. Поэтому при получении композиционных материалов на основе полиуретанов со специальными свойствами необходимо подбирать соответствующие гидрокси- и аминосодержащие мономеры и изоцианатсодержащие олигомеры. В настоящей работе нами изучено влияние соотношения гидрокси- и аминосодержащих мономеров различного строения на свойства изоцианатсодержащих олигомеров и полиуретановых композиций на их основе.

Нами были синтезированы олигомеры с концевыми изоцианатными группами. При этом в качестве гидроксилсодержащих соединений использовали полиэфиры П6-БА, ПДА-800 и их различные смеси, изоцианатной составляющей служил толуилендиизоцианат марки Т-80. Олигомеры получали при различном избыточном содержании изоцианата. Установлено, что использование смеси полиэфиров и изменение соотношения смеси полиэфиров к изоцианату позволяет изменять вязкость олигомеров, при этом с увеличением количества ПДА-800 и изоцианата вязкость олигомеров равномерно уменьшается. Применение смеси полиэфиров ПДА-800 и П6-БА также позволяет повысить морозоустойчивость и технологичность полученных олигомеров и тем самым открыва-

ет возможности для их применения в условиях пониженных температур. Путем отверждения полученных изоцианатсодержащих олигомеров системами на основе ароматического диамина Куралона М и полиэфира ПДА-800 были получены полиуретановые композиции, для которых исследовались физико-механические и эксплуатационные свойства. Исследования термических характеристик показали, что полученные полиуретаны обладают хорошей морозо- и термостойкостью. Их физико-механические свойства практически не изменяются в интервале температур от -70ºС до 170ºС. Оптимальным является изоцианатсодержащий олигомер на основе смеси полиэфиров П6-БА и ПДА-800 и толуилендиизоцианата Т-80, полиуретаны на основе которого рекомендуются для герметизации нефтепроводов в нефтедобывающей промышленности.

Исследование выполнено в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки России

ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ ЦИСТЕАМИНА, МЕРКАПТОПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ И НИТРАТА СЕРЕБРА

Перевозова Т.В., Хижняк С.Д., Пахомов П.М.
Тверской государственный университет
170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33

Известно [1], что в низкоконцентрированных водных растворах на основе аминокислоты L-цистеина и нитрата серебра при определенных условиях происходят процессы самоорганизации и гелеобразования. Изучение процессов структурообразования в водных растворах других тиолсодержащих соединений, производных L-цистеина, позволит лучше понять роль каждой функциональной группы в процессе гелеобразования. В данной работе были рассмотрены системы цистеамина (ЦА) – $AgNO_3$, меркаптопропионовой кислоты (МПК) – $AgNO_3$ и их смеси (1:1). Оба исследуемых вещества содержат тиольную (меркапто-) группу, но ЦА ($SH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2$) имеет аминогруппу, а МПК ($SH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{–}COOH$) – карбоксильную, тогда как цистеин ($SH\text{-}CH_2\text{-}CH\text{-}(NH_2)\text{-}COOH$) – три функциональных группы.

Основными методами исследования в данной работе были динамическое светорассеяние (ДСР) (прибор “ Zetasizer nano-ZS ”, фирмы “Malvern”), УФ спектроскопия (спектрометр “Evolution Array” фирмы “Thermo Scientific”) и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) (микроскоп “Leo 912 AB OMEGA” фирмы “Carl Zeiss”).

Установлено, что в рассмотренных системах происходит агрегация с образованием кластеров, размер которых и устойчивость во времени раз-

ная. В системе на основе ЦА агрегаты крупнее и более стабильны по сравнению с системой МПК, а в смеси ЦА–МПК и нитрат серебра наблюдается присутствие зародышевых агрегатов размером ~ 2 нм и крупных частиц с размером гидродинамического радиуса 100–110 нм. Агрегация в системах возможна при условии образования низкомолекулярных соединений Ag-S-R, (где R – остальной фрагмент молекулы с меркаптогруппой), которые ассоциируют в олигомерные цепочки типа -Ag-S(R)-Ag-S(R)-. Методом ПЭМ обнаружены волокнообразные структуры в исследуемых растворах, однако пока не удалось определить условия формирования пространственной гель-сетки.

Таким образом, экспериментально доказано, что в системах на основе тиолсодержащих соединений и нитрата серебра происходит агрегация, причем форма и размер образующихся структур зависит от химического строения соединения (производное L-цистеина).

1. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Овчинников М.М. и др. // Супрамолекулярные гели. Тверь : ТвГУ, 2011. 270 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ГЕЛЕЙ В DC ПОЛЕ

Толстовская Е.А.[(1,2)], *Шкляр Т.Ф.*[(1,2)], *Сафронов А.П.*[(1)]
[(1)] Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
[(2)] Уральский государственный медицинский университет
620028, г. Екатеринбург, ул. Репина, д. 3

Механическое поведение полиэлектролитных гелей (ПЭГ) в постоянном электрическом поле характеризуется периодическим колебательным процессом, как установлено ранее [1]. Показано, что эффект воздействия DC поля зависит от напряжения, природы геля и размеров образца. Все эксперименты проводились в 0,8 mM растворе $CaCl_2$. ПЭГ являются перспективными материалами для биоинженерии, поэтому актуальным является оценка их активности в растворах, имитирующих биологические среды. Поскольку основной составной частью жидких сред организма является хлорид натрия, в настоящем исследовании поставлена задача, установить характер и величину колебаний геля в растворах с различной концентрацией NaCl. В качестве объектов исследования использовали гель ПМАК со степенью сшивки 200. Камеру с образцом заполняли раствором NaCl 5, 15, 25, 100 mM. Метод эксперимента и обработки результатов приведены в работе [1].

Показано, что гель в растворе NaCl, как и в растворе $CaCl_2$, осуществляет колебательные движения в DC поле. Отклонения к полюсам происходят при одновременном изменении величины образца, причем при низких концентрациях NaCl наблюдается набухание, а при высоких – сжатие геля. Суммарные данные (n = 3 для каждой концентрации) представлены на рис. 1.

На рис. 2 показаны углы отклонения свободного конца геля в растворах 5 и 25 mM. В слабом солевом растворе наблюдаются отклонения к катоду более чем на 100°. В растворе 25 mM амплитуды колебаний существенно ниже: отклонение к катоду составляет 40°. Сопоставление данныхпоказало, что высокоамплитудные колебания происходят на фоне выраженного набухания геля, а снижение колебательной активности образца сопровождается сжатием геля.

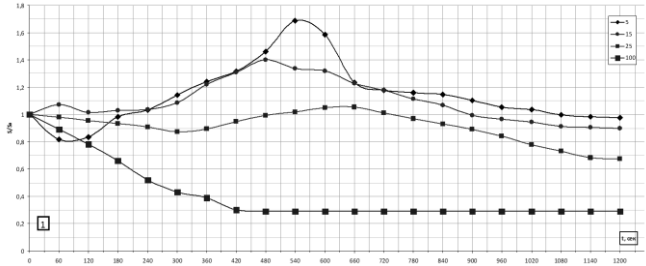


Рис. 1. Изменение размеров образцов ПЭГ со временем

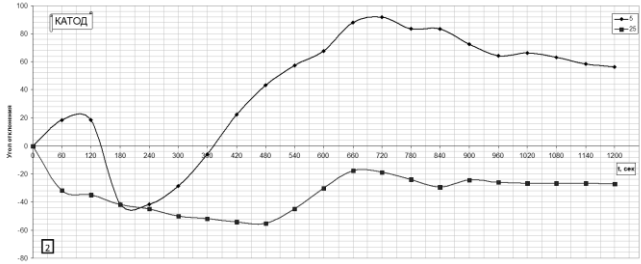


Рис. 2. Углы отклонения свободного конца ПЭГ
в растворах 5mM (сверху) и 25 mM (снизу)

Из полученных результатов можно сделать два заключения. Во-первых, амплитуда отклонения геля в DC поле зависит от концентрации NaCl в растворе: при низких концентрациях колебательная активность выше. Во-вторых, в данном исследовании, в отличие от ранее проведенных экспериментов в растворе $CaCl_2$, наблюдается не только сжатие, но

и набухание геля. Причем, чем больше набухание, тем сильнее отклонение свободного конца образцов к катоду. Таким образом, установлена зависимость механического поведения геля в DC поле от типа солевого раствора и его концентрации.

1. Safronov A.P., Shakhnovich M.B., Kalganov A.A. et al. DC electric fields produce periodic bending of polyelectrolyte gels // Polymer. 2011. V. 52. P. 2430–2436.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 13-08-01050, 13-03-96068.

СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ И МИКРОВОЛНОВЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ FeNi

Володина Н.С.[(1)], Терзиян Т.В.[(1)], Сафронов А.П.[(1)], Marcano L.[(2)], Madinabeitia I.[(2)], Курляндская Г.В.[(1,2)]
[(1)] Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
[(2)] University of the Basque Country UPV-EHU
48940, Leioa, Spain

Композиционные магнитные материалы на основе полимерных матриц в настоящее время привлекают большое внимание. В том числе, интересны композиты, наполненные сферическими наноразмерными магнитными частицами (НЧ), т.к. именно в этом случае их свойства удается контролировать наиболее эффективно. Магнитные композиты с металлическими пленочными покрытиями представляют особый интерес для различных ветвей современной электроники (от компонентов на гибких подложках до систем защиты от электромагнитного излучения (ЭМ)). Функциональные свойства полимерных композитов, помимо типа, размера, формы и особенностей агрегирования магнитных НЧ, зависят от природы и состава композиции и межфазного взаимодействия на границе полимер/наполнитель. Целью настоящей работы являлось исследование структуры, магнитных и микроволновых свойств наночастиц $Fe_{45}Ni_{55}$ и композитов на их основе, в том числе и с $Fe_{19}Ni_{81}$ покрытиями.

В качестве полимерных матриц были использованы: сополимер бутилметакрилата с метакриловой кислотой с содержанием последней 5 мольн. % (БМК-5) и полистирол ПС (ГОСТ 12998-85). Молекулярные массы полимеров $3{,}2\times10^5$ и 2×10^5 соответственно. В качестве наполнителей был использован нанопорошок пермаллоя с удельной поверхно-

стью 12 $м^2/г$, полученный ИЭФ УрО РАН методом электрического взрыва. Наполненные полимерные композиции были приготовлены методом полива на стеклянную поверхность из стабилизированным суспензий. $Fe_{19}Ni_{81}$ пленочные покрытия толщиной 100 или 200 нм осаждались на поверхность либо полимерных матриц без наполнителя, либо композитов полимер-5 вес.% $Fe_{45}Ni_{55}$ методом ионно-плазменного распыления.

Структура полученных композитов была исследована с помощью рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Энтальпию смешения компонентов в магнитных композициях рассчитывали с использованием термохимического цикла. Показано, что энтальпия межфазного взаимодействия отрицательна во всей области составов и по абсолютной величине составляет 3 – 5 Дж/г. Магнитные свойства были измерены с помощью вибромагнитометра. Микроволновое поглощение было исследовано при частоте 8.8 ГГц. Обнаружено существенное смещение пика ферромагнитного резонанса в область малых полей, объяснение которого возможно только с учетом кристаллографической двойниковой структуры. Наличие FeNi покрытия приводит к модификации особенностей микроволнового поглощения, делая исследованные композиты перспективными с точки зрения использования в системах защиты от ЭМ излучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов фундаментальных исследований УрО РАН и гранта CRDF – УрО РАН RUE2-7103-EK-13. Selected measurements were performed at UPV-EHU SGIker services.

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ГИДРОКИПРОПИЛЦЕЛЛЮЛОЗА – ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ

Салех Аттиа С.Т., Галяс А.Г., Вшивков С.А.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Молекулы целлюлозы и ее производных имеют жесткую спиральную конформацию и способны упорядочиваться, образуя в концентрированных растворах жидкие кристаллы холестерического типа. В настоящее время производные целлюлозы применяются для решения весьма большого круга задач. Способность жидких кристаллов изменять структуру под действием магнитного и электрического поля может дать

дополнительные возможности управления реологическими свойствами объектов, модифицированных производными целлюлозы.

Цель настоящей работы – изучение реологических свойств растворов гидроксипропилцеллюлозы в этиленгликоле в магнитном поле и в его отсутствие.

Исследовали гидроксипропилцеллюлозу (ГПЦ) марки PR производства фирмы «Aqualon - Hercules» с молекулярной массой $M_\eta \sim 10^5$ и со степенью замещения 2.25. В качестве растворителя использовали этиленгликоль марки «ч», о чистоте которого судили по показателю преломления. Растворы готовили в течение 30 – 40 суток при 363 К. Для определения фазового состояния растворов при 298 К использовали поляризационную фотоэлектрическую установку. В зазор между скрещенными поляроидами (поляризатором и анализатором) помещали ампулу с раствором полимера. Увеличение интенсивности светопропускания свидетельствовало об анизотропии свойств раствора, что связано с возникновением жидкокристаллической фазы.

Измерения вязкости растворов проводили с помощью модифицированного реометра Rheotest RN 4.1. Для изучения влияния магнитного поля на реологические свойства растворов использовали магнит, создающий постоянное магнитное поле с напряженностью 3.7 и 3.6 кЭ с направлением силовых линий перпендикулярно и параллельно оси вращения ротора соответственно.

Обнаружено, что с увеличением скорости сдвига вязкость растворов уменьшается, т.е. растворы ГПЦ в этиленгликоле являются неньютоновскими жидкостями. Наложение магнитного поля увеличивает вязкость растворов ГПЦ. Это может быть связано с дополнительной организацией макромолекул, причиной которой является их способность к ориентации в магнитном поле.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 12-08-00381-а).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ С НАНОПОРОШКАМИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Мансуров Р.Р., Сафронов А.П., Лейман Д.В.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Эпоксидные смолы стойки к действию галогенов, некоторых кислот и щелочей, обладают повышенной адгезией к металлам. Именно повышенная стойкость, а также повышенная адгезия эпоксидных смол к

материалам обуславливает их широкое применение. На основе эпоксидных смол производятся разного рода композиционные материалы, применяемые в различных областях промышленности от авиастроения до автостроения. ЭС успешно применяются достаточно давно, однако до сих пор имеется недостаточное число работ, посвященных непосредственному измерению адгезионных сил взаимодействия ЭС с поверхностью материалов.

Целью данной работы являлось определение величины энтальпии взаимодействия эпоксидной смолы с асбестом и нанопорошками алюминия и оксида алюминия в композитах, применяемых в теплоизоляционных покрытиях летательных аппаратов.

Модифицированная эпоксидная смола ПФ-3А была предоставлена «ОКБ «Новатор». В качестве наполнителей были использованы нанопорошки алюминия, асбеста и оксидов алюминия с величинами удельной поверхности 70, 40 и 20 $м^2/г$. Для определения величины энтальпии взаимодействия эпоксидной смолы с исследуемыми нанопорошками был использован метод изотермической микрокалориметрии. В качестве измерительного прибора использовался калориметр типа Кальве. Энтальпию межфазного взаимодействия определяли с использованием термохимического цикла, включающего измерение энтальпии смачивания порошкообразных наполнителей (ΔH_1), энтальпию растворения ЭС (ΔH_2) и ее композитов (ΔH_3) в общем растворителе – толуоле. Расчет энтальпии взаимодействия $\Delta H_{вз}$ проводили по следующей формуле: $\Delta H_{вз} = \Delta H_1\omega_1 + \Delta H_2\omega_2 - \Delta H_3$.

В результате работы были получены концентрационные зависимости энтальпии взаимодействия ЭС с нанопорошками алюминия, асбеста и оксида алюминия. Было установлено, что данные зависимости для всех исследуемых нами объектов имеют знакопеременный характер. При малых наполнениях энтальпия взаимодействия ЭС с поверхностью нанопорошков имеет положительное значение, при больших – отрицательное.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов фундаментальных исследований УрО РАН.

ЭНТАЛЬПИЯ СМЕШЕНИЯ СИЛОКСАНОВОГО КАУЧУКА С МАГНИТНЫМ НАНОПОРОШКОМ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НИКЕЛЯ

Михневич Е.А., Володина Н.С., Сафронов А.П., Терзиян Т.В.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Магнитонаполненные полимерные композиты, содержащие магнитомягкие частицы, широко применяются в производстве экранов для абсорбции электромагнитного излучения различной частоты и покрытий для защиты приборов и датчиков, чувствительных к электромагнитному излучению. В этой связи изучение функциональных свойств магнитонаполенных полимерных материалов и их термодинамической устойчивости, является актуальной задачей.

Целью настоящей работы являлось изучение энтальпии смешения кремнийорганической матрицы силоксанового каучука с магнитомягкими наночастицами никеля.

Был использован синтетический каучук сополимер диметилсилоксана с 1 мол.% метилвинилсилоксановых звеньев СКТВ (ТУ 38.103675-89). Молекулярная масса сополимера $2{,}5\times10^5$. В качестве наполнителя был использован нанопорошок металлического никеля Ni ($S_{уд}$ = 8 м^2/г), полученный в лаборатории импульсных процессов Института электрофизики УрО РАН методом электрического взрыва проволоки соответствующего металла.

Энтальпия смешения была исследована методом изотермической микрокалориметрии с использованием термохимического цикла. Для этого экспериментально были определены теплоты растворения наполненных композиций и индивидуального полимера, а так же теплота смачивания порошка в толуоле. Композиции были получены на основе стабилизированных суспензий раствора сополимера, содержащего рассчитанное количество дисперсного порошка. Для этого суспензии, содержащие растворитель толуол, помещали в тонкостенные ампулы для калориметрических измерений и сушили в вакууме до постоянной массы, с целью удаления растворителя. Таким образом, были получены композиции с содержанием наполнителя от 10 до 90 масс.%. Показано, что кремнийорганический силоксановый каучук СКТВ не обладает адгезией к частицам магнитного наполнителя, в результате чего образование композита характеризуется положительными значениями энтальпии межфазного взаимодействия.

В дополнение было изучено взаимодействие каучука с растворителем. Экспериментально были измерены теплоты разбавления раство-

ров каучуков в толуоле различных концентраций. На основе полученных данных был рассчитан параметр бинарного взаимодействия Флори-Хаггинса.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов фундаментальных исследований УрО РАН и гранта CRDF – УрО РАН RUE2-7103-EK-13.

РОЛЬ МОДИФИКАТОРА В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ СУЛЬФИДА ЦИНКА

Пресняков И.А.
Тверской государственный университет
170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33

Процессы химического модифицирования поверхности различных материалов успешно используют на протяжении нескольких десятилетий для защиты поверхности от внешних воздействий, изменения ее характеристик, создания сорбентов, катализаторов, сенсоров, элементов электронных устройств, биосовместимых материалов и т.п.

Несмотря на большое число работ в этой области, появившихся в последнее десятилетие, создание новых методов получения наночастиц и, особенно, препаративного синтеза по-прежнему остается актуальной задачей. Введение модификатора поверхности на стадии синтеза служит эффективным способом регулирования размера образующихся наночастиц. Кроме того, модифицирование поверхности позволяет решить одну из главных проблем при работе с наночастицами - их высокую склонность с агрегации.

Интерес к наночастицам сульфида цинка связан, в первую очередь, с их практическим применением в качестве люминесцентных меток или так называемых «квантовых точек». С этой точки зрения актуально выявление зависимости оптических свойств от размера и структуры наночастицы, от условий ее формирования и свойств поверхности, а также разработка методов целенаправленного изменения свойств наночастиц за счет химического модифицирования их поверхности.

Целью работы было исследование влияния химического модифицирования поверхности на процесс формирования, характеристики и свойства наночастиц сульфида цинка.

В литературе уделяется недостаточное внимание синтезу и модифицированию поверхности наночастиц ZnS в водном растворе, поэтому синтез осуществляли в водных растворах. В качестве модификаторов поверхности были выбраны водорастворимые поверхностно-активные

вещества (N-гексадецилпиридиний бромид, твин-80, додецилсульфат натрия), образующие за счет адсорбции на поверхности частиц защитные оболочки, которые препятствуют агрегированию наночастиц сульфида цинка и значительно повышают устойчивость золей. Синтез наночастиц проводили двойным капельным методом в растворе модификаторов различной концентрации. Размеры частиц в полученных нами золях исследовали методами УФ-спектроскопии и динамического светорассеяния.

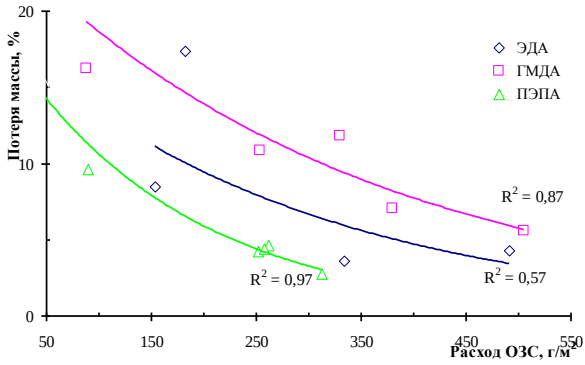
СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПРОДУКТОВ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРИФТАЛАТА АЛИФАТИЧЕСКИМИ ДИ- И ПОЛИАМИНАМИ

Красильникова М.А.[(1)], *Балакин В.М.*[(2)]
[(1)] Уральский институт Государственной противопожарной службы МЧС России
620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 22
[(2)] Уральский государственный лесотехнический университет
620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, д. 37

В данной работе изучена реакция аминолиза ПЭТФ алифатическим аминами, такими как этилендиамин (ЭДА), гексаметилендиамин (ГМДА), полиэтиленполиамин (ПЭПА). Продукты аминолиза изучены с помощью ИК-спектроскопии и газожидкостной хроматографии совмещенной с масс-спекторметрией.

Для синтеза образцов проводили реакцию аминолиза ПЭТФ в избытке амина в диапазоне температур 90-160°С в течении 2-5 часов. Степень деструкции полиэтилентерефталата определяли по изменению аминного числа во времени. ПЭТФ-ГМДА аминное число изменялось от 124 мг/г до 47 мг/г, ПЭТФ-ЭДА 87 мг/г до 42 мг/г, ПЭТФ-ПЭПА 78 мг/г до 35 мг/г.

Продукты аминолиза ПЭТФ и аминов, представляющие смесь диамидов ТФК и не прореагировавших аминов, были использованы для получения фосфорсодержащих огнезащитных составов (ОЗС). Для определения группы огнезащитной эффективности полученных ОЗС применялся метод, описанный в ГОСТ с использованием установки ОТМ (огневая труба модифицированная) на образцах древесины сосны размерами 150*60*30 мм. Результаты испытаний приведены на рисунке ниже.



Из рисунка видно, что все полученные ОЗС обладают высокой эффективностью. Для ОЗС на основе ПЭПА имеет наибольшую огнезащитную эффективность при расходе 150г/м2 потеря массы составляет менее 10%.

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИКАРБОНАТА АЛИФАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

Ислентьев С.В., Гарифуллин Д.Ш., Корюклов Д.В., Балакин В.М.
Уральский государственный лесотехнический университет
620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, д. 37

В настоящее время все большую актуальность приобретает разработка способов утилизации пластиковых отходов. Поликарбонат является одним из самых распространенных гетероцепных полимеров. Он находит широкое применение в электрическом и электротехническом секторе, в автомобилестроении, в производстве оптических материалов, и других областях. Рынок поликарбоната динамично развивается и среднегодовые темпы роста потребления поликарбоната в мире составляет порядка 8%. Вследствие чего разработка способов утилизации данных отходов является актуальной задачей, требующей решения.

Наиболее перспективным методом утилизации отходов поликарбоната является метод химической деструкции. Использование данного метода позволяет получать мономеры или же другие ценные продукты. К методам химической деструкции поликарбоната можно отнести гидролиз, алкоголиз, и менее изученный аминолиз.

Целью данной работы является изучение реакции деструкции ароматического поликарбоната алифатическими аминами.

В ходе работы были идентифицированы и охарактеризованы продукты реакции. Была изучена кинетика аминолиза поликарбоната. Были определены оптимальные условия проведения реакции аминолиза поликарбоната.

Была предложена методика утилизации поликарбоната с одновременным получением 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана и огнезащитного состава для древесины.

СЕКЦИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

СОЗДАНИЕ СПЕЦИАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ ЭКОЛОГИЧЕСКОМ МОНИТОРИНГЕ ПОЧВ

Аверкиева Т.В., Лоханина С.Ю., Трубачева Л.В.
Удмуртский государственный университет
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д. 1

Внутрилабораторный контроль качества (ВКК) результатов измерений является важным звеном в обеспечении прослеживаемости получаемых значений показателей качества.

Для целей ВКК лаборатории применяют стандартные образцы (СО). В качестве последних могут выступать как государственные стандартные образцы (ГСО), так и специально созданные образцы для контроля (ОК). Желательно, чтобы по своему составу образцы являлись нативными, т.е. приближались по составу к объекту анализа. Успешная разработка и внедрение процедур контроля результатов измерений основывается на привлечении современных методов при решении вопросов, связанных с обеспечением сопоставимости, прослеживаемости применяемых средств к эталонам, и к анализируемым объектам.

Почва по своему генезису является сложным объектом [1], особое влияние на качество получаемых результатов анализа оказывают процедуры отбора проб и пробоподготовки [2, 3]. Указанные причины ограничивают применение однокомпонентных образцов, позволяющих контролировать только стабильность градуировочных характеристик средств измерений и правильность их работы.

На сегодняшний день нативные почвенные образцы выпускаются в ограниченном количестве немногими организациями, например Всероссийским НИИ агрохимии им. Д.Н. Прянишникова. Поэтому не все лаборатории имеют возможность приобретении СО почв, адекватных анализируемым. В связи с этим, целью исследования явилась разработка и создание ОК почв различного типа, матрицей которых являются образцы почв, отобранные в различных районах Удмуртской Республики.

В ходе работы аттестовали матрицы почвенных образцов по ряду основных агрохимических показателей качества почв: водородный показатель водной и солевой вытяжек, гидролитическая и обменная кислотности, содержание хлорид- и сульфат-ионов, обменный кальций, обменный магний, сумма обменных оснований, а также определение со-

держания ряда металлов, таких как кальций, магний, алюминий, марганец. для этих показателей установлены аттестованные значения и их расширенные неопределенности, с учетом неопределенности от неоднородности и стабильности образцов для контроля. Для оценивания аттестованных значений применялись различные методы: метод добавок, метод сравнения с ГСО [4], а также метод с применением аттестованной методики.

1. Фомин Г.С., Фомин А.Г. Почва. Контроль качества и экологической безопасности по международным стандартам : Справочник. М. : Изд-во «Проректор», 2001. 304 с.

2. ГОСТ 17.4.3.01 – 83. Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб. М. : Изд-во стандартов, 2000. 10 с.

3. ГОСТ 17.4.4.02 – 84. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа. М. : Изд-во «Стандартинформ», 2008. 7 с.

4. Р 50.2.058-2007 ГСИ. Оценивание неопределенностей аттестованных значений стандартных образцов. М. : Изд-во «Стандартинформ», 2008. 28 с.

ОЦЕНКА ВКЛАДА ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ ИЗОТОПНЫХ ОТНОШЕНИЙ Nd И Sm В ПОГРЕШНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЗРАСТА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

Андрюкова М.П.[1,2], *Солошенко Н.Г.*[2], *Пупышев А.А.*[1]

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

[2] Институт геологии и геохимии УрО РАН
620075, г. Екатеринбург, Почтовый пер., д. 7

Изотопная геология является активно развивающейся областью геохимии и в ней существует ряд вопросов, требующих уточнения и доработки. Одним из таких насущных вопросов является измерение изотопных отношений элементов с заданной минимальной погрешностью. Это необходимо для определения точного возраста геологических объектов и установления погрешности датирования. Целью данной работы было установление функциональной зависимости погрешности определения возраста геологических объектов от погрешности измерения изотопных отношений Nd и Sm.

В работе [1] была получена формула для определения погрешности Sm-Nd модельных датировок с использованием модели CHUR

(Chondritic Uniform Reservoir – однородный хондритовый резервуар). Но она не позволяет связать погрешность измеренных изотопных отношений с погрешностью, найденного по этим отношениям возраста геологических объектов.

В ходе наших исследований были выявлены этапы анализа, вносящие наибольший вклад в погрешность определения возраста геологических объектов. Проведены расчеты, основанные на законе накопления погрешностей, которые позволили выявить функциональную зависимость погрешности возраста геологических объектов от погрешности измерения изотопных отношений. Теоретические расчеты подтверждены экспериментальными данными. Измерения изотопных отношений проводили на масс-спектрометре с термической ионизацией Triton Plus. Для учета масс-фракционирования, как основного вклада в погрешность измерений изотопных отношений[2], были использованы рекомендации работы [3].

Проведенные исследования сделали возможным выявление ошибочных данных на этапе измерения изотопных отношений, что ускоряет процесс отбраковки результатов анализа (датирование возраста геологических объектов).

Исследование проведено в рамках разработки методики измерения изотопных отношений Nd и Sm в геологических образцах с использованием масс-спектрометра с термической ионизацией Triton Plus для лаборатории физико-химических методов исследования ИГГ УрО РАН.

1. Ронкин Ю.Л., Хойман К.-Х. Определение погрешностей Sm-Nd модельных датировок // ЕЖЕГОДНИК-2008, Тр. ИГГ УрО РАН. 2009. Вып. 156. С. 334–336.

2. Сермягин Б.А., Пупышев А.А. Некоторые вопросы оценки погрешностей масс-спектрометрических измерений изотопного состава элементов // Масс-спектрометрия. 2008. Т. 5, № 3. С. 163–184.

3. Костицын Ю.А., Журавлев А.З. Анализ погрешностей и оптимизация метода изотопного разбавления // Геохимия. 1987. № 7. С. 1024–1036.

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ МЕДИ (II) В ПРИСУТСТВИИ ЦИНКА НА РЯДЕ ИОНИТОВ МАРКИ CYBBER ИЗ ХЛОРИДНЫХ СРЕД

Карплякова Н.С., Кононова О.Н.
Сибирский федеральный университет
660041, г. Красноярск, пр. Свободный, д. 79

Извлечение ионов меди и цинка при совместном присутствии с помощью сорбентов является актуальной проблемой нашего времени. Проведен поиск ионитов, проявляющих высокую селективность к извлечению Cu (II) и Zn при совместном присутствии на следующих ионитах марки CYBBER: AX400, ALX220, CRX100, CRX300, CRX210, EV023. Ионит Cybber AX 400 – высокоосновный гелевый анионит, ALX 220 – низкоосновный макропористый анионит, EV 023 – сильнокислотный макропористый катионит, CRX 300 - макропористый слабокислотный катионит, CRX 100 – макропористая тиокарбамидная хелатирующая ионообменная смола, CRX 210 – макропористая иминодиацетатная хелатирующая ионообменная смола, Cybber CRX 300 синтезирован для разделения и извлечения ионов тяжелых металлов.

Сорбцию осуществляли в статических условиях из растворов $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ и $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ с концентрациями по 2 ммоль/л, кислотностью по HCl 0,01 и 2,0 моль/л. Соотношение твердой и жидкой фаз составляло 1:100, время установления равновесия 24 ч. Исходная форма анионитов – хлоридная, хелатных ионитов – натриевая и протонная. Определение Cu (II) и Zn в равновесных растворах осуществляли фотометрическим методом с ПАР (используя в случае меди боратный буфер с pH=9,8 и длину волны λ=510нм, а цинка – ацетатный с pH=4,5 и длину волны λ=420нм). Выбор концентраций и кислотности исходных растворов был сделан с целью приближения условий эксперимента к производственным. Были рассчитаны обменная емкость, степень извлечения, а также коэффициент распределения.

Сорбционное концентрирование цинка проходит на уровне 100% в среде HCl при концентрациях от 0,1М до 0,001М на всех ионитах. В более кислой среде – от 0,5М до 4М – иониты CRX 300 и EV 023 дают такой же уровень концентрирования в то время как остальные иониты цинк не сорбируют. Установлено, что высокая кислотность раствора сильно снижает степень извлечения цинка, что связано с изменением его ионного состояния. Степень извлечения меди на ионитах CRX 300 и EV 023 составляет 100% на всем диапазоне концентрации HCl (от 0,001 до 4М), и 85-95% на остальных ионитах. Таким образом, установлено, что

кислотность контактирующего раствора существенно не влияет ее на извлечение. При исследовании сорбционного концентрирования цинка и меди (II) при совместном присутствии в условиях кислотности контактирующего раствора 0,01М и 2М выяснили, что на извлечение меди присутствие цинка не влияет (степень извлечения остается на уровне 100%). В то же время как степень извлечения цинка на ионитах CRX 300 и EV 023 снижается до 86-90%, а на остальных ионитах степень извлечения возрастает до этого уровня, что связано с селективностью ионитов.

Таким образом, результаты исследования по сорбционному концентрированию Cu (II) в присутствии Zn на различных ионитах CYBBER в хлоридных средах разной кислотности показывают, что исследуемые иониты совместно извлекают из растворов ионы Cu (II) и Zn. Коэффициенты разделения имеют значения больше единицы, а в 2М HCl достигают значения 18. Таким образом, возможно разделение ионов цинка и меди.

АТТЕСТАЦИЯ МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРИД-ИОНОВ МЕРКУРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ В ПОЧВЕННЫХ ОБРАЗЦАХ

Калинина Е.Н., Лоханина С.Ю., Слободина В.А., Трубачева Л.В.
Удмуртский государственный университет
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д.1

Основными элементами, содержащимися в почвах, являются хлорид-ионы. Хлориды играют важную роль в обменных процессах растений и относятся к наиболее типичным загрязнителям почвы при применении антигололедных реагентов, естественном засолении. Хлориды в большом количестве встречаются в почвах в форме солей щелочных и щелочно-земельных металлов.

На сегодняшний день существует один н.д на методику измерений, согласно которому можно определять хлориды методом аргентометрии (ГОСТ 26425-85)

Сущность метода заключается в титровании хлорид-иона в водной вытяжке раствором азотнокислого серебра. Установление конечной точки титрования производят по переходу окраски раствора от желтой к красно-бурой [1].

Заметить переход окраски от желтой к красно-бурой в ходе образования хромата серебра в процессе титрования достаточно сложно, что вызывает трудности и сомнения в точности результатов. Поэтому нами

проводятся исследования по внедрению новой методики по определению содержания хлоридов в почвах как предложено в [2].

Меркуриметрический метод определения массовой концентрации хлорид-ионов основан на взаимодействии хлорид-ионов с ионами ртути (II) с образованием мало диссоциированного соединения хлорида ртути. Конечную точку титрования устанавливают по переходу окраски. Переход окраски раствора от желтого к фиолетовому более заметен, что облегчает процесс титрования.

Проводится аттестация методики меркуриметрического титрования для определения массовой концентрации хлорид-ионов в почвенных вытяжках. Для проведения испытаний использовали образцы 2 типов почв, отобранных в различных районах УР. Предварительно проведены процедуры отбора и подготовки проб в по требованиям [3] и [4]. В соответствии с требованиями [5] установлены такие характеристики методики как: расширенная неопределенность, повторяемость, систематическая погрешность, среднее квадратичное отклонение.

1. ГОСТ 26425-85. Методы определения иона хлорида в водной вытяжке. М. : Изд-во стандартов, 1985. 11 с.

2. ПНДФ 14.1:2.111-97. Методика выполнения измерений массовой концентрации хлорид-ионов в пробах природных и очищенных сточных вод меркуриметирическим методом. 2004. 10 с.

3. ГОСТ 17.4.3.01-83. Почвы. Общие требования к отбору проб. М. : Изд-во стандартов, 2000. 10 с.

4. ГОСТ 17.4.4.02-84. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа. М. :Изд-во «Стандартинформ», 2008. 7 с.

5. РМГ 61-2003. ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. М. : ИПК Издательство стандартов, 2004.

АТТЕСТАЦИЯ СВИНЕЦСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ ДОПИРОВАННЫХ СТРОНЦИЕМ ТАНТАЛАТОВ СВИНЦА

Ширяева Л.Н., Камаева М.А., Штин С.А.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Ежегодно в мире увеличивается количество выбрасываемых в окружающую среду отходов, содержащих в себе ионы тяжелых металлов, пагубно влияющих на человеческий организм. В связи с этим, необходимо определение содержания этих ионов в объектах окружающей среды.

В данной исследовательской работе изучается метод потенциометрического анализа с использованием ионоселективных электродов (ИСЭ). Целью работы явились синтез новых танталатов свинца-стронция, конструирование и электрохимическая аттестация новых свинецселективных электродов, на основе полученных соединений.

В ходе работы были синтезированы танталаты свинца – стронция составов $Pb_{3-x}Sr_xTa_2O_8$ и $Pb_{3-x}Sr_xTa_4O_{13}$ (x=0,1; 0,2). Твердые растворы синтезированы по стандартной керамической технологии методом твердофазного синтеза в интервале температур 600-1300°С по следующим уравнениям реакций:

$$(3-x)PbO + Ta_2O_5 + xSrCO_3 \xrightarrow{t,^oC} Pb_{3-x}Sr_xTa_2O_8 + xCO_2\uparrow$$

$$(3-x)PbO + 2Ta_2O_5 + xSrCO_3 \xrightarrow{t,^oC} Pb_{3-x}Sr_xTa_4O_{13} + xCO_2\uparrow$$

Однофазность полученных образцов контролировали рентгенографически (Equinox 3000, Cu-K_α-излучение). Показана однофазность всех синтезированных твердых растворов.

На основе полученных танталатов свинца-стронция сконструированы пленочные электроды с твердым контактом (в качестве инертной матрицы использовали полиметилметакрилат (ПММА), полистирол (ПС), поливинилхлорид (ПВХ)). Установлены основные характеристики (область линейности и крутизна основной электродной функции, рабочая область pH, коэффициенты селективности в присутствии ионов натрия, бария и кадмия). Область линейности ОЭФ для электрода с мембраной из $Pb_{2,9}Sr_{0,1}Ta_2O_8$ и полистирольной матрицей составила 10^{-5}– 10^{-1} моль/л, а для всех остальных изготовленных в данной работе электродов 10^{-4}– 10^{-1} моль/л. Прочие исследованные характеристики ИСЭ приведены в таблице.

Электрохимические характеристики ИСЭ

Состав мембраны	Матрица	Крутизна ОЭФ мВ/рМе	Рабочая область pH	Коэффициенты селективности		
				Na^+	Ba^{2+}	Cd^{2+}
$Pb_{2,9}Sr_{0,1}Ta_2O_8$	ПС	26,0	3,8-5,1	0,007	0,110	0,050
	ПВХ	24,2	3,5-4,4	0,015	0,140	0,030
	ПММА	25,8	3,4-4,5	0,020	0,199	0,060
$Pb_{2,8}Sr_{0,2}Ta_2O_8$	ПС	23,8	3,4-4,6	0,005	0,175	0,040
	ПВХ	27,5	3,1-4,6	0,010	0,120	0,052
	ПММА	30,3	3,8-5,3	0,012	0,100	0,055
$Pb_{2,9}Sr_{0,1}Ta_4O_{13}$	ПС	27,3	3,9-4,6	0,080	0,090	0,068
	ПВХ	28,5	3,6-4,7	0,056	0,132	0,049
	ПММА	30,2	3,5-5,2	0,077	0,099	0,070
$Pb_{2,8}Sr_{0,2}Ta_4O_{13}$	ПС	26,3	3,8-5,1	0,078	0,110	0,020
	ПВХ	25,4	3,6-5,0	0,049	0,100	0,042
	ПММА	32,6	3,7-4,8	0,023	0,185	0,033

Изготовленные электроды апробированы в качестве индикаторных в титриметрическом анализе с потенциометрической индикацией конечной точки титрования.

ОПТИЧЕСКИЙ pH СЕНСОР

Иванова В.Н.
Тверской государственный университет
170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33

Известно, что некоторые электропроводные полимеры, например полианилин, могут изменять оптические свойства при изменении pH среды, поэтому, вероятно, на этом принципе могут быть изготовлены химические pH сенсоры. Целью настоящей работы было выяснить возможность использования полианилина в качестве рабочего тела оптического pH сенсора.

Для использования полианилина в качестве оптического сенсора необходимо было получить тонкую пленку из этого материала. К сожалению, полианилин практически нерастворим в обычных органических растворителях и не плавится. Поэтому получить надежную пленку из этого материала для оптического сенсора обычным способом не удается. Для устранения этого препятствия мы воспользовались методом оса-

ждения полианилина в процессе его химического синтеза на прозрачную подложку. В качестве подложки были выбраны: стекло, полистирол, полиметилметакрилат, полисилоксан. Наилучшие результаты получились в случае использования полисилоксановой подложки. Все дальнейшие исследования проводились с данной подложкой, фактически это и был оптический сенсор.

Для определения влияния величины pH на оптические свойства изготовленного сенсора мы помещали его в водный раствор с известным значением pH и снимали спектр поглощения в интервале длин волн 400-900 нм. Было выяснено, что спектральные характеристики закономерно изменялись в интервале 1,8-9 pH. Наибольшее применение наблюдалось при λ= 640 нм

Вероятно, изменение оптических свойств можно объяснить процессом допирования и дедопирования.

Время отклика изготовленного сенсора не превышает нескольких секунд. Спектральные характеристики обратимо изменялись при циклическом изменении pH среды.

Интересной особенностью данного сенсора является своеобразный эффект памяти, который заключается в стабилизации спектральных характеристик после извлечения сенсора из анализируемой среды. Это позволяет разделить процесс пребывания сенсора в анализируемой среде и «считывания» величины pH. Для изготовления сенсора не требуются дорогостоящие материалы. Сенсор устойчив перед влиянием внешней среды, и, на наш взгляд, может быть использован для практических целей.

ПРИМЕНЕНИЕ ДВУХСЛОЙНЫХ МЕМБРАН ПРИ СОЗДАНИИ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Соловьева С.И.
Тверской государственный университет
170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33

В последнее время твердотельные ионоселективные электроды (ИСЭ) все большее применение находят в ионометрологическом анализе. В тоже время становится все более очевидной проблема экспресс-анализа различных объектов. В частности, в медицине в диагностических целях важно уметь определять содержание антибиотиков в различных объектах. Ионометрическое определение антибиотиков можно назвать экспресс-методом при использовании твердотельного ИСЭ с трансдюссером.

Целью настоящей работы было создание и использование твердоконтактного ионоселективного электрода с полианилиновым трансдюссером с откликом на ион тетрациклина.

Отказ от внутреннего раствора сравнения и замена его на ионоэлектронный трансдюссер позволяет существенно улучшить метрологические характеристики электрода.

В качестве ионоэлектронного трансдюссера был выбран электропроводный полимер – полианилин (ПАН). ПАН пленка была синтезирована по традиционной схеме методом окислительной полимеризации анилина в кислой среде. В качестве ионоселективой мембраны с электродактивным веществом использовали ионный ассоциат лекарственного препарата (тетрациклин) смешанный с водным раствором вольфрамофосфорной кислотой (ВФК), где связующим звеном служил поливенилхлорид 38%, а в качестве пластификатора использовали дибутилфталат 57%.

Поперечный разрез электрода представляет собой своеобразную трехслойную структуру: внешний слой – ионоселективная мембрана, промежуточный слой – ионоэлектронный трансдюссер содержащий ПАН 15%, внутренний слой – графитовый токоотвод. Графит выбран в связи с его дешевизной по отношению к драгоценным металлам, таким как платина и серебро, используемым в подобных электродах.

Электродная функция изготовленного электрода представляет собой прямую в интервале pC 1-4. При этом крутизна функции составила 50 мВ/pC. Рабочий диапазон pH составил 3-7 единиц. Время отклика не превышает 20 секунд. Удовлетворительный результат был получен при исследовании коэффициента селективности электрода. Надежность изготовленного электрода была подтверждена при помощи ионометрического определения содержания тетрациклина в готовых лекарственных формах.

Подводя итог, можно сказать, что применение ионоэлектронного трасдюссера позволяет изготавливать электроды с большим сроком службы. Также данная конструкция ИСЭ может найти широкое практическое применение при изготовлении других твердотельных ИСЭ.

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БИС-(ДИЭТОКСИФОСФОРИЛ)АЛКАНОВ

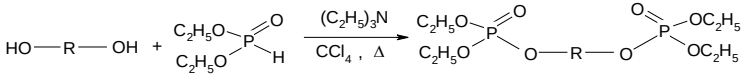
Плотникова К.А.[(1)], *Первова М.Г.*[(2)], *Чижов Д.Л.*[(2)], *Пестов А.В.*[(2)]
[(1)] Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
[(2)] Институт органического синтеза УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Гликоли являются широко используемыми соединениями, применяемыми в химической, авиационной, электротехнической, текстильной промышленностях и многих других. Широко используются в качестве пластификаторов, увлажнителей, а также в качестве и в составе антиобледенительной жидкости – антифриза.

Основным препятствием при определении гликолей с использованием газохроматографического (ГХ) метода является склонность этих соединений, за счет имеющихся гидроксигрупп, сорбироваться на поверхностях колонки и неподвижной фазы, что ведет к асимметричности пиков, нелинейности отклика детектора, уширению пиков при вводе малых количеств и даже к исчезновению пиков.

Для улучшения хроматографических свойств гликоли принято определять в виде производных – ацетатов, эфиров бутил- или фенилборной кислоты и др.

В нашей работе предложено определять гликоли в виде бис-(диэтоксифосфорил)алканов. Фосфорилирование гликолей **1-6** диэтилфосфитом **7** проводили в условиях реакции Атертона-Тодда. Образование эфиров **8-13** подтверждали методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС).



R = (**1,8**) CH_2CH_2; (**2,9**) $CHCH_2(CH_3)$; (**3,10**) $CH_2CH_2CH_2$;
(**4,11**) $CH_2CH_2CH(CH_3)$; (**5,12**) $CH_2CH_2CH_2CH_2$; (**6,13**) $CH_2CH_2OCH_2CH_2$

В работе использовали газовый хроматограф/масс-спектрометр Agilent GC 7890A MS 5975C Inert XL EI/CI с кварцевой капиллярной колонкой HP-5MS, масс-спектры регистрировали в режиме электронной ионизации (70 эВ).

В масс-спектрах всех эфиров отсутствуют пики молекулярных ионов, но присутствуют пики депротонированных ионов $[M-H]^+$ с ин-

тенсивностью 0.1–0.4 %. Основным направлением фрагментации молекулярных ионов является последовательный отрыв диэтилфосфорильных группировок с образованием пиков ионов $[M\text{-}CH_3]^+$, $[M\text{-}C_2H_3O]^+$, $[M\text{-}C_3H_5O]^+$, $[M\text{-}C_4H_9O]^+$, $[M\text{-}C_4H_{11}PO_4]^+$. Высокоинтенсивными, а иногда и базовыми, пиками являются пики ионов с m/z 29 [C_2H_5], m/z 81 [C_6H_9], m/z 99 [$C_5H_7O_2$], m/z 109 [CH_2PO_4], m/z 125 [$C_2H_6PO_4$], m/z 155 [$C_4H_{12}PO_4$], m/z 181 [$C_6H_{14}PO_4$].

Работа выполнена при финансовой поддержке Уральского отделения РАН (проект № 12-М-123-2045).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРОКА ДАВНОСТИ НАПИСАНИЯ РУКОПИСНЫХ ТЕКСТОВ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Некрасова Е.Н.
Тверской государственный университет
170100, г. Тверь, Садовый пер., д. 35

Экспертизу давности написания рукописного документа используют для определения настоящей даты его создания. Необходимость решения данной задачи возникает в тех случаях, когда имеются сомнения в том, что исследуемый материал выполнен во время, которое соответствует указанной на нем дате.

Цель исследования заключается в разработке метода определения давности написания рукописного документа, исключающего проблему надобности достаточного количества образцов для проведения сравнительного анализа. На данный момент, если для анализа предоставлен единственный документ, а в архиве образцов отсутствуют подходящие экземпляры, то экспертизу не проводят. Данный метод позволяет при помощи спектрофотометрических характеристик чернил, использованных при написании документа, определить давность написания документа в интервале от 0 мес. до 30 мес., используя всего один документ для экспертизы.

Также этот метод исключает проблему ненадлежащего состояния документа. На данный момент, если в результате неправильного хранения или умышленной порчи документ значительно видоизменен или утеряны первоначальные характеристики документа, то экспертизу не проводят. Данный метод позволяет использовать всего 6 отрезков штрихов образца размерами 1 см или 2 см. Тем самым позволяет использовать документы, дату создания которых другими способами экспертизы не определить.

Сущность метода заключается в том, что образец экстрагируют в течение 10 мин в органическом растворителе. Затем снимается спектр в диапазоне от 200 до 800 нм. Второй образец нагревают в течение 90 мин при 105 – 110 °С, а затем проводят экстрагирование при тех же условиях и снимают спектр в том же диапазоне. В области длины волны максимума, соответствующего пикам поглощения красителя исследуемых объектов, сравнивают величины изменения оптических плотностей образцов после и до «искусственного старении», тем самым, определяя давность написания документа.

КОМПЛЕКСОНЫ – РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ДЕМЕТАЛЛИЗАЦИИ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ СОРБЕНТОВ

Рабинович Ю.В., Антонова А.С., Кропачева Т.Н.
Удмуртский государственный университет
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д. 1

Тяжелые металлы (ТМ), такие как свинец, никель, хром, медь и др., являются опасными загрязнителями окружающей среды. Катионы ТМ вступают в сорбционные взаимодействия с поверхностью минералов и взвешенных частиц, приводящим к накоплению ТМ в различных седиментах – почвах, донных отложениях, промышленных шламах, осадках сточных вод и пр. Минеральная составляющая многих природных и техногенных седиментов представлена оксидами и гидроксидами алюминия (Al_2O_3, гиббсит $Al(OH)_3$), железа (III) (гематит Fe_2O_3, гетит FeO(OH)), марганца (IV) (пиролюзит MnO_2). Одним из новых перспективных способов деметаллизации загрязненных сорбентов может быть экстракционное извлечение ТМ с использованием водных растворов комплексонов, что требует предварительного изучения оптимальных условий протекания этого процесса.

В связи с этим, в настоящей работе исследована сорбция катионов Cu(II), относящихся к числу распространенных загрязнителей, на указанных сорбентах, а также их десорбция под действием двух типов комплексонов – амино(поли)карбоксилатов (глицин, ИДА, НТА, ЭДТА) и фосфонатов (ОЭДФ, НТФ, ЭДТФ). Установлено, что все изучаемые сорбенты проявляют схожие сорбционные свойства по отношению к Cu(II) (значения pH_{50}=5,3–5,7). Десорбирующая способность амино(поли)карбоксилатов возрастает в ряду: глицин<ИДА<НТА<ЭДТА, т.е. по мере увеличения устойчивости образуемых в растворе комплексонатов. Гексадентатный несорбирующийся комплексон ЭДТА (H_4Edta) уже при эквимолярном соотношении полностью экстрагирует Cu(II) с

поверхности всех изученных (гидр)оксидов (≡SOH) в широком диапазоне pH= 4–10 в результате протекания реакции:

$\equiv SOCu^{+} + H_2Edta^{2-} \rightarrow \equiv SOH + CuL^{2-} + H^{+}$

При использовании низкодентатных комплексонов (НТА, ИДА) степень десорбции Cu(II) снижается, причем, десорбция с поверхности MnO_2 несколько ниже (40-50%), по сравнению с оксидами Fe_2O_3 и Al_2O_3 (60-80%). Увеличение концентрации комплексонов во всех системах приводит к возрастанию их ремобилизующей способности.

Десорбирующее воздействие всех фосфонатов в целом выражено слабее, чем у ЭДТА (ЭДТА>НТФ>ЭДТФ>ОЭДФ) и проявляется только при pH=6–10. Причина этого - сильная сорбция самих фосфонатов и образуемых ими комплексонатов, что приводит даже к увеличению сорбции Cu(II) в кислой среде (иммобилизация) за счет образования тройных поверхностных комплексов (поверхность-комплексон -металл).

Таким образом, оптимальным для деметаллизации загрязненных седиментов является применение эквимолярного по отношению к ТМ количества ЭДТА при pH=4–8. Это предпочтительнее кислотной экстракции ТМ (pH=1–2) в условиях, значительно нарушающих структуру седимента и требующих его дальнейшей нейтрализации. Для снижения стоимости процесса деметаллизации предложены методы последующего извлечения Cu(II) и других ТМ их растворов после экстракции, а также методы регенерации комплексонов для их повторного использования.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ, проект № 12-03-31656 мол_а.

УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЕ СЕНСОРЫ В АДСОРБЦИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ТРИАЗАВИРИНА

Шарков Г.В., Сараева С.Ю., Малахова Н.А.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Химический анализ играет ключевую роль в разработке высокоэффективных и безопасных лекарственных средств. Повышение требований к их качеству вызывает необходимость систематического совершенствования способов фармацевтического анализа по различным критериям: сокращению трудоемкости, надежности, простоте и селективности определения в сложных по составу матрицах, повышению его чувствительности, снижению финансовых затрат, и др. Во многом указанным критериям отвечают вольтамперометрические (ВА) методы. Наиболее широкое распространение в фармацевтическом контроле

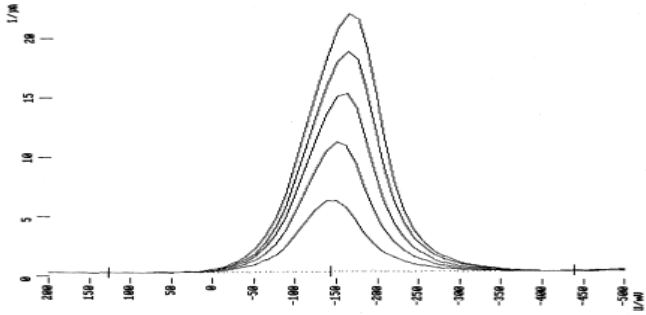
нашла адсорбционная вольтамперометрия (АдВА). Целью работы являлось сравнение аналитических характеристик разных типов углеродсодержащих электродов (УЭ) в АдВА триазавирина (ТЗ) – нового высокоэффективного противовирусного препарата.

ТЗ (метилтионитрооксодигидротриазолотриазинид натрия) был синтезирован сотрудниками кафедры органической химии УрФУ. Ранее методом циклической ВА было установлено, что электрохимическая активность ТЗ обусловлена протеканием процесса электровосстановления нитрогруппы, связанной с сопряженной ароматической системой. Это позволило нам использовать величину максимального тока восстановления ТЗ в области потенциалов (0,2) – (–0,8) В в качестве аналитического сигнала (АС, мкА).

АС регистрировали в растворе 0,1 М HCl на стеклоуглеродном электроде от Metrohm AG (тип 1), толстопленочных углеродсодержащих электродах на основе пасты Circalok 6971 (тип 2) и на УЭ основе чернил Electrodag 423 SS (тип 3). Сравнение различных вариантов АдВА (линейной, дифференциально-импульсной и квадратно-волновой) позволило подобрать оптимальный режим регистрации АС. Аналитические характеристики индикаторных электродов оценивали по величине и воспроизводимости АС (%RSD) для 280 мг/л ТЗ и уравнениям регрессии. Полученные результаты представлены в таблице. На рисунке приведены вольтамперограммы ТЗ при разной концентрации вещества в растворе на УЭ типа 3.

Аналитические характеристики определения ТЗ
методом квадратно-волновой АдВА на УЭ разных типов.
Условия эксперимента: фоновый электролит 0,1 М HCl, $E_{нак}$ = 0,2 В,
$\tau_{нак}$ = 15 с, $V_{разв}$ = 0,12 В/с.

Тип УЭ	Уравнение регрессии ($C_{ТЗ}$ = 28 – 140 мг/л)		$АС_{ТЗ}$, мкА	%RSD
			(n = 18, P =	
1	y = 0,136x + 0,480	0,9998	33 ± 0,4	2,1
2	y = 0,101x – 0,078	0,9995	24 ± 0,3	2,5
3	y = 0,161x + 0,613	0,9993	37 ± 0,1	0,6



Катодные квадратно-волновые вольтамперограммы ТЗ, зарегистрированные на фоне 0,1 М HCl с добавлением 28–140 мг/л ТЗ. Остальные условия как в таблице.

Полученные результаты показывают, что лучшая воспроизводимость АС и наибольшая чувствительность к ТЗ достигается при использовании УЭ на основе чернил Electrodag 423 SS.

Работа выполнена в рамках Программы поддержки ведущих университетов Российской Федерации в целях повышения их конкурентоспособности № 211 Правительства Российской Федерации № 02.A03.21.0006.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ГЕПАРИН–ОКСАЦИЛЛИН–КАЛЬЦИЙ В СРЕДЕ ФИЗИОЛОГИЧЕСКОГО РАСТВОРА

Журавлев Е.В., Потеха Е.В.
Тверской государственный университет
170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33

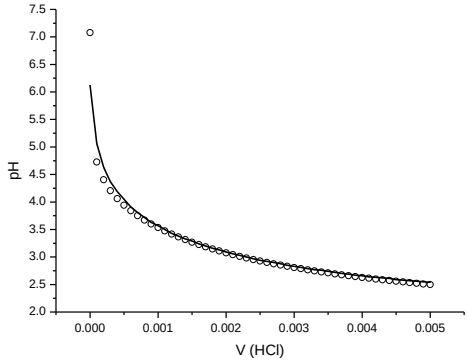
Актуальным направлением является исследование возможного совместного использования в клинической медицине и терапии лекарственных веществ различной биологической направленности. Очевидно, изучая физико-химические взаимодействия в многокомпонентных системах, включающих эти вещества, можно прогнозировать возможную биологическую активность композиций на их основе.

Методами pH-метрии и математического моделирования исследовано взаимодействие высокомолекулярного гепарина с оксациллином и ионами Ca^{2+} в водном растворе при 37 ºС на фоне 0.15М NaCl. На рисунке изображена кривая титрования системы NaOx-Na_4Hep-Ca^{2+}.

Измерения при титровании проводились с помощью цифрового иономера марки «Аквилон» pH 410 с точностью измерения величин pH 0.01, а также комбинированного электрода марки «Аквилон» ЭСЛК-01.7. Калибровку иономера проводили по стандартным буферным растворам со значениями pH, равными 1.65 и 9.18, делая поправку на температуру 37 ºС. Расчеты моделей равновесий проводились по алгоритмам, реализованным в универсальной компьютерной программе New DALSFEK (KCM Soft, 2000 г.).

Логарифмы констант образования комплексных форм

Форма	lgβ
$НерОх^{5-}$	6.11 ± 0.227
$ННерОх^{4-}$	9.72 ± 0.259
$ННерОхСа^{2-}$	11.77 ± 0.379



Кривая pH-метрического титрования системы $NaOx\text{-}Na_4Нер\text{-}Ca^{2+}$ в присутствии 0.15M NaCl и при температуре 37 ºС (линия – эксперимент, точки – расчет)

Впервые в широком интервале pH исследованы равновесия в системе: гепарин-оксациллин-Ca^{2+} в среде физиологического раствора при температуре 37 ºС. В системе обнаружены протонированные комплексы различного состава, построены диаграммы распределения и определены логарифмы констант образования (см. таблицу), обозначены области существования в интервале pH.

ИЗУЧЕНИЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПОВЕРХНОСТИ СМЕШАННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ SiO_2-TiO_2 МЕТОДАМИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И ОБРАТНОГО ТИТРОВАНИЯ

Максимовских А.И.[(1)], Корякова О.В.[(2)], Федорова О.В.[(2)], Валова М.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 последнее время внимание исследователей в области катализа в органической химии сосредоточено на возможности использования наноразмерных материалов. В наноразмерных системах поверхностные эффекты могут проявляться особенно ярко, так как число координационно ненасыщенных катионов в этих объектах составляет десятки процентов, в то время как на поверхности микрочастиц оно составляет единицы и доли процентов. Наличие же на поверхности активных центров различной природы обусловливает научный и практический интерес к использованию их в разнообразных каталитических реакциях [1].

Исследование процессов сорбции органических молекул на поверхности наноразмерных оксидов помогает получить информацию о межмолекулярных и химических взаимодействиях, происходящих на поверхности твердого тела, о наличии и природе активных центров на поверхности нанооксидов. Это позволило бы целенаправленно подходить к выбору оптимального катализатора для конкретной реакции [2, 3].

Целью настоящей работы является разработка подходов к исследованию поверхности наноразмерных оксидов металлов (элементов) позволяющих оценить природу и количество активных центров поверхности и сделать прогноз об эффективности их использования в качестве катализаторов.

В качестве сорбентов нами были использованы смешанные оксиды титана и кремния различные по составу и способу получения («ядро-оболочка» и соосажденные) [4, 5], а также наноразмерные оксиды кремния. Все нанооксиды были получены в лаборатории профессора И.М. Жарского (Белорусский Государственный Технологический Университет, г. Минск) золь-гель методом и обладали высокоразвитой поверхностью и активными центрами различной природы.

1. Davydov A. Molecular spectroscopy of oxide catalyst surfaces. Wiley, 2003. P. 668.

2. Федорова О.В., Корякова О.В., Валова М.С. и др. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 4. С. 590.

3. Федорова О.В. Валова М.С., Титова Ю.А. и др. // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52, № 2. С. 234.

4. Холдеева О.А., Трухан Н.Н. // Успехи химии. 2006. Т. 75, № 5. С. 460.

5. Мурашкевич А.Н., Лавицкая А.С., Баранникова Д.И. и др. // Журнал прикладной спектроскопии. 2008. Т. 75, № 5. С. 724.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президента РФ (Программа поддержки ведущих научных школ, грант НШ-5505.2012.3), РФФИ (грант № 12-03-90039-Бел_а), а также УрО РАН (проекты № 12-П-234-2003, №13-3-НП-661)

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТАРИЛФОРМАЗАНОВ В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТОВ ЭФФЕКТИВНЫХ СОРБЦИОННО-АНАЛИТИЧЕСКИХ ТЕСТ-СИСТЕМ

Сторожева А.А., Маслакова Т.И., Первова И.Г.
Уральский государственный лесотехнический университет
620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, д. 37

Матрицы на основе целлюлозы давно используются для изготовления диагностических, реактивных и кислотно-основных индикаторных бумаг. Однако актуальной остается задача повышения их чувствительности и селективности при проведении концентрирования и определения ионов токсичных металлов. Решением данной проблемы может быть использование гибридного метода анализа, включающего предварительное извлечение ионов меди(II) бумагой-основой с последующей обработкой ее растворами органических реагентов, обладающих эффективными комплексообразующими и хромогенными свойствами.

В работе были опробованы 1-фенил-3-изопропил-5-(бензтиазол-2-ил)-(I) и 1-фенил-3-изопропил-5-(4,6-дифенилпиримидинил-2)-(II); 1-(2-гидрокси-5-нитрофенил)-3-изопропил-5-(бензоксазол-2-ил)-(III) и 1-(2-гидрокси–4- нитрофенил) – 3 - изопропил-5-(бензилбензимидазол-2-ил)-(IV) формазаны, имеющие контрастный цветовой переход ($\Delta\lambda_{max}$=180-200 нм) при формировании комплексных соединений с ионами меди(II).

Кинетика сорбции ионов Cu(II) изучена методом сорбции из ограниченного объема в статическом режиме. Установлено, что равновесие в исследуемой системе для всех концентраций металла и независимо от типа формазана-проявителя достигается в течение 20 минут с

начала контакта. Чувствительность метода определяется значением величины сорбционной емкости по отношению к ионам меди(II), зависит от природы гетероциклического заместителя формазана и увеличивается в ряду: бензилбензимидазол- (a_{max}=4,04 ммоль/г) > бензоксазол- (a_{max}=3,73 ммоль/г) > бензтиазол- (a_{max}=2,04 ммоль/г) > дифенилпиримидинил- (a_{max}=1,58 ммоль/г).

Отмечено, что увеличение интенсивности окраски бумаги пропорционально росту концентрации ионов Cu(II) в растворе наблюдается только при «проявке» этанольными растворами 1-фенил-3-изопропил-5-(бензтиазол-2-ил)- и 1-фенил-3-изопропил-5-(4,6-дифенилпиримидин-2-ил)формазанов, что позволяет разработать методику полуколичественного определения содержания ионов меди(II) в водных растворах в концентрационных пределах 0.1-10 мкг/см^3 с помощью имитационных цветовых шкал. Нижняя граница определения – 0.05 мкг/см^3. Продолжительность методики определения не превышает 10 мин.

ВЛИЯНИЕ СВЧ-ОБЛУЧЕНИЯ НА СОРБЦИОННО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛОКНИСТЫХ СОРБЕНТОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ МЕДИ(II)

Сторожева А.А., Маслакова Т.И., Первова И.Г.
Уральский государственный лесотехнический университет
620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, д. 37

В практике экспресс-аналитического определения токсикантов в объектах окружающей среды основной проблемой является сочетание простоты и скорости проведения тест-анализа с точностью и воспроизводимостью результатов. При визуальном детектировании (в случае использования твердофазных индикаторных тест-средств) возникает еще проблема - восприятие цветового сигнала и его четкое распознавание. В этой связи нами было проведено исследование по оптимизации процедуры сорбционно-аналитического определения содержания меди(II) за счет обработки нетепловым излучением сверхвысокой частоты (СВЧ-облучением), как одного из этапов пробоподготовки матрицы-носителя с целью создания эффективной тест-системы для определения содержания ионов меди(II).

В работе в качестве твердофазной матрицы использован синтетический волокнистый сорбент КУ-2, сорбционные характеристики которого по отношению к ионам меди(II) изучали методом сорбции из ограниченного объема водного раствора ацетата меди(II) в статических условиях при 293К. Оптимальное время сорбции ионов меди(II) на во-

локнистый сорбент КУ-2 составляет 10 мин., дальнейшее увеличение времени контакта и даже обработка матрицы-носителя СВЧ-облучением при оптимальных условиях ($\tau_{обл}$=10 сек; $P_{обл}$=450 Вт) не влияет на продолжительность сорбции.

«Проявку» сорбированного металла осуществляли с помощью этанольных растворов выбранных хромогенных реагентов – 1-(*о*-толил)-(I) и 1-(*р*-толил)-3-этил-5-(бензилбензимидазол-2-ил) формазанов (II), образующих глубокоокрашенные ($\Delta\lambda$=140-150нм) внутрикомплексные соединения составов LCu и L_2Cu. При этом отмечено, что положение метильной групы в арильном фрагменте формазановой цепи не оказывает влияния на эффективность визуального детектирования количества сорбированных на волокнистую матрицу ионов Cu(II). Так, величина $a_{макс}$ сорбции ионов меди(II) при «проявке» раствором 1-*о*-толилсодержащего формазана составляет 870 Ммоль/г, а 1-*р*-толилпроизводного формазана – $a_{макс}$= 874 Ммоль/г. При СВЧ-модифицировании сорбента КУ-2 увеличение величины сорбционной емкости по отношению к ионам Cu(II) наблюдается лишь на 2,5%, что, по-видимому, связано с изменением удельной поверхности сорбента за счет испарения воды из пор полиакрилонитрильного волокна.

Однако более важным оказался тот факт, что после СВЧ-облучения интенсивность окраски сорбированных на волокнистых матрицах КУ-2 комплексов значительно повышается и приближается к интенсивности их окраски, полученной при прямом контакте ионов Cu(II) с формазанами в растворах. Следовательно, выбранный способ пробоподготовки матрицы-носителя за счет обработки нетепловым излучением сверхвысокой частоты позволяет эффективно улучшить метрологические характеристики разрабатываемых тест-систем и повысить чувствительность и точность определения с их помощью содержания меди в водных средах.

НИВЕЛИРОВАНИЕ МАТРИЧНОГО ЭФФЕКТА ПРИРОДНЫМ ЦЕОЛИТОМ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ НЕКОТОРЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПИРЕТРОИДОВ В ЗЕРНОВОЙ ПРОДУКЦИИ

Саунина И.В., Грибанов Е.Н., Оскотская Э.Р.
Орловский государственный университет
302026, г. Орёл, ул. Комсомольская, д. 95

Разнообразие химических и биологических препаратов, используемых в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями и болезнями растений, а также строгие требования, предъявляемые к сельскохозяй-

ственной продукции, создают необходимость в оценке её качества и безопасности для потребителя. Широкое распространение при производстве средств защиты растений получили синтетические пиретроиды. Они оказывают токсичное действие на организм человека, животных и окружающую среду, а также обладают такими опасными свойствами как бластомогенность, мутагенность и тератогенность [1].

Точность и воспроизводимость химического анализа, направленного на идентификацию и определение остаточных количеств пиретроидов в реальных объектах, во многом зависит от степени устранения негативного влияния матрицы.

Целью настоящей работы явилось изучение возможности применения природного цеолита Хотынецкого месторождения для нивелирования матричного эффекта при определении некоторых синтетических пиретроидов в зерновой продукции методом газовой хромато-масс-спектрометрии.

Элементный и химический состав цеолита данного месторождения установлен в работе [2].

Нами систематически изучена сорбция бифентрина, лямбда-цигалотрина, перметрина и циперметрина природным цеолитом из ацетона (концентрация пиретроидов составляла 1 мкг/мл), используемого для экстракционного извлечения аналитов из зерна. Установлено, что природный цеолит практически не сорбирует изучаемые пиретроиды. Степень их извлечения колеблется от 1-2% до 14%, что позволяет использовать данный материал для сорбционной очистки экстрактов и нивелирования матричного эффекта.

О времени необходимом для минимизации влияния матрицы - сорбции основных макрокомпонентов зерна (белков, жиров и крахмала), судили исходя из вида хроматограмм (отсутствия пиков фона), получаемых при определении аналитов методом газовой хромато-масс-спектрометрии после предварительной сорбционной очистки экстрактов анализируемых образцов цеолитом. Найдено, что оптимальное время сорбции компонентов матрицы составляет ~ 50-60 минут.

Полученные данные могут быть использованы для разработки методики подготовки проб при определении остаточных количеств пестицидов группы пиретроидов в зерновой продукции, минимизирующей влияние матрицы, для последующего определения аналитов инструментальными методами, например, газовой хромато-масс-спектрометрией.

1. Федоров Л.А., Яблоков А.В. Пестициды – токсический удар по биосфере и человеку. М. : Наука, 1999. 462 с.

2. Грибанов Е.Н., Оскотская Э.Р. Элементный состав цеолита Хотынецкого месторождения по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии //Учен. зап. Орлов. гос. ун-та. Сер. «Естественные, технические и медицинские науки». 2012. № 6 (50). С. 90–92.

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ МИКРОАНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ БОРА В СЕРДЦЕВИНЕ ЗАГОТОВОК ОПТОВОЛОКНА

Хиллер В.В.
Институт геологии и геохимии УрО РАН
620075, г. Екатеринбург, пер. Почтовый, д. 7

Легирование бором силикатной матрицы широко применяется при производстве оптических заготовок для изготовления специального оптоволокна, в т.ч. сохраняющего поляризацию, фоточувствительного, активного и др. При послойном формировании структуры световода очень важно проводить исследования распределения легирующих элементов в матрице стекла с разрешением меньшим чем, толщина слоя. Это позволяет понимать взаимное влияние легирующих добавок как внутри слоя, так между слоями. Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) широко применяется для изучения химического состава и распределения содержания элементов на поверхности твердых полированных образцов, минералов, стекол, керамики и др. Для «средних и тяжелых элементов» (Si, Ge, Al, Er, Yb, Tm) РСМА не представляет больших проблем, однако, при определении «ультра-лёгких» элементов (Be, B, C, N, O) возникают методические сложности, обусловленные длинноволновой природой рентгеновского излучения, низким отношением пик/фон, широкими пиками, наложением линий «тяжелых» элементов и т.д. Также весьма сложен подбор однородных стандартных образцов для определения бора. Из-за этого в основной массе публикаций приводятся анализы бор-содержащих минералов с расчетными значениями бора. В работе рассмотрены методические аспекты рентгеноспектрального микрозондового определения бора в силикатной матрице.

Образец исследования – полированный поперечный срез преформы с сердцевиной (диаметр 2.3 мм), легированной бором.

Определение элементного состава активных оптических заготовок выполнено на электронно-зондовом микроанализаторе Cameca SX 100. Поверхность образца покрыта тонким слоем углерода в вакуумном напылителе. Условия измерения интенсивности: ускоряющее напряжение 10 кВ, ток поглощённых электронов 20 нА, диаметр пучка электронов 2 мкм. Подобраны стандартные образцы, близкие по составу (SiO_2

для Si, LaB_6 для B). Для обнаружения местоположения сердцевины использовано изображение в обратно рассеянных электронах (BSE изображение). Спектры получены на волновых спектрометрах с кристаллами-анализаторами TAP и PC3, измерения интенсивности кремния и бора проводились по Kα-линиям, содержание кислорода определялось в предположении о стехиометрии состава. При выполнении количественного анализа время измерения интенсивности на пике в два раза превышало время измерения фона.

В результате проведения количественного электронно-зондового микроанализа получено распределение содержания бора по горизонтальному и вертикальному профилям, BSE изображение, а также карта распределения интенсивности (и содержания) бора по сердцевине оптической заготовки. Содержание бора достигает 2.4 мас.%, его предел обнаружения около 0.4 мас.%, соотношение пик/фон около 2.

На анализаторе профиля P104 был получен профиль показателя преломления (ППП) в сечении заготовки. Разность показателей преломления кварца и слоёв, легированных бором, достигает 4.6×10^{-3}. Корреляция ППП и распределения содержания бора в сердцевине заготовки удовлетворительная.

Таким образом, мы имеем возможность достаточно надежно определять количественное содержание бора в кварце, что крайне важно для изучения свойств легированного стекла и отработки технологии легирования.

ТВЕРДОКОНТАКТНЫЙ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОД НА ИОН ХРОМА(III)

Виноградов О.В.
Тверской государственный университет
170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33

Известно, что ионометрический контроль катионов Cr^{3+} затруднён из-за отсутствия надёжного ионоселективного электрода (ИСЭ). В литературе встречаются отдельные работы, связанные с изготовлением мембранного ИСЭ с жидкостным внутренним электродом сравнения. Известно, что использование вместо внутреннего электрода сравнения электронно-ионного трансдюсера на основе электропроводных полимеров позволяет значительно улучшить метрологические характеристики электрода. Поэтому целью настоящей работы было создание твердоконтактного ИСЭ на хром (III) с полианилиновым трансдюсером.

Для ИСЭ мы использовали ионообменную мембрану, приготовленную по классической схеме. Мембрана содержала диоктилфталат 55%, поливинилхлорид 40% и электродактивное вещество 5% - 8-хинолиндитиокарбоксилат хрома (III). Для стабилизации потенциала на границе ионоселективная мембрана-токоотвод (с электронной проводимостью) мы использовали трансдюсер на основе полианилина (ПАНи). Плёнка трансдюсера была получена электрохимическим методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в растворе, содержащим 0,1М анилина и 1М HCl. Циклирование потенциала осуществляли в интервале -200 - +800 мВ. В процессе циклирования на кривых ЦВА наблюдался рост катодных и анодных пиков от цикла к циклу, при этом визуально наблюдалось появление плёнки ПАНи. Осаждение ПАНи осуществляли на графитовую подложку, которая и служила токоотводом. К поверхности полианилинового трансдюсера была приклеена ионоселективная мембрана. Изготовленный таким образом электрод имел широкий диапазон линейности электродной функции в интервале: 1-6 pC. Крутизна электродной функции составила 18,3 мВ/pC. Время отклика не превышало 30 секунд, при этом значения потенциала были стабильными. Электрод сохранял работоспособность в интервале температур 15-65^{0}C. Изменение температуры в указанном интервале влияло на крутизну электродной функции в соответствии с теоретическими значениями. Рабочий диапазон pH: 3,5-5,5. Ионометрическому анализу практически не мешают ионы цинка, кальция, магния и калия. Изготовленный электрод был использован при анализе модельных смесей, содержащих Cr^{3+}, при этом взятые и найденные значения находились в хорошем соответствии. Относительная погрешность не превышала 10%.

Важной особенностью данного электрода является отсутствие в его конструкции драгоценных металлов, что можно рассматривать как преимущество, кроме того технология его изготовления может быть реализована в условиях малого инновационного предприятия. Исходя из изложенного выше можно считать, что предложенный электрод может найти применение в аналитической практике и имеет хорошие перспективы для коммерциализации.

ЭКСТРАКЦИЯ АСКОРБИНОВОЙ И НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТ ЭФФЕКТИВНЫМИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Пахомова О.А.[(1,2)], *Болгова Н.С.*[(1,2)], *Мокшина Н.Я.*[(1,2)], *Мехряков В.В.* [(1,2)]
[(1)] Елецкий государственный университет
399740, г. Елец, ул. Коммунаров, д. 28
[(2)] Военный учебно-научный центр ВВС «Военно-воздушная академия»
394064, г. Воронеж, ул. Старых большевиков, д. 54а

Приоритетная задача аналитической химии – разделение смесей биологически активных веществ и их селективное определение. Задача может быть решена с применением жидкостной экстракции и физико-химического анализа получаемых концентратов. Одно из перспективных направлений жидкостной экстракции связано с применением гидрофильных растворителей, до недавнего времени считавшихся непригодными для экстракции из водных сред вследствие полной или частичной растворимости в воде. Между тем, для извлечения витаминов предпочтительны (прежде всего из-за малой токсичности) протонные и амфипротонные растворители, в частности, алифатические спирты.

Для разработки надежного способа извлечения аскорбиновой кислоты из водных сред изучена экстракция витамина наиболее эффективными кислородсодержащими растворителями (алифатические спирты, алкилацетаты). Коэффициенты распределения закономерно снижаются в гомологических рядах спиртов и алкилацетатов. В оптимальных системах степень однократного извлеченииия достигает 50 % и возрастает при введении в водный раствор хлорида натрия или сульфата калия. Как и коэффициенты распределения, степень извлечения аскорбиновой кислоты снижается при переходек высшим спиртам и алкилацетатам.

Изучена экстракция никотиновой кислоты растворителями разных классов. В равновесных водных растворах никотиновую кислоту определяли спектрофотометрически по собственному светопоглощению в УФ-области спектра при 262 нм. Установлена максимальная степень однократного извлечения никотиновой кислоты (45 %)в системах с хлоридом натрия.

Коэффициенты распределения и степень извлечения никотиновой кислоты снижаются при переходе к высшим гомологам, что согласуется с известными данными об экстракции органических соединений других классов. Методом последовательных экстракций установлено, что в результате трехкратной экстракций алкилацетатами извлекается до 80 % никотиновой кислоты, наиболее эффективны системы этилацетат – $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (или NaCl). В этих условиях аскорбиновая кислота извле-

кается бутиловым спиртом в присутствии NaCl. практически полностью (R = 98 %).

Одновременное применение высаливателей и синергетических смесей растворителей повышает эффективность экстракции витаминов в 3–4 раза. Установлен синергизм при экстракции аскорбиновой кислоты бинарными смесями растворителей. Так, в системе аскорбиновая кислота – бутиловый спирт – алкилацетат –водно-солевой раствор характер распределения витамина определяется содержанием более активного компонента смеси растворителей (бутиловый спирт).

В ходе исследования установлены факторы, влияющие на экстракционные характеристики водорастворимых витаминов, оптимизированы условия экстракционного извлечения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИЗИНА В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Пахомова О.А.[(1,2)], *Казарина Е.Г.*[(1,2)], *Мокшина Н.Я.*[(1,2)], *Минаков Д.А.*[(1,2)], *Мехряков В.В.*[(1,2)]

[(1)] Елецкий государственный университет
399740, г. Елец, ул. Коммунаров, д. 28

[(2)] Военный учебно-научный центр ВВС «Военно-воздушная академия»
394064, г. Воронеж, ул. Старых большевиков, д. 54а

Лизин относится к незаменимым аминокислотам, в пищевой и фармацевтической промышленности применяется как добавка для улучшения качества несбалансированных белков и фуража.

Для экстракции органических соединений из водных сред традиционно применяются гидрофобные растворители, например, алифатические спирты, алкилацетаты. Однако в отношении аминокислот они малоэффективны, например, степень извлечения лизина из ферментационных растворов этими растворителями не превышает 15 %. Для достижения практически полного (97 %-ного и более высокого) извлечения целевых компонентов применяются последовательные экстракции, в результате получение концентрата становится длительным и трудоемким процессом.

В последнее время для экстракции органических соединений разных классов из водных сред все большее применение находят частично или полностью смешивающиеся с водой растворители, например, низшие спирты и эфиры. Помимо непосредственной экстрагирующей ак-

тивности они отличаются тем, что в соответствующих концентратах возможно определение распределяемых веществ с применением косвенных физико-химических, например, электрохимических методов. Инструментально-титриметрические определения исключают стадию реэкстракции, позволяют селективно определять гомологи и изомеры, прогнозировать количественные характеристики межфазного распределения органических соединений.

Для экстракции лизина из водного раствора применяли бинарную смесь гидрофильных растворителей изопропиловый спирт – этилацетат. Для получения сопоставимых коэффициентов распределения (D) лизин экстрагировали в идентичных условиях: температура 20±1°С, pH водного раствора ~ 5. Условием применения гидрофильных растворителей в качестве экстрагентов из водных растворов является введение в водную фазу электролита, снижающего растворимость распределяемого соединения в воде вследствие гидратации. Установлено, что сульфат лития – наиболее эффективный высаливатель, практически нерастворим в применяемых экстрагентах.

После расслаивания системы экстракт отделяли, переносили в ячейку для титрования и определяли содержание лизина в равновесной органической фазе методами кондуктометрического или потенциометрического титрования.Кондуктометрические измерения проводили в стандартной ячейке с платиновыми электродами. Постоянную ячейки находили с применением раствора KCl по известной методике. Потенциометрическое титрование экстрактов осуществляли на высокоомном потенциометре по кислотно-основному механизму с применением цепи с переносом заряда.

Разработанный нами способ определения лизина характеризуется экспрессностью, простотой осуществления, рекомендуется для практически полного извлечения лизина из водных растворов и его надежного определения непосредственно в концентрате, минуя стадию реэкстракции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания.

ЭКСТРАКЦИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ С 3-ЗАМЕЩЕНЫМИ 2-АМИНОТИОФЕНАМИ

Манылова К.О.[(1)], Чеканова Л.Г.[(1)], Павлов П.Т.[(2)]
[(1)] Институт технической химии УрО РАН
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3
[(2)] Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15

Ранее [1] были исследованы физико-химические свойства и комплексообразование с ионами цветных металлов (ЦМ) сульфонильных производных 3- замещенных 2- аминотиофенов (СТГ) (тиофенов Гевальда), а также возможности применения реагентов в процессах ионной флотации. Было установлено, что в аммиачных средах СТГ образуют с катионами ЦМ интенсивно окрашенные нерастворимые в воде, но хорошо растворимые в органических растворителях комплексные соединения. Поэтому представляло интерес изучение СТГ в качестве потенциальных экстрагентов цветных металлов.

В данной работе обобщены результаты исследования закономерностей экстракции меди(II), никеля(II), кобальта(II), цинка(II) с реагентами ряда этил 2-арил(алкил)-сульфониламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиофен-3-карбоксилатов (HL) в п-ксилоле, зависимости изменения экстракционных свойств реагентов от природы заместителей при сульфонильной группе.

Установлено, что наиболее полная экстракция соединениями ряда СТГ наблюдается в интервале значений: Cu(II) pH 6 –10, Ni(II) pH 9- 11, Co(II)- pH 8.8- 11, Zn(II)- pH 8-10.5. Методами насыщения и сдвига равновесия найдены соотношения компонентов в комплексах. Экстрагируемые комплексы всех исследуемых металлов имеют состав равный [M(II)]:[HL] = 1:2. Показано, что реагенты извлекают ионы ЦМ по катионообменному механизму в виде комплекса ML_2. Препаративно выделены и идентифицированы комплексы этил 2-тозиламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиофен-3-карбоксилата с ионами ЦМ. Построены изотермы и рассчитаны константы экстракции.

Показана принципиальная возможность использования соединений ряда СТГ в качестве собирателей ионов ЦМ в процессах флотоэкстракции.

1. Манылова К.О., Чеканова Л.Г., Ельчищева Ю.Б. и др. // Материалы докл. конф. V регионал. молодеж. школы-конференции «Химический анализ и окружающая среда». Пермь, 2013. С. 51–56

ВЛИЯНИЯ СШИВКИ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ХИТОЗАНА В ОТНОШЕНИИ ИОНОВ БОРА

Нестеров Д.В.[(1)], *Молочников Л.С.*[(1)], *Пестов А.В.*[(2)]
[(1)] Уральский государственный лесотехнический университет
620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, д. 37
[(2)] Институт органического синтеза УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Ранее установлено, что увеличение степени функционализации хитозана полярными 2,3-дигидроксипропильными группами приводит к возрастанию растворимости продукта реакции (N,O-(2,3-дигидроксипропил)хитозана (ГПХ). Проявление повышенной растворимости в водных растворах неприемлемо для сорбентов, так как ухудшает их технологические параметры. Необходимо использование сшивающих реагентов, не снижающих емкостных свойств сорбента и имеющих одновременно доступность и невысокую стоимость. В качестве такого соединения зарекомендовал себя эпихлоргидрин (хлорин).

В данной работе проведено исследование влияния сшивки хитозана, формируемой эпихлоргидрином, на его сорбционные свойства по отношению к ионам бора в слабо кислых и щелочных растворах. Сшивку полимера проводили с использованием стандартной методики в щелочной среде при 50°С в водном растворе. Степень функционализирования сшивкой (СФС) полученных сорбентов рассчитывали по данным элементного анализа.

Исследование влияния сшивки эпихлоргидрином на сорбируемость борной кислоты хитозаном показало ее существенное влияние на сорбционные свойства полимера. Как следует из сравнения зависимости сорбции от pH для линейного и сшитого хитозана, при pH=4.0 сорбция достигает 3.52 и 3.14 ммоль/г, соответственно, а при pH=13 сорбционная емкость сшитого хитоза в два раза больше (0.18 ммоль/г), чем нативного полимера (0.09 ммоль/г). Такое увеличение сорбционной способности сшитого хитозана в щелочных растворах обусловлено дополнительным участием спиртовых групп способных к координации с бором, образовавшихся при сшивке.

Таким образом, выбор сшивающего агента и проведение процесса сшивки является не менее существенным этапом в процессе получения сорбционного материала. Проведенные исследования показали отличные возможности хлорина как сшивающего реагента. Применение хлорина в качестве источника химической сшивки для сорбентов бора, в том числе функционализированных 2,3-дигидроксипропильными группами позволяет получать сорбенты борной кислоты с дополнительными

спиртовыми группами внесенными с сшивкой. Данное свойство делает сшитые хлорином сорбенты особенно активными в умеренно щелочных растворах содержащих борат ион.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭТИЛОВОГО СПИРТА, ЭТИЛАЦЕТАТА И ГЕКСАНА МЕТОДОМ ПЬЕЗОКВАРЦЕВОГО МИКРОВЗВЕШИВАНИЯ

Горбачева Н.А., Рясенский С.С.
Тверской государственный университет
170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33

Пьезокварцевое микровзвешивание является одним из наиболее чувствительных методов определения содержания различных веществ в газовой среде. Метод основан на изучении частоты резонанса кварцевой пластины с нанесенным на нее поверхностным адсорбирующим слоем. Целью данной работы было выяснение возможности использования данного метода для определения содержания паров некоторых растворителей в газовой среде.

В качестве растворителей были выбраны этиловый спирт, этилацетат и гексан как наиболее часто используемые в производственных условиях. Использовали кварцевый резонатор с рабочей частотой 25330,365 кГц, дл питания использовался транзисторный генератор, построенный по классической схеме. За изменением частоты резонатора наблюдали при помощи электронно-счетного частотомера Ч3-54. Все измерения проводились в герметической термостатированной камере, при температуре 20°С, снабженной вентилятором для перемешивания паров веществ в воздушной среде. Одновременно и резонатор, и генератор находились в камере. Она имела возможность внесения определенной дозы исследуемого растворителя. В качестве адсорбента использовались ПЭГ себацинат и ПЭГ 2000 так как известно, что они способны адсорбировать выбранные вещества. Для нанесения их использовали метод нанесения из ацетоновых растворов с последующим испарением растворителя. В процессе эксперимента внесение порции исследуемого вещества вызывало закономерное изменение частоты резонатора. Оказалось, что диапазон линейности отклика находится в интервале 20-100 мг/дм^3. Чувствительность составила 1,46 мг/ΔF. Время отклика не превышало 3 секунд. После удаления из камеры паров растворителя частота резонатора возвращалась к начальной в течение 3-4 секунд. Таким образом предложенный вариант определения содержания этилового спирта,

этилацетата и гексана в воздушной среде может найти практическое применение.

Работа выполнена при поддержке программы стратегического развития ТвГУ, проект № 2.1.2.5.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛ SrF ПРИ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОМ МОЛЕКУЛЯРНО-АБСОРБЦИОННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ФТОРА

Зайцева П.В., Пупышев А.А., Курмачев Ю.А.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Одновременно с разработкой экспрессных методик молекулярно-абсорбционного определения фтора в различных объектах анализа с использованием атомно-абсорбционных спектрометров высокого разрешения с непрерывным источником света (HR CS AAS) возникла потребность изучения механизма образования его двухатомных молекул MeF. Это необходимо для проведения градуировки, учета и устранения матричных помех, улучшения метрологических показателей анализа.

Первые исследования механизма образования молекул SrF, выполненные только экспериментально [1], показали малоинформативность и неоднозначность получаемой информации. Цель данных исследований – разработка на примере молекул SrF теоретического алгоритма изучения механизма образования димерных молекул MeF при электротермическом варианте молекулярно-абсорбционного определения фтора.

С использованием программного комплекса HSC 6.1 с собственным банком термодинамических данных выполнено термодинамическое моделирование термохимических процессов стадии высушивания пробы, стадий пиролиза и испарения при внесении растворов $Sr(NO_3)_2$ и NaF на платформу графитовой печи. Условия моделирования соответствовали экспериментальным данным [1]. Расчеты показали, что в случае совместного внесения $Sr(NO_3)_2$ и NaF на один участок платформы уже на стадии высушивания пробы возможно протекание обменной реакции с образованием конденсированного SrF_2^c. На стадии пиролиза в зоне поверхности пробы прогнозируются потери фтора в газовую фазу в виде NaF^g в диапазоне температур 800-1000 ^oC, а значимые – выше 1250 ^oC в виде SrF^g и SrF_2^g. При этом в зоне контакта пробы с углеродом атомизатора потерь фтора в газовую фазу графитовой печи не должно происходить до 1100 ^oC, т.е. разложения SrF_2^c до SrF^g. NaF не является оп-

тимальным веществом для градуировки по фтору, в этом случае лучше использовать NH_4F.

При раздельном внесении растворов $Sr(NO_3)_2$ и NaF на разные участки платформы на стадии высушивания раствора NaF образуется NaF^c, который на стадии пиролиза как в зоне поверхности пробы, так и в зоне контакта пробы с углеродом атомизатора начинает разлагаться до газообразных NaF^g и $Na_2F_2{}^g$, что будет определять температуры стадии пиролиза. В данном случае образование газообразной молекулы SrF^g будет происходить в газовой фазе аналитической зоны графитовой печи на стадии испарения.

Соответствие рассчитанных теоретически температур стадии пиролиза экспериментальным данным свидетельствует о правильности использованного похода. В результате исследований на примере молекул SrF^g разработан алгоритм теоретического изучения механизма образования двухатомных молекул в графитовой печи, который можно применять для изучения механизмов образования других молекул MeF, а также двухатомных молекул Cl, Br, J, P и S, с целью последующей оптимизации определения данных элементов методом молекулярно-абсорбционного анализа.

1. Ozbek N., Akman S. Molecule formation mechanisms of strontium mono fluoride in high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry // Analytical Sciences. 2013. V. 29. P. 741–746.

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ ВИНИЛТРИАЗОЛА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ СЕРЕБРА

Елаева И.Е., Бабенко Т.А., Узлова Е.М.
Иркутский государственный университет
664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, д. 1

Эффективным способом выделения и концентрирования ионов серебра из кислых, агрессивных технологических растворов является сорбция с использованием комплексообразующих сорбентов. Интерес представляют сорбенты, функциональные группы которых содержат донорные атомы, способные образовывать прочные связи с ионами металлов. Тогда состав, и строение комплексов, образующихся при взаимодействии ионов серебра с функциональными группами сорбента, как полимерным лигандом, представляют самостоятельный интерес для координационной химии элемента.

В качестве сорбента по отношению к ионам серебра в статических условиях исследован сополимер 1-винил-1,2,4-триазола (ВТ) с метиленбисакриламидом (МБАА). Сорбент представляет порошок, не растворимый в щелочах, кислотах и органических растворителях.

Сорбционные свойства сополимера ВТ-МБАА связаны с атомом азота гетероцикла в четвертом положении, который легко протонируется. Сополимер при этом проявляет свойства анионообменника. Атом азота, являясь донором электронов, обеспечивает донорно-акцепторное взаимодействие.

Изучено влияние природы и концентрации кислот на извлечение ионов серебра в интервале 10^{-3} – 7М. Извлечение не зависит от концентрации серной и соляной кислот до 1М, азотной – до 5М, при дальнейшем увеличении молярности раствора извлечение уменьшается; для соляной кислоты в 7М растворе сорбция не наблюдается. Сорбция ионов серебра из растворов соляной кислоты может происходить по ионообменному механизму в силу присутствия $AgCl_4^-$. Независимость извлечения от концентрации кислот свидетельствует в пользу координационного механизма, снижение сорбции обеспечивается конкурирующим влиянием ионов водорода в донорно-акцепторном взаимодействии и прочностью образующихся комплексов. Для подтверждения механизма взаимодействия изучены ИК–спектры сорбента, содержащего ионы серебра. Исследование кинетики сорбции ионов серебра показало, что для достижения равновесия необходимо от 15 до 25 мин при времени полусорбции от 5 до 8 мин, что свидетельствует о высокой скорости извлечения.

Эффективность сорбента оценивали по значению сорбционной емкости и коэффициента распределения, для расчета которых строили кривые равновесного распределения. Сорбционная емкость в 1М растворах HNO_3 и H_2SO_4 составляет 150 и 120 мг/г, соответственно. Значение коэффициента распределения серебра составляет $1{,}3\cdot10^4$ для 1М раствора серной кислоты и $7{,}3\cdot10^3$ – азотной. Крутой характер изотерм и значения коэффициентов распределения позволяют использовать сополимер для извлечения микроколичеств серебра.

Установлено, что ионы серебра избирательно извлекаются в присутствии ионов Fe^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}. Отмечается сорбция ионов меди, которая обеспечивается как донорно-акцепторным взаимодействием с активными атомами сополимера, так и ионообменным за счет возможности образования тетрахлоридного комплекса меди. Ионы серебра из фазы сорбента элюируются 3%–ным раствором тиомочевины в 1М растворе кислоты, что используется для атомно-абсорбционного определения.

ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ НАТРИЯ, АЛЮМИНИЯ И КРЕМНИЯ В СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТАХ

Владимирова Я.Э., Королева Г.Н.
Иркутский государственный университет
664033, г. Иркутск, ул. К. Маркса, д. 1

Уровень современного промышленного производства синтетических цеолитов достигает нескольких сотен тысяч тонн в год и определяется, главным образом, потребностями нефтехимической промышленности, где синтетические цеолиты некоторых структурных типов находят широкое применение в качестве катализаторов или их носителей. Такие цеолиты широко применяются также при сушке, очистке, разделении веществ и в качестве ионообменников. По этой причине контроль за содержанием компонентов в цеолитах, а так же за составом цеолитов является особенно актуальным.

Целью данной работы явилось определение содержания (Na,Al,Si) в синтетических цеолитах разных составов и форм.

Работа выполнена в рамках содружества с лабораторией завода катализаторов ООО «АНХК», которая предоставила 10 синтезированных цеолитов как в Na-, так и в H- формах.

В анализируемых образцах содержание определяемых элементов варьируется в широких пределах. Такой состав синтетических цеолитов позволяет отнести их к силикатам, а точнее к алюмосиликатам, что позволило применить для них пробоподготовку, используемую обычно для переведения силикатов в раствор. Выбранная нами схема анализа цеолитов подразумевает применение сухого и мокрого методов разложения силикатных пород с последующим использованием атомного эмиссионного и фотометрического методов анализа для оценки содержания натрия, алюминия и кремния в цеолитах.

Для разложения, так называемой, основной навески цеолита использовали щелочное сплавление со смесью карбоната и тетрабората натрия, расплав выщелачивали водой и хлороводородной кислотой и переносили в мерную колбу на 500 мл. Этот раствор использовали для определения содержания алюминия и кремния фотоколориметрическим методом: Al в виде комплексного соединения с хромазуролом S,а Si-в виде гетерополикомплекса с молибденом.

Поскольку Na определить из раствора, полученного после разложения основной навески не представляется возможным брали отдельную навеску, которую разлагали смесью плавиковой и серной кислот. Такая смесь разлагает все силикаты, при этом происходит полное удаление кремния в виде летучего тетрафторида. Натрий определяли методом

эмиссионной фотометрии пламени с использованием пламени «пропан-бутан-воздух».

Установлено, что Na-формы цеолитов имеют разное содержание Na: от 0,24 до 9%, что связано с условиями синтеза, а также со структурой цеолитов. При модификации цеолитов содержание Na снижается. Содержание алюминия колеблется от 12 до 25% (в пересчете на Al_2O_3), а кремния от 48 до 84,5%(также в пересчете на SiO_2).

Важнейшей характеристикой цеолитов является силикатный индекс, который рассчитывается отношением массовой доли оксида кремния к массовой доли оксида алюминия. Чем больше это соотношение, тем более устойчив цеолит к воздействию кислот. Найдено, что силикатные индексы исследуемых цеолитов колеблются от значения 1,88 до 6,76. Проведена статистическая обработка результатов анализа: рассчитаны коэффициент вариации и оценена правильность. Все полученные нами результаты входят в доверительный интервал- это говорит о том, что нет систематической погрешности.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРЕДЕЛА ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТОДИК ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ЖЕЛЕЗА С ПОМОЩЬЮ ОРТОФЕНАНТРОЛИНА И 2,2-ДИПИРИДИЛА

Вишнякова А.С., Лоханина С.Ю., Трубачева Л.В.
Удмуртский государственный университет
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д. 1

Одним из важнейших нормируемых показателей качества питьевой и природных вод, контролируемых лабораториями и аналитическими службами предприятий, является содержание ионов железа (II,III).

Предельно допустимая концентрация железа общего в питьевых и природных водах составляет 0,3 мг/дм^3 [1, 2]. Следует отметить, что природные воды редко содержат количества этого компонента в концентрациях, превышающих ПДК. На практике при определении содержания железа общего в соответствии с аттестованными методиками выполнения измерений зачастую приходится сталкиваться с определением малых количеств ионов железа в присутствии достаточно высоких содержаний таких неорганических ионов, как сульфат-, хлорид-, фосфат, фторид-ионов и ионов солей жесткости - кальция и магния.

При выборе метода для определения железа общего в питьевых водах лаборатория руководствуется величиной обнаруживаемого минимума и возможностью устранения влияния сопутствующих компонентов, присутствующих в исследуемых объектах.

В ходе работы нами установлен обнаруживаемый минимум железа (III) с применением алгоритма, представленного в ГОСТ 4011 [3]. Он предусматривает расчёт минимального значения оптической плотности и определяется погрешностью метода, которая характеризуется при помощи стандартного отклонения. Так как стандартное отклонение оптической плотности (s_A) зависит от количества определяемого вещества, то была оценена его величина для значения оптической плотности, соответствующего определяемому минимуму концентрации ионов Fe^{3+} [3].

Нормативный документ на методику измерений ГОСТ 4011 предусматривает использование разных реагентов: сульфосалициловая кислота, ортофенантролин и 2,2-дипиридил. В ходе эксперимента установлено аттестованное значение содержания железа общего в созданном образце для контроля с применением этих реагентов и предела определения железа в водах.

1. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. М. : Минздрав России, 2002. 104 с.

2. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. М. : Минздрав РФ, 2003. 78 с.

3. ГОСТ 4011-72. Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа. М. : ИПК Издательство стандартов, 2003. С. 381–388.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ 3А-ПОДГРУППЫ С ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫМИ КОМПЛЕКСОНАМИ

Копич Н.И., Толкачева Л.Н., Никольский В.М.
Тверской государственный университет
170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33

Создание и изучение свойств хелатных соединений, которые не загрязняют окружающую среду, угрожающее накопление которых в мировом океане может привести к экологической катастрофе, вызывает научный интерес. Для изучения были выбраны комплексоны, производные янтарной кислоты, такие как иминодиянтарная кислота (ИДЯК, H_4X), этилендиаминдиянтарная кислота (ЭДДЯК, H_4Y) и гексаметилендиаминдиянтарная кислота (ГМДДЯК, H_4Z). По безотходной технологии получения комплексонов нового класса предусматривается простое

присоединения двух молекул малеиновой кислоты: к аммиаку (синтез иминодиянтарной кислоты); к этилендиамину (синтез этилендиаминдиянтарной кислоты) или к гексаметилендиамину (синтез гексаметилендиаминдиянтарной кислоты).

Методом потенциометрического титрования определены кислотно-основные свойства новых комплексонов. Константы диссоциации ИДЯК, ЭДДЯК и ГМДДЯК приведены в таблице.

Отрицательные логарифмы ступенчатых констант кислотной диссоциации ИДЯК, ЭДДЯК и ГМДДЯК. I = 0,1(KNO_3), T = 298 K.

	Лиганд		
pk_i	ИДЯК	ЭДДЯК	ГМДДЯК
pk_1	2,66	2,68	2,73 ± 0,05
pk_2	3,29	3,68	3,52 ± 0,07
pk_3	4,71	6,70	6,62 ± 0,08
pk_4	10,87	10,02	9,38 ± 0,04

В результате проведенных исследований установлено, что основность донорных атомов азота самая низкая у ГМДДЯК,а самая высокая у ИДЯК.

Исследование процессов комплексообразования ионов Al^{3+}, Ga^{3+} In^{3+} с КПЯК проводили pH-потенциометрическим методом при различных значениях ионной силы. Концентрационные константы образования всех комплексных частиц были рассчитаны с помощью вычислительного комплекса AUTOEQUIL. Термодинамические константы были вычислены путем экстраполяции данных, полученных при фиксированных значениях ионной силы (0,8; 0,6; 0,4; 0,1) на нулевую ионную силу по уравнению с одним индивидуальным параметром [1]. Рассчитана устойчивость средних комплексов ИДЯК с Al^{3+} (16,48 ± 0,07), с Ga^{3+} (19,03 ± 0,15), с In^{3+} (18,77 ± 0,04). Для комплексона ЭДДЯК получена термодинамическая константа устойчивости средних комплексов для Al^{3+} (16,27 ± 0,07).

1. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М. : Высш. шк., 1982. С. 267.

Работа выполнена при поддержке гранта фонда Бортника по программе «УМНИК».

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО И АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В СТОЧНЫХ ВОДАХ

Дедюхина М.А., Ященко Н.Н.
Чувашский государственный университет
428000, г. Чебоксары, Московский пр., д. 15

Сточными водами предприятий загрязняются реки, озера, моря. В них попадают отходы, содержащие соли тяжелых металлов, определение которых является важной аналитической задачей, так как многие из них образуют токсичные соли, поэтому допускаются в водах лишь в малых концентрациях.

В настоящее время разработано большое количество методик определения тяжелых металлов. Наибольшее распространение в практике заводских лабораторий получили фотометрический и атомно-абсорбционный методы анализа. Целью работы являлась сравнительная характеристика фотометрического и атомно-абсорбционного методов определение меди, железа и никеля в сточных водах хлорного производства ОАО «Химпром».

Экстракционно-фотометрический метод определения Cu^{2+} основан реакции с диэтилдитиокарбаминатом натрия, в результате которой образуется осадок диэтилдитиокарбамината меди, хорошо растворимый в CCl_4. Молярный коэффициент светопоглощения диэтилддитиокарбамината меди в CCl_4 при длине волны 440 нм равен $1{,}4 \cdot 10^4$. Фотометрическое определение железа основано на измерении оптической плотности окрашенного в желтый цвет трисульфосалицилатного комплекса железа (III) (λ_{max}=440 нм), образующегося в щелочной среде (pH=9). Фотометрическое определение никеля основано на измерении интенсивности буро-красной окраски растворов (λ_{max}=490 нм), которые образуются при взаимодействии никеля (II) с диметилглиоксимом в щелочной среде в присутствии иода в качестве окислителя.

Как показали экспериментальные данные, фотометрические способы определения меди, никеля и железа в сточных водах характеризуются рядом недостатков: трудоемкостью, плохой воспроизводимостью результатов, высокой ошибкой определения (S_r до 9%), мешающим влиянием ряда компонентов анализируемой пробы и др. Поэтому возникла необходимость внедрения в лабораторную практику атомно-абсорбционного метода, т.к. в настоящее время этот метод зарекомендовал себя как наиболее эффективный, экспрессный современный аналитический способ определения тяжелых металлов в различных объектах.

Атомно-абсорбционное определение проводили на спектрофотометре «Сатурн», с пламенным способом атомизации. Светопоглощение измеряли при 248,3 нм для железа, 324,0 нм - для меди, 232,0 нм - для никеля. Концентрацию элемента определяли методом калибровочного графика, линейная зависимость аналитического сигнала от концентрации определяемого металла соблюдалась до 5 мг/л.

Результаты определения тяжелых металлов фотометрическим и атомно-абсорбционным методами сопоставимы. Содержание меди и железа в проанализируемых пробах не превышало ПДК ($ПДК_{Cu}$=5 мг/дм^3, $ПДК_{Fe}$=5 мг/дм^3). При определении никеля в одной пробе зафиксировано превышение ПДК в 3,5 раза ($ПДК_{Ni}$=1,4 мг/дм^3).

Следует отметить преимущества атомно-абсорбционного метода, так как он характеризуется низкой относительной ошибкой определения (S_r не более 1,5 %), не требует сложной пробоподготовки, является экспрессным. Таким образом, атомно-абсорбционный метод можно рекомендовать для экспрессной оценки содержания тяжелых металлов в сточных водах в заводских лабораториях.

КОНСТРУИРОВАНИЕ И АТТЕСТАЦИЯ НОВЫХ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Юровская Н.Л., Астафьева Ю.Д., Наймушина Т.Б., Подкорытов А.Л.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В работе в качестве электродноактивных веществ мембран ионоселективных электродов были выбраны сложнооксидные материалы на основе ниобатов некоторых двухвалентных металлов. Продолжено изучение смешанных ниобатов стронция-кадмия на основе $Sr_{4-x}Cd_xNb_2O_9$ (x=0,1; 0,3; 0,5; 0,7) и исследованы новые фазы состава: $Sr_{5,8}Ni_{0,2}Nb_2O_{11}$, $Zn_3Nb_2O_8$, $(Sr_{0,9}Zn_{0,1})_2Nb_2O_7$, $ZnNb_2O_6$, $Sr_{1,75}Zn_{0,25}Nb_{10}O_{27}$. Были изготовлены пленочные электроды с твердым контактом. В качестве инертной матрицы использовали – поливинилхлорид, полистирол, полиметилметакрилат.

Для электродов на основе $Sr_{4-x}Cd_xNb_2O_9$ (x=0,1; 0,3; 0,5; 0,7) изучена воспроизводимость основных электрохимических характеристик. С помощью некоторых ИСЭ на основе кадмийсодержащих составов ниобатов показана возможность определения кадмия в реальных промышленных объектах.

Для электродов на основе $(Sr_{0,9}Zn_{0,1})_2Nb_2O_7$, $ZnNb_2O_6$, $Sr_{1,75}Zn_{0,25}Nb_{10}O_{27}$ изучены основные электрохимические характеристики: рабочая область pH, область линейности и крутизна электродной функции, время отклика и коэффициенты селективности. Рабочая область pH колеблется от 3,5 до 5,5. Область линейности достигает трех порядков. Крутизна электродной функции для некоторых электродов близка к теоретической. Определены коэффициенты потенциометрической селективности по отношению к следующим ионам: K^+, Na^+, NH_4^+, Sr^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}.

Для электродов на основе $Sr_{5,8}Ni_{0,2}Nb_2O_{11}$ также изучены основные электрохимические характеристики. Рабочая область pH составляет 3-5. Область линейности от 10^{-4} до 10^{-1}. Крутизна электродной функции чуть больше теоретической. Также определены коэффициенты потенциометрической селективности по отношению к K^+, Na^+, NH_4^+, Sr^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}.

Некоторые цинк- и никельселективные электроды испытаны в качестве индикаторных при титриметрическом определении Ni^{2+} и Zn^{2+} в модельных водных растворах с потенциометрической индикацией к.т.т. В качестве титрантов использовали гексацианоферрат(II) калия и оксалат натрия. Некоторые результаты представлены в таблице.

Результаты определения Zn^{2+} в растворе методом потенциометрического титрования с использованием в качестве титранта $Na_2C_2O_4$

ЭАВ (полимерная матрица)	Введено, ммоль	Найдено, ммоль	Погрешность, %
$ZnNb_2O_6$ (ПММА)	0,297	0,305	2,3
$Sr_{1,75}Zn_{0,25}Nb_{10}O_{27}$ (ПММА)		0,315	6,1
$Sr_{1,75}Zn_{0,25}Nb_{10}O_{27}$ (ПВХ)		0,290	2,4

Для некоторых кадмийселективных электродов получены положительные результаты анализа, правильность которых подтверждена данными независимых методов – атомно-абсорбционной спектроскопии (Sollar 6M, Thermo Electron) и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICAP 6500 Duo, Thermo Electron).

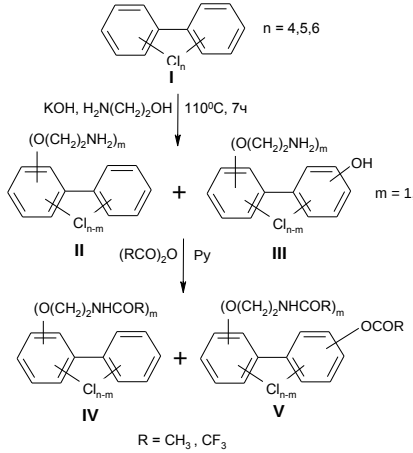
ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ АЦИЛИРОВАНИЯ АМИНОЭТОКСИПОЛИХЛОРБИФЕНИЛОВ

Нигматуллина Е.О.[(1)], Первова М.Г.[(2)], Горбунова Т.И.[(2)], Салоутин В.И.[(2)]

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

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

Химическая трансформация техногенных полихлорбифенилов (ПХБ) является одним из способов их обезврежиания. При взаимодействии ПХБ (**I**) с 2-аминоэтанолом в присутствии гидроксида калия образуются аминоэтокси- (**II**) и гидроксиаминоэтоксиполихлорбифенилы (**III**), которые можно в дальнейшем подвергать биологической деструкции. Установлено, что при хромато-масс-спектрометрическом (ГХ-МС) исследовании производных **II** и **III** в их масс-спектрах не регистрируются молекулярные ионы и для подтверждения образования этих производных проведено их ацилирование уксусным и трифторуксусным ангидридом.



При анализе ГХ/МС реакционных смесей показано, что при взаимодействии производных **II** и **III** образуются соответствующие ацилиро-ванные продукты **IV** и **V**. В работе использовали газовый хроматограф/масс-спектрометр Trace GC Ultra DSQ II с кварцевой капилярной колонкой Termo TR-5ms, масс-спектры регистрировали в режиме электронной ионизации (70 эВ).

При ацилировании производных **II** и **III** уксусным ангидридом в масс-спектрах продуктов **IV** и **V** отсутствуют пики молекулярных ионов. Максимальными по массе с интенсивностью до 1 % регистрируются пики ионов соответствующих гидроксиполи-хлорбифенилов с m/z 272 $[C_{12}H_6Cl_3OH]^+$, с m/z 306 $[C_{12}H_5Cl_4OH]^+$, с m/z 340 $[C_{12}H_4Cl_5OH]^+$ или

с m/z 288 $[C_{12}H_5Cl_3(OH)_2]^+$ и m/z 322 $[C_{12}H_4Cl_4(OH)_2]^+$, образующиеся при отрыве CH_2=CHNHCOCH$_3$-группы в случае продуктов **IV** и групп (CH_2=CHNHCOCH$_3$) и (COCH$_3$) в случае продуктов **V**. Базовым пиком является пик иона с m/z 86 $[C_2H_3NHCOCH_3]^+$, а большой интенсивностью (40-50 %) обладает пик иона с m/z 44 $[HCOCH_3]^+$.

При ацилировании производных **II** и **III** трифторуксусным ангидридом в масс-спектрах продуктов **IV** и **V** имеются пики молекулярных ионов с интенсивсностью 0.4 - 1.4 %. Базовым является пик иона с m/z 140 $[C_2H_3NHCOCF_3]^+$, а вторым по интенсивности (30-60 %) является пик иона с m/z 69 $[CF_3]^+$. При фрагментации молекулярного иона продуктов **IV** первоначально происходит отрыв CH_2=CHNHCOCF$_3$-группы, а в случае продуктов **V** происходит последовательный уход CH_2=CHNHCOCF$_3$-группы, а затем COCF$_3$-группы, в результате чего возникают характеристичные ионы соответствующих гидроксиполихлорбифенилов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Уральского отделения РАН (проект № 12-М-34-2036).

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ ПЛАТИНЫ (II, IV) В ПРИСУТСТВИИ ЖЕЛЕЗА (III) НА РЯДЕ ИОНИТОВ МАРКИ CYBBER ИЗ ХЛОРИДНЫХ И СУЛЬФАТНО-ХЛОРИДНЫХ СРЕД

Дуба Е.В., Кононова О.Н.
Сибирский федеральный университет
660041, г. Красноярск, пр. Свободный, д. 79

В настоящее время актуальной проблемой является извлечение ионов Pt (II, IV) и Fe (III) на различных сорбентах, чему и посвящено настоящее исследование. Проведен поиск ионитов, проявляющих высокую селективность к извлечению Pt (II, IV) и Fe (III) при совместном присутствии из следующих ионитов марки CYBBER: AX400, ALX220, CRX100, CRX300, CRX210, EV023.

Сорбцию осуществляли в статических условиях из растворов H_2PtCl_6 и $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ с концентрациями по платине 0,25 ммоль/л и Fe^{3+} 0,05 – 0,89 ммоль/л, кислотностью по HCl 0,001 и 2,0 моль/л и HCl/H_2SO_4 0,01 и 2,0. Соотношение твердой и жидкой фаз составляло 1:100, время установления равновесия 24 ч. Исходная форма анионитов – хлоридная, хелатных ионитов – натриевая и протонная. Определение Fe (III) в равновесных растворах осуществляли фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой, определение Pt (II,IV) – с хлоридом

олова (II). Выбор концентраций и кислотности исходных растворов был сделан с целью приближения условий эксперимента к производственным. Были рассчитаны обменная емкость, степень извлечения, а также коэффициент распределения.

Установлено, что на сорбционное концентрирование Pt (II, IV) отрицательно влияет присутствие в системе ионов Fe (III). Так, при концентрации железа (III), превышающей в 3,5 раза концентрацию платины, степень извлечения последней составляет не более 50-60%. При снижении концентрации Fe (III) в контактирующем растворе до уровня концентрации Pt (0,25 ммоль/л) степень извлечения Pt увеличивается до 99,8%. При концентрации Fe (III) 0,5 ммоль/л эти значения составляют 58 – 95%, а при 0,05 и 0,1 ммоль/л – 100%.

При исследовании сорбционного концентрирования платины (II, IV) и железа (III) при совместном присутствии из сульфатно-хлоридных растворов в аналогичных условиях выяснилось, что на сорбционное концентрирование Pt (II, IV) также существенно влияет кислотность контактирующего раствора: при уменьшении концентрации кислот степень извлечения Pt (II, IV) уменьшается. Наиболее полно идет извлечение Pt (II, IV) на ионитах CYBBER в среде 2,0 M HCl и H_2SO_4. Наиболее подходящими ионитами для ее извлечения являются: CRX100 и CRX300 (R = 99,9%), CRX210 и ALX220 (R = 100% и 97,8%).

На сорбцию Fe (III) кислотность среды практически не влияет: его извлечение протекает на уровне от 89,9 до 90,3%. Все представленные иониты также хорошо извлекают ионы Fe (III). Но эти величины меньше в сульфатно-хлоридных растворах по сравнению с теми же величинами в хлоридных. Следовательно, в сульфатно-хлоридных средах сорбционное концентрирование Pt (II, IV) протекает лучше в сильнокислой среде, чем в хлоридных при тех же условиях, так как мешающее влияние Fe (III) менее выражено.

Таким образом, результаты нашего исследования по сорбционному концентрированию Pt (II, IV) в присутствии Fe (III) на различных ионитах CYBBER в хлоридных и сульфатно-хлоридных средах разной кислотности показывают, что исследуемые иониты совместно извлекают из растворов ионы Pt (II, IV) и Fe (III).

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДИКИ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА ФТОРЦИРКОНАТА КАЛИЯ

Голик Е.С., Лисиенко Д.Г., Домбровская М.А.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Фторцирконат калия (ФЦК) является продуктом переработки циркона при взаимодействии с бифторидом или фторсиликатом калия. ФЦК используют как исходное соединение в технологии очистки циркония. Поэтому одним из основных требований к качеству соли является возможно меньшее содержание примесных компонентов, обусловливающее степень чистоты металлического циркония.

Контроль состава ФЦК в основном выполняют физическими методами анализа – рентгено-флуоресцентным и атомно-эмиссионным, требующими для градуировки средств измерений применения стандартных образцов состава (СО) фторцирконата. Для синтеза материалов СО необходимо использовать фторцирконат калия высокой чистоты с обязательным установлением в нем концентрации аттестуемых элементов. В связи с достаточной растворимостью ФЦК анализ соли может быть выполнен методами с применением индуктивно связанной плазмы в эмиссионном и масс-спектрометрическом вариантах. Однако в обоих методах возникают сложности с определением кремния совместно с другими элементами и низких концентраций железа (не более 10^{-4}% в соли). Работа посвящена изучению и выбору оптимальных условий определения Al, Fe, Sn, Si и Ti во фторцирконате калия методом фракционной дистилляции с дуговым возбуждением спектра. В качестве базовой использована спектральная методика анализа ФЦК, разработанная на ОАО «ЧМЗ» и аттестованная в качестве отраслевой инструкции (ОИ). Измерения выполнены на спектрометре PGS-2, оснащенном многоканальным анализатором атомно-эмиссионных спектров (МАЭС) и дуговым генератором Везувий.

В связи с высоким содержанием калия в исходном фторцирконате в ОИ предложено в качестве спектроскопического буфера использовать порошковый графит, вводимый в пробы для анализа в соотношении 1:1. В ходе линейных экспериментов на модельной пробе изучены основные условия методики: глубина кратера электрода, в который помещают анализируемую пробу; масса пробы и ее положение в кратере; соотношение ФЦК с графитом. Все исследования выполнены методом временных разверток, позволившим установить оптимальное время экспозиции. Выбраны следующие условия измерений: глубина кратера электрода 7 мм; масса пробы 85 мг; соотношение ФЦК с графитом 9:1; время

экспозиции 40 с. Реализация оптимальных условий измерений относительно рекомендованных в ОИ, позволила увеличить сигналы аналитов от 2 до 4 раз, что приведет к снижению нижней границы определяемых содержаний контролируемых примесей и уменьшению продолжительности анализа.

ГАЗОВЫЙ СЕНСОР С ОТКЛИКОМ НА ХЛОРОВОДОРОД

Рыбаков И.И., Кустарёв Б.А.
Тверской государственный университет
170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33

Определение концентрации хлороводорода в воздушной среде имеет важное значение в технологических и экологических аспектах. Существующие датчики на хлороводород не всегда удовлетворяют необходимым требованиям.

Целью настоящей работы являлось создание газового сенсора с откликом на хлороводород на основе полианилина. Известно, что полианилин в зависимости от степени допирования может изменять электрическое сопротивление, одним из допирующих агентов является анион хлора.

Полианилин легко допируется анионом хлора, поэтому в качестве аналитического сигнала мы решили использовать электросопротивление полианилиновой пленки под воздействием паров хлороводорода, к сожалению, полианилиновую пленку практически невозможно изготовить традиционными способами, то есть из раствора или реактива полианилина, поэтому датчик был изготовлен методом нанесения полианилина на диэлектрическую подложку с инкорпорированными платиновыми электродами в процессе электрохимического синтеза.

Для нанесения на платиновую подложку пленки полианилина мы использовали метод электрохимического синтеза в режиме циклической вольтамперометрии (ЦВА). Для этого циклирование потенциала осуществляли в интервале -200 - +900 мВ относительно хлорсеребряного электрода. Скорость сканирования – 50 мВ/с. Рабочий раствор при синтезе полианилина имел состав: анилин – 0,2 М, HCl – 1 М.Синтез прерывали через 6 циклов при условии надёжного замыкания пленкой полианилина платиновых электродов. Измерение электрического сопротивления изготовленного таким образом электродов проводили в герметичной термостатичной камере, снабжённой вентилятором для перемешивания газовой среды и устройством для ввода пробы.

Электросопротивление изготовленного сенсора измеряется при помощи цифрового омметра с выводом результатов на компьютер. В результате исследований было установлено, что увеличение концентрации хлороводорода в газовой среде способствует существенному уменьшению электросопротивления сенсора.

Время отклика сенсора составляет не более трёх секунд. Диапазон линейности калибровочного графика находился для хлороводорода в интервале $1 \cdot 10^{-3} – 2 \cdot 10^{-2}$ М. Конструкция предложенного сенсора может быть микроминиатюризированна, и может быть использована для практических измерений.

ИЗУЧЕНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ ЕМКОСТИ АЛКОГОЛЬНЫХ НАПИТКОВ

Волков Д.Н., Ященко Н.Н.
Чувашский государственный университет
428000, г. Чебоксары, Московский пр., д. 15

Качество алкогольных напитков напрямую зависит от их химического состава. Особое место в списке таких веществ занимают антиоксиданты. Они защищают клеточные структуры от повреждения их окислителями, тем самым, предохраняя живой организм от болезней. Известно, что основными компонентами вин, отвечающими за его АОЕ, являются полифенолы, флаваноиды, танин, катехин, эпикатехин, дубильные вещества, антоциановые пигменты и витамины. Наряду с природными антиоксидантами в вина попадают и синтетические, такие как сернистый ангидрид. В винах содержится малое количество витаминов группы В. Также в винах присутствуют полифенолы, изначально содержащиеся в винограде. Качественный и количественный состав соединений данных классов влияет на потребительские свойства алкогольных напитков. Определение сотен индивидуальных веществ, содержащихся в объекте, дорого и не реально в короткое время. Поэтому возникает необходимость в разработке методик определения суммарного содержания антиоксидантов в различных объектах, т.е. определения антиоксидантной емкости (АОЕ).

В настоящее время существует ряд методов, позволяющих оценить АОЕ алкогольных напитков.

Для решения этой задачи с успехом применимы электрохимические методы анализа. Все антиоксиданты - легко окисляющиеся вещества, поэтому их можно определять с помощью электрогенерированных окислителей.

Одним из эффективных способов определения антиоксидантов является метод кулонометрического титрования электрогенерированными галогенами. В качестве кулонометрического титранта использовали бром, который может вступать не только в окислительно-восстановительные реакции, но и в реакции электрофильного замещения и присоединения по кратным связям, а также радикальные процессы. Конечную точку кулонометрического титрования определяли амперометрически с двумя поляризованными игольчатыми платиновыми электродами (E=300 мВ). Все полученные результаты были пересчитаны на рутин.

Методом кулонометрического титрования с электрогенерированым бромом определена антиоксидантная емкость различных сортов вин и коньяков. Как показали экспериментальные данные, наибольшее количество антиоксидантов, от 2 до 11 г/л, найдено в красных винах, т.к. при производстве вин данного вида используются красные сорта винограда с высоким содержанием фенольных соединений и дубильных веществ. В отличие от красных, содержание антиоксидантов в белых винах ниже, т.к. они изготавливаются из белых сортов винограда. Анализ различных образцов белых вин показал, что содержание в них анитоксидантов составляет от 0,5 до 2 г/л. Следует отметить, что относительное стандартное отклонение при кулонометрическуом определении антиоксидантов не превышает 5%.

Таким образом, экспериментально было показано, что кулонометрический метод можно использовать для определения суммарного количества антиоксидантов в алкогольных напитках в широком диапазоне концентраций. Этот метод характеризуется экспрессностью, простотой аппаратурного оформления и высокой точностью определения.

РАЗРАБОТКА НЕРАЗРУШАЮЩЕГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В ПРИРОДНЫХ РУБИНАХ И САПФИРАХ

Кудякова В.С., Лисиенко Д.Г., Горбунова Н.П.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В настоящее время существует потребность в неразрушающих методах исследования рубинов и сапфиров с целью установления их подлинности и месторождения. В качестве «диагностических» примесей выбраны Mg, Fe, Ti, Cr, V, Ga, так как их содержание влияет на цвет и зависит от условия формирования драгоценных камней.

В данной работе для определения указанных примесей в корундах использован неразрушающий метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) с применением спектрометра с волновой дисперсией XRF-1800.

Подготовлен комплект образцов для градуировки спектрометра путем введения оксидов определяемых элементов в основу – порошок оксида алюминия. Диапазон концентраций, соответствующий природной распространенности элементов и покрываемый комплектом, составляет 0,004-1,5 %. Обоснованы способы подготовки к измерениям аналитических сигналов в порошковых и монокристаллических образцах.

Выбраны аналитические линии (для всех элементов $K_{\square}$) и предложены способы обработки сигнала, выполнена коррекция наложения линии титана на линию ванадия.

Подобраны оптимальные условия возбуждения спектра, обеспечивающие лучшую чувствительность и повторяемость определений:

- напряжение на рентгеновской трубке для возбуждения линии Si – 25 кВ; Al, Mg – 20 кВ; Ti - 35 кВ; V, Fe, Cr, Ga – 40 кВ;
- время экспозиции для определения Al – 20 с; Si, Mg, V, Fe, Cr, Ga – 60 с; Ti – 100 с;
- оптимальный ток рентгеновской трубки - 95 мА;
- V, Fe, Cr, Ga, Ti следует возбуждать с использованием Al фильтра, установленного между рентгеновской трубкой и образцом.

Выполнено сопоставление методов количественного анализа, реализуемых в спектрометре XRF-1800. Выявлено, что метод фундаментальных параметров (ФП) с использованием образцов сравнения обеспечивает наилучшие результаты. Установлено, что данные РФА, полученные этим методом, сходятся с результатами атомно-эмиссионного анализа.

Анализом порошковой и монолитной пробы одного и того же образца доказано, что систематическая погрешность, обусловленная различием структуры объекта, незначима на фоне случайной погрешности анализа.

Создана методика количественного определения оксидов галлия, ванадия, титана, магния, хрома и железа (диапазон содержаний 0,01-1,5 %) с погрешностями не более 30 %. Пределы обнаружения составляют от 0,0004% - для галлия до 0,01% для магния.

С использованием разработанной методики проанализировано 85 образцов корунда (в том числе синтетических, из Мозамбика, Бирмы, Афганистана, Таиланда, Вьетнама, Танзании, Мадагаскара) с целью разделения их по месторождениям. Данные были обработаны с помощью линейного дискриминантного анализа. Математическая модель, постро-

енная на основе результатов рентгенофлуоресцентого анализа, позволяет отнести сапфир или рубин к тому или иному месторождению, а также выявить его подлинность с вероятность 85 %.

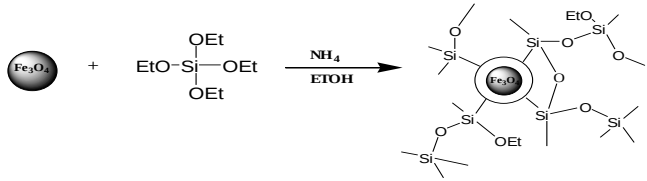
СИНТЕЗ КОНЪЮГАТОВ IgG – (Fe_3O_4 – SiO_2) ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИГЕНА ВИРУСА КОРИ

Ждановских В.О., Малышева Н.Н., Глазырина Ю.А., Козицина А.Н.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

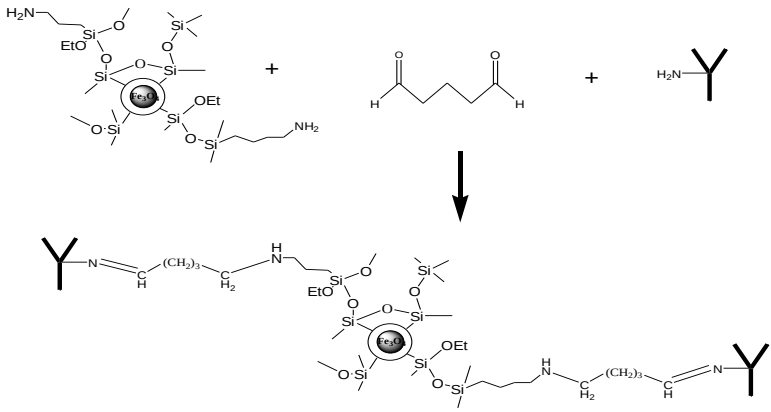
Одним из основных принципов ликвидации такого инфекционного заболевания как корь является эффективный эпидемиологический надзор, а также необходимость контроля качества поставляемых на рынок биоматериалов путем совершенствования системы лабораторной диагностики.

Данная работа посвящена разработке методики синтеза конъюгатов IgG – (Fe_3O_4 – SiO_2) для определения концентрации антигена вирусов. Принцип метода иммуноанализа основан на образовании иммунокомплекса между антителом против вируса кори, нанесенным на рабочую поверхность графит-эпоксидной подложки и антигеном вируса кори с последующей локализацией на иммунокомплексе вторичных коньюгированных антител с магнитными нанокомпозитами. В качестве детектируемой (электрохимической) сигналообразующей метки предлагается использовать магнитные нанокомпозиты Fe_3O_4 – SiO_2.

Магнитные наночастицы Fe_3O_4, синтезировали методом совместного осаждения оксидов железа (II) и (III) из солей раствором гидроксида аммония. Нанокомпозиты получали, покрывая наночастицы магнетита оксидом кремния [1] по схеме:



По известной методике [2] синтезировали конъюгат вторичных антител с магнитными нанокомпозитами Fe_3O_4 – SiO_2.



Количество антигена вируса кори определяли по концентрации ионов Fe(III), образовавшихся после растворения иммунокомплекса с нанокомпозитами в смеси кислот методом инверсионной вольтамперометрии. Получена линейная зависимость концентрации ионов Fe(III) от концентрации антигена вируса кори.

1. Zhong L., Yanli L., Xiangui W. A facile two-step modifying process for preparation of poly(SStNa)-grafted Fe_3O_4/SiO_2 particles // J. of solid state chem. 2008. V. 181. P. 480–486.

2. Liu Z.-M., Yang H.-F., Li Y.-F. Core–shell magnetic nanoparticles applied for immobilization of antibody on carbon paste electrode and amperometric immunosensing // Sensors and Actuators B: Chemical. 2006. V. 113, № 2. P. 956–962.

СПОСОБЫ ОЦЕНКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Огрызкова Л.В., Ященко Н.Н.
Чувашский государственный университет
428015, г. Чебоксары, Московский пр., д. 15

Источниками загрязнения вод тяжелыми металлами служат сточные воды гальванических цехов, предприятий горнодобывающей, черной и цветной металлургии, машиностроительных заводов. Тяжелые металлы в водоеме вызывают целый ряд негативных последствий: попадая в пищевые цепи и нарушая элементный состав биологических тканей. Тяжелые металлы по характеру биологического воздействия можно подразделить на токсиканты и микроэлементы. Токсиканты оказывают

отрицательное воздействие на организмы при любой концентрации, в то время как микроэлементы имеют область недостаточности, вызывающей отрицательный эффект, и область необходимых для жизни концентраций, при превышении которых снова возникает отрицательный эффект. Типичными токсикантами являются кадмий, свинец, ртуть; микроэлементами – марганец, медь, кобальт.

При оценки степени загрязнения различных объектов тяжелыми металлами большое распространение получили инструментальные методы, так как они обеспечивают правильность, воспроизводимость полученных результатов и надежное определение компонентов на уровне ПДК. Некоторые методы позволяют определять отдельные элементы в составе сложной матрицы без предварительного разделения и удаления мешающих компонентов. Наибольший интерес представляет разработка и усовершенствование методов по определению суммы тяжелых металлов, т.к. это дает возможность экспрессного анализа вод и выявления загрязняющих веществ.

Экстракционно-колориметрический метод основан на групповой реакции катионов тяжелых металлов (цинка, меди и свинца и др.) с дитизоном в щелочной среде, в результате которой образуются окрашенные в оранжево-красный цвет дитизонаты [1]. В настоящее время большое распространение получили тест-методы – экспрессные, простые и дешевые приемы обнаружения и определения вещества на месте (on site). Тест-методы особенно хороши для оценки обобщенных показателей безопасности объекта, например, общей токсичности воды или суммарного количества тяжелых металлов в воде [2]. Также распространены вольтамперометрические методы определения тяжелых металлов с использованием в качестве индикаторных ртутно-пленочных, стеклоуглеродных, платиновых электродов [3].

Трудно переоценить важность изучения содержания ТМ в воде и их воздействия на окружающую среду и человека. С этой целью разработано большое количество методов для определения тяжелых металлов как индивидуально, так и суммарного количества в природных и сточных водах. Именно оценка суммарного содержания тяжелых металлов позволяет убедиться в их наличии или отсутствии, не прибегая к селективным методам обнаружения, что существенно сокращает время анализа.

1. Муравьев А. Г. Руководство по определению показателей качества воды полевыми методами. 3-е изд., доп. и перераб. СПб. : «Крисмас+», 2009.

2. Золотов Ю. А., Иванов В. М., Амелин В. Г. Химические тест-методы анализа. М. : Едиториал УРСС, 2002. 304 с.

3. Слепченко Г.Б., Пикула Н.П., Дубова Н.М. и др. Электрохимический контроль качества вод (обзор) // Изв. Томс. политех. ун-та. 2009. № 3. С. 59–70.

МЕТОДОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ВЫПУСКА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА ФТОРЦИРКОНАТА КАЛИЯ

Смирнова А.П., Хабарова А.А., Ягодина О.Н., Лисиенко Д.Г.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В настоящее время важным методом отделения циркония от гафния и некоторых других примесей является перекристаллизация фторцирконата калия (ФЦК), из которого в дальнейшем получают порошковый металл. Оценку качества ФЦК осуществляют различными физическими методами, требующими для градуировки стандартных образцов состава (СО), в которых установлено содержание основного компонента – циркония и ряда примесей. Цель настоящего исследования заключалась в обосновании способа синтеза комплекта стандартных образцов состава ФЦК, разработке методик определения в полученных материалах циркония и ряда регламентируемых примесей (Hf, Al, Fe, Cr, Ti, Sn), необходимых для характеризации СО.

Обосновано, что лучшим способом синтеза СО является введение растворов аттестуемых примесей в чистый матричный материал. Методом рентгенофазового анализа установлено, что для перевода в раствор металлов – носителей аттестуемых примесей, возможно применение только плавиковой и щавелевой кислот из ряда изученных, поскольку при обработке ими ФЦК не происходит образования новых соединений. Подобраны качественные и количественные составы кислотных смесей, позволяющие максимально быстро и полно перевести в раствор примесные элементы. Изучено термическое поведение материала СО методами дифференциальной сканирующей колориметрии, а также термогравиметрического анализа. Подобраны порядок введения в матрицу растворов, содержащих примеси, а также оптимальная температура термической обработки материала СО.

Для определения циркония в ФЦК выбран метод атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП) в сочетании с компаративным способом измерения концентрации. Мето-

дику основывали на применении спектрометра Optima 2100 DV. Выбраны операционные условия измерений, аналитическая линия циркония, определена оптимальная концентрация анализируемых растворов, изучено влияние матрицы и примесей на результаты измерений. Выбран оптимальный способ перевода СО в раствор. Установлено, что относительная погрешность определения циркония не превышает 1,3 %.

Для определения примесей предложено использовать метод масс-спектрометрии с ИСП, который был реализован на спектрометре Elan 9000. Обоснован выбор аналитических изотопов, рабочей концентрации раствора ФЦК, которая составила 1 г/дм^3, исследовано влияние матрицы на интенсивность ионных токов изотопов. Установлены пределы обнаружения элементов в ФЦК, которые составили $3\cdot10^{-4}$% для Fe и $n*10^{-5}$% (при n = 1 ÷ 5) для остальных элементов. Относительные погрешности определений устанавливали методом добавления – разбавления, полученные значения составили 5 – 8 %, что на заданном уровне концентрации примесей полностью отвечает потребностям характеризации материалов СО..

Изучена возможность определения железа и кальция в ФЦК методом атомно-эмиссионной спектрометрии с ИСП. Исследовано влияние основных операционных параметров на интенсивность атомных и ионных линий элементов, рекомендованы условия, обеспечивающие минимальные пределы обнаружения.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОБОПОДГОТОВКИ БАЗАЛЬТОВЫХ ПОРОД ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ИЗОТОПНЫХ ОТНОШЕНИЙ Sm И Nd МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Шелюг А.С.[(1)], Васильева Н.Л. [(1)], Солошенко Н.Г.[(2)], Стрелецкая М.В.[(2)]
[(1)] Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
[(2)] Институт геологии и геохимии УрО РАН
620075, г. Екатеринбург, Почтовый пер., д. 7

Оптимизация стадии пробоподготовки в методе Sm-Nd датирования при определении возраста горных пород (базальты) является весьма актуальной задачей, поскольку именно эта стадия вносит до 50 % погрешности в конечный результат. Пробоподготовка к изотопному анализу включает две стадии: вскрытие пробы и хроматографическое выделение фракций элементов, изотопные отношения которых требуется измерить.

Для снижения погрешности и улучшения правильности определений изотопных отношений применяли введения трассера, вещества с заведомо известным, искусственно обогащенным содержанием изотопа одного или двух элементов. Стабильность и правильность измерений изотопных отношений в большой степени определяется установлением термодинамического равновесия между образцом и трассером. В результате эксперимента было установлено, что термодинамическое равновесие устанавливается по истечении трех суток выдержки навески породы с изотопной добавкой в автоклаве в сушильном шкафу. Критерием установления равновесия считали малые значения стандартного отклонения определения изотопных отношений по $^{147}Sm/^{144}Nd$, измеренных методом ТИМС на прибора Triton Plus,

Процедура хроматографического получения фракций Sm и Nd состоит из двух этапов: отделение группы РЗЭ от маточного раствора на колонке и выделение фракций Nd и Sm из группы РЗЭ на другой колонке. Была оптимизирована стадия отделения группы РЗЭ, где вместо ранее используемой колонки 20см×0.8см со смолой AG50W-8X 200-400 меш (BioRad Dowex) была предложена и успешно внедрена колонка размерами 1.2см×0.9см со смолой того же вида, что сократило время элюирования в три раза и снизило значение поправки холостого опыта, напрямую связанной с объемом используемых реактивов.

Для оптимизации стадии выделения фракций Sm и Nd была изучена возможность использования синтезированной смолы с активным агентом HDEHP на носителе Kel-F в качестве аналога промышленной смолы Ln-spec (Eichrom Tec.). Эксперимент показал идентичность сорбционных свойств смол. Синтез смолы занимает значительное время, поэтому принято решение об использовании промышленной смолы.

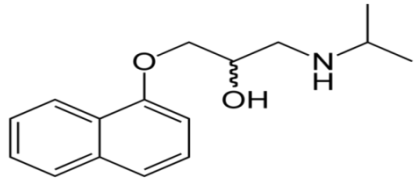
При сопоставлении ранее применяемой и оптимизированной методик пробоподготовки использовали стандартные природные образцы НТВ-1 и BHVO-2 и проводили все процедуры пробоподготовки в соответствии с найденными оптимальными условиями. После пробоподготовки данные изотопные отношения в образцах измеряли на масс-спектрометрах Neptune и Triton Plus (Thermo Scientific). Результаты, полученные при использовании обеих методик пробоподготовки НТВ-1, были сопоставимы между собой, а результаты измерений BHVO-2 входили в область допустимых значений изотопных отношений, указанных в паспорте на данный стандарт.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ АНТИАРИТМИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ С ИОНАМИ НЕКОТОРЫХ БИОМЕТАЛЛОВ

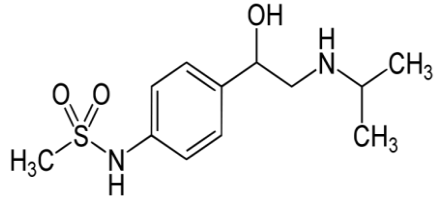
Цветкова И.С., Новикова В.В., Баринова М.Н.
Тверской государственный университет
170000, г. Тверь, Садовый пер., д. 35

Сердечно - сосудистые заболевания — это группа болезней, уносящих огромное количество человеческих жизней по всему миру. Среди антиаритмических препаратов широкое применение получили соталол и анаприлин.

Анаприлин - это гетерофункциональное органическое соединение, содержащее ароматическую систему, связанную через простую эфирную связь с углеводородным радикалом, содержащим гидроксильную группу и вторичную аминогруппу в протонированной форме:



Соталол - гетерофункциональное соединение, содержащее бензольное кольцо с двумя заместителями в пара положении замещенной аминогруппой и углеводородным радикалом, содержащем гидроксогруппу в протонированной форме:



Цель исследования заключается в изучении кислотно-основных свойств анаприлина и соталола, а также ионно-молекулярных равновесий с участием ионов биометаллов. Из биометаллов были выбраны кальций и магний, так как кальций совместно с магнием участвует во многих процессах, происходящих в организме, например, в регулировании тонуса кровеносных сосудов и сокращении мышц, включая сердечную мышцу.

В работе исследованы соталол и анаприлин, выделенные из лекарственной формы, чистота которых была подтверждена методами элементного анализа и термогравиметрическим анализом. По данным

pH-метрического титрования в среде физиологического раствора (ионная сила 0,15 NaCl и t°=37 C°)и с использованием методов математического моделирования (DALSFEK) изучены кислотно - основные свойства анаприлина и соталола. Получены логарифмы констант образования комплексов и выявлены значимые комплексные формы в системах, средние и гидроксо - комплексы.

Если сравнивать комплексообразующие свойства соталола с ионами магния и кальция, то комплекс соталола с ионами магния ниже, чем устойчивость комплексных форм соталола и кальция.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКАНАЛЬНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Хатмуллина Л.Ф. [(1)], *Ковалева Е.Г.* [(1)], *Молочников Л.С.* [(2)]
[(1)] Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
[(2)] Уральский государственный лесотехнический университет
620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, д. 37

Высоко растущий интерес к наноразмерным материалам с их специфическими свойствами ставят наноканальные мембраны на основе анодного оксида алюминия (ААО) в ряд самых популярных наноматериалов для использования производстве и сохранении энергии, электронике и фотонике, в датчиках и биосенсорах, в доставке лекарств и темплатном синтезе. Подобные высокоорганизованные (но недорогие!) наноканальные мембраны могут служить также в разделении молекул, адсорбционных процессах и в качестве подходящих носителей для каталитически-активных органических и биоорганических групп и ферментов. В этом случае локальная кислотность среды в каналах мембран (pH^{loc}) и электрический потенциал их поверхности (SEP) будут являться важными инструментами (параметрами) оптимизации гибридных систем в вышеупомянутых физико-химических процессах.

Данная работа посвящена исследованиям кислотности внутри ААО (pH^{loc}) и оценке заряженности поверхности с диаметром каналов от 26 до 200 нм [1]. Исследования проводилось методом спинового pH зонда с использованием pH-чувствительных нитроксильных радикалов (НР) имидазолинового типа с различным диапазоном чувствительности и разного размера, синтезированных в институте органической химии СО РАН. В качестве pH-чувствительных параметров были использованы : изотропная константа СТВ (*a*, Гс), отражающая соотношение протонированной (RH) и депротонированной (R) форм НР в жидкой фазе систе-

мы и доли НР в R (RH) форме во внутриканальном растворе, определенные в результате моделирования экспериментальных спектров ЭПР НР теоретическими по программе Фрида [2]. Спектры ЭПР НР в нанопорах мембран представляют собой триплет уширенных линий с временем корреляции $\tau_c = 5\times10^{-10}$ с.

Сопоставление кривых титрования НР R3 в растворе (градуировочных кривых) и внутри каналов мембран при различных ионных силах раствора(μ) показало, что с ростом μ кривые сближаются. Возможно, это связано с неодинаковой μ во внешнем растворе и внутри каналов – с уменьшением μ внутри каналов по сравнению с омывающим мембрану раствором. Кривые титрования НР в мембранах лежат правее их кривых титрования в растворе, что указывает на меньшее значение pH^{loc}. по сравнению со значением pH внешнего раствора и на отрицательную заряженность поверхности ААО мембран, которая характерна для α-фазы Al_2O_3 [3]. Найдено, что pH^{loc}. находится в линейной зависимости от pH внешнего раствора и не зависит от природы использованного в качестве зонда НР. Обнаружено, что кривые титрования НР в порах исследуемых мембран практически совпадают. Данный факт указывает на то, что значение pH^{loc}. одинаково для всех образцов мембран и отличается от значения pH внешнего раствора. Результаты исследований позволяют утверждать, что мембраны с размером пор более 26 нм проявляют одинаковые кислотные свойства внутри пор, отличающиеся от свойств водных растворов.

1. Alaouie A.M., Smirnov A.I. // Langmuir. 2006. V. 22. P. 5563–5565.

2. Budil D.E., Sanghyuk L., Saxena S. et al. // J. Magn. Res. A. 1996. V. 120. P. 155.

3. Молочников Л.С., Ковалева Е.Г., Головкина Е.Л. и др. Коллоид. журн. 2007. № 6. С. 821–828.

СИНТЕЗ НОВЫХ S,N-ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ НА ПОРИСТОЙ СИЛИКАГЕЛЕВОЙ МАТРИЦЕ

Чернявская Е.А.[(1)], Холмогорова А.С.[(1)], Пестов А.В.[(2)], 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

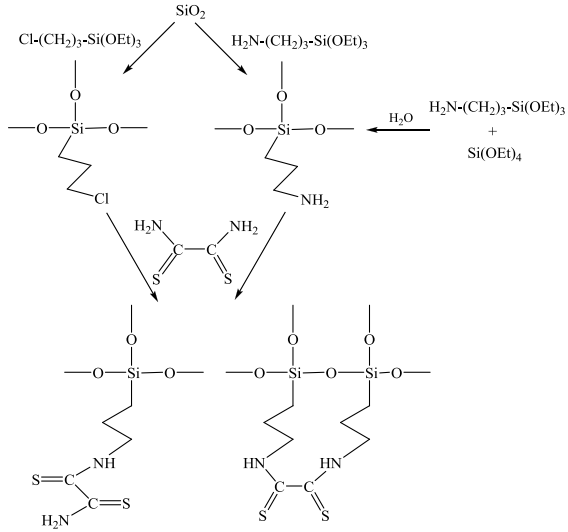
Создание новых сорбентов для ионов тяжелых и благородных металлов является важной задачей аналитической химии. При этом кроме состава важно иметь представление о физико-химических характеристиках сорбентов: площадь поверхности, характер и тип пористой структуры.

Данная работа посвящена разработке новых мезопористых сорбентов на основе силикагелей, модифицированных различными путями.

Синтез сорбентов осуществляли следующим образом:

1) модификация мезопористого силикагеля 3-хлорпропилтриэтоксисиланом либо 3-аминопропилтриэтоксисиланом с последующей функционализацией дитиооксамидом;

2) совместный гидролиз 3-аминопропилтриэтоксисилана с тетраэтоксисиланом с получением мезопористого 3-аминопропилполисилоксана, дальнейшая его функционализация дитиооксамидом.



Состав и строение сорбентов характеризовали данными элементного анализа, ИК- и ЯМР спектроскопии. Установлено влияние условий синтеза (растворитель, температура, продолжительность синтеза) на степень замещения и структуру получаемых гибридных органо-неорганических материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Свердловской области и РФФИ (грант № 13-03-96086 р_урал_а).

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ СЕНСОР С «ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ»

Васильева Д.В.
Тверской государственный университет
170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33

Степень окисленности полианилина (ПАНи) определяется соотношением эмеральдина и лейкоэмеральдина. Известно, что лейкоэмеральдин бесцветный либо слабо окрашенный, эмеральдин имеет окраску от зеленого до синего. Если пленка ПАНи находится на электропроводной подложке, то измерив потенциал этого электрода относительно электрода сравнения в среде соляной кислоты можно определить степень окисленности. Это позволит изготовить потенциометрический окислительно-восстановительный сенсор. Поскольку неясно, какой из электропроводных полимеров, аналогов ПАНи, наиболее подходит для создания данного сенсора, мы решили изготовить сенсоры на основе полианилина, политолуидина, поли-N-фенилглицина.

Электропроводные полимеры, аналоги полианилина, практически не растворимы в обычных органических растворителях, поэтому для осаждения пленок на электропроводную подложку (платина) мы использовали метод циклической вольтамперометрии (ЦВА).

В процессе синтеза наблюдался постепенный рост катодных и анодных пиков, что свидетельствовало о увеличении толщины пленки электропроводного полимера на поверхности подложки. Процесс останавливали после 10 циклов сканирования потенциала.

Изготовленные таким образом электроды были использованы как ОВ сенсоры. Для изменения степени окисленности ОВ сенсора они погружались в растворы окислителей и восстановителей с известным значением окислительно-восстановительного потенциала. ОВ потенциал контролировали при помощи платинового электрода, покрытого платиновой чернью. Все электроды обратимо изменяли степень окисленности, что сказывалось на их потенциале. Все использованные электропровод-

ные полимеры могут использоваться в качестве ОВ сенсоров, т. к. имеют практически одинаковый отклик на ОВ потенциал раствора.

Поскольку электропроводные полимеры теряют свои электропроводящие свойства при pH > 4, все исследования мы проводили при pH = 2. После выдержки электродов в среде с заданным значением потенциала в специальных буферных растворах, мы их помещали в 0,01 М раствор HCl и измеряли их потенциал. В области Е 0,2 – 0,8 В наблюдалась линейная зависимость потенциала отклика полученного электрода от величины ОВ потенциала раствора, в котором они предварительно выдерживались. Это можно объяснить тем, что именно в этой области существует две формы электропроводных полимеров: эмеральдин и лейкоэмеральдин, соотношение которых и определяет потенциал экспериментальных электродов. Существенное нарушение линейности при потенциале менее 0,2В обусловлено потерей электропроводности полимера, а при потенциале более 0,8В, вероятно, обусловлено деструкцией полимеров с образованием пернигро-форм.

Интересно отметить, что значение потенциала экспериментальных электродов, которые они приобрели, находясь в буферном растворе, они «запоминали» и сохраняли в течение длительного времени. Таким образом, становится возможным использование данного типа электродов после процесса контакта ОВ сенсора с анализируемым объектом. На наш взгляд это актуально для определенных исследований в полевых условиях, в этом случае имея набор сенсоров и помещая их в измерительную среду, мы тем самым «запишем» значение ОВ потенциала, которое можно будет измерить («считать») в химической лаборатории.

ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА МЕЗОПОРИСТЫХ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ ПО ДАННЫМ СПИНОВЫХ pH ЗОНДОВ И МЕТОК

Степанова Д.П. [(1)], *Ковалева Е.Г.* [(1)], *Молочников Л.С.*[(2)]
[(1)] Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
[(2)] Уральский государственный лесотехнический университет
620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, д. 37

В настоящее время наноразмерные оксидные материалы получили большое распространение в различных областях химии, благодаря своим уникальным, по сравнению с обычными субстратами, свойствам.

Например, наноструктурированные оксиды металлов, модифицированые органическими и неорганическими функциональными группа-

ми, имеют ряд каталитических и адсорбционных свойств, широко используемых в технологических целях. Обычно такие гибридные материалы получают из мезопористых оксидов металлов. Такие материалы обладают высокой пористостью и развитой поверхностью, т.е. такими свойствами, которые способствуют увеличению их каталитической активности и улучшению сорбционных свойств, которые напрямую могут коррелировать с их электроповерхностными свойствами.

Целью исследования было определение локальной кислотности среды (pH^{loc}) и оценка заряженности поверхности наноструктурированных и мезопористых оксидов алюминия, находящихся в α и γ - фазах, немодифицированных и модифицированных ионами F^- и SO_4^{2-}.

Образцы наноструктурированых Al_2O_3 со средним диаметром частиц 21 [1] и 30 нм, и удельной площадью поверхности ($S_{уд.}$) 77 [1] и 80 $м^2/г$ получены в лабораториях института электрофизики УрО РАН проф. А.П. Сафроновым и Осиповым В.В., соответственно. α и γ - Al_2O_3, а также продукты модификации последнего кислотами H_2SO_4 и HF, были предоставлены проф. Володиным А.М. из института катализа СО РАН. В качестве спиновых зондов и меток в работе использованы нитроксильные радикалы имидазолинового типа, проявляющие чувствительность к pH среды в диапазоне pH от 2.5 до 7, синтезированные в Институте органической химии СО РАН. В качестве pH-чувствительных параметров были использованы : изотропная константа СТВ (*a*, Гс) и доли НР в R (RH) форме во внутрипоровом растворе, определенные в результате моделирования экспериментальных спектров ЭПР НР теоретическими по программе Фрида [2].

Обнаружено, что значения pH^{loc} в приповерхностных растворах и внутри пор исследуемых образцов отличаются от pH внешних растворов на 0.5 - 3.2 единицы. При этом кривые титрования НР в наноструктурированном и мезопористом лежат левее их кривых титрования в растворе, что указывает на большее значение pH^{loc} по сравнению со значением pH внешнего раствора и на положительную заряженность поверхности ААО мембран. Найдено, что кривые титрования НР, сорбированного на поверхности нано- Al_2O_3, лежат значительно левее тех же кривых в порах мезопористого γ - Al_2O_3, что говорит о большем положительном заряде поверхности нанооксида по сравнению с его мезопористым аналогом. Из сдвига кривых титрования НР в водном растворе и ковалентно-связанного с поверхностью наноструктурированного γ - Al_2O_3 был вычислен электрический потенциал поверхности в месте локализации НР. В порах образцов мезопористого γ - Al_2O_3, модифицированного ионами F^- и SO_4^{2-}, были зарегистрированы меньшие pH^{loc} по

сравнению с pH внешнего раствора вследствие превалирования кислотных центров в структуре материалов.

1. Сафронов А.П., Калинина Е.Г., Смирнова Т.А. и др. // Журн. физ. хим. 2010. Т. 84, № 12. С. 2319–2324.

2. Budil D.E., Sanghyuk L., Saxena S. et al. // J. Magn. Res. A. 1996. V. 120. P. 155.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА НА ТЕКСТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИОКСИДА ТИТАНА

Корюкова В.А.[(1)], *Собина Е.П.*[(2)]

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

[(2)] Уральский научно-исследовательский институт метрологии
620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д. 4

В рамках создания стандартного образца сорбционных свойств диоксида титана, а также подтверждения измерительных возможностей эталонной установки низкотмпературной сорбции азота ASAP 2020 был проведен синтез стандартного образца сорбционных свойств диоксида титана методом темплатного синтеза с использованием в качестве прекурсоров анионных ПАВ: цетилтриметиламмония бромида и додецил сульфата натрия. Целью синтеза является создание стандартного образца с узким распределением пор по размерам и воспроизводимой величиной удельной поверхности, значение которой лежит в пределах от 100 до 150 $м^2/г$. В процессе синтеза образцов исследовалось влияние на сорбционные характеристики таких параметров как количество растворителя, ультразвуковая обработка, температура отжига и время отжига образцов.

Исследована зависимость удельной поверхности от температуры и времени отжига. Показано, что величина удельной поверхности существенно зависит от температуры и продолжительности процесса гидролиза при синтезе образца. Результаты исследования образцов на эталонной установке низкотемпературной сорбции азота ASAP 2020 показали, что величина удельной поверхности уменьшается с ростом температуры и времени отжига. Значения удельной поверхности образцов лежат в широком диапазоне от 0,7 $м^2/г$ (непористые образцы) до 100 $м^2/г$ (мезопористые образцы). Температура и время отжига, необходимые для синтеза мезопористого образца с развитой удельной поверхностью составляют 700 ^oC и 5 часов соответственно.

Данные рентгенофазового анализа показали, что состав образцов низкотемпературной обработки соответствует фазе анатаз; высокотемпературной обработки – фазе рутила. Данные электронной микроскопии показали, что образцы имеют сферическую морфологию с размерами частиц порядка 0,5 мкм, что коррелирует с данными газоадсорбционного метода анализа.

К настоящему времени на эталонной установке освоена и отработана методика измерений сорбционных характеристик диоксида титана. Планируется продолжить работы по созданию СО диоксида титана с различными значениями удельной поверхности и пористости, а также исследование его однородности и стабильности.

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ КОМПОНЕНТОВ СТОЧНОЙ ВОДЫ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ (II), МАРГАНЦА (II) И АЛЮМИНИЯ (III)

Чикирева А.В., Чернова С.П.
Удмуртский государственный университет
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д. 1

Сточные воды представляют собой сложные гетерогенные смеси, содержащие множество неорганических и органических компонентов, а также большое количество поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые на данный момент являются одними из основных источников загрязнения водоемов.

Целью данной работы является установление влияния некоторых компонентов сточной воды на определение меди (II), марганца (II) и алюминия (III); создание образцов для контроля, их метрологическая аттестация.

Данные ионы присутствуют в сточных водах гальванических и многих металлургических процессов, встречаются в самых разнообразных сточных водах тяжелой и легкой промышленности. Источником меди в воде является коррозия медных или содержащих медь металлических частей, соприкасающихся с водами. Значительные количества марганца поступают в процессе отмирания и разложения гидробионтов, в особенности сине-зеленых диатомовых водорослей. Соли алюминия широко используются в качестве коагулянтов в процессах водоподготовки для коммунальных нужд. Их присутствие в воде с концентрациями выше предельно допустимых может отрицательно влиять на организм человека.

В процессе выполнения работы апробированы методики измерений массовой концентрации меди (II), марганца (II) и алюминия (III) и построены градуировочные графики зависимости оптической плотности от концентрации данных ионов [1-3]. Методики измерений апробированы на модельных растворах.

Исследовано влияние хлорид-, сульфат-, фосфат-, нитрат- ионов, а также анионоактивных ПАВ (линейная алкилбензосульфокислота марки А и лаурилсульфат натрия). Установлено, что из изученных компонентов существенное влияние на результаты определения оказывают хлорид-ионы и анионоактивные ПАВ.

На основании экспериментальных данных создан образец для контроля, содержащий ионы меди (II), марганца (II), алюминия (III), хлорид-, и сульфат-анионы, а также разработаны смеси указанных ионов и анионоактивных ПАВ. Рассчитаны аттестованное значение и расширенная неопределенность показателей качества разработанного образца. Оценены его однородность и стабильность.

1. ГОСТ 4388-72. Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации меди. М. : Изд-во стандартов, 2003. С. 417–425.

2. ПНД Ф 14.1:2.61-96. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации марганца в природных и сточных водах фотометрическим методом с применением персульфата аммония. М. : Мин-во охраны окружающей среды и природ. ресурсов РФ, 2004. 16 с.

3. ПНД Ф 14.1:2:4.166-2000. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации алюминия в пробах природных, очищенных сточных и питьевых вод фотометрическим методом с алюминоном. М. : Гос. комитет РФ по охране окружающей среды, 2004. 15 с.

ВЫСОКОТОЧНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЛЬФРАМА В ФЕРРОВОЛЬФРАМЕ МЕТОДАМИ ИСП-АЭС И РФА

Бунаков А.В.[(1)]*, Пупышев А.А.*[(1)]*, Майорова А.В.*[(2)]*, Печищева Н.В.*[(2)]
[(1)] Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
[(2)] Институт металлургии УрО РАН
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101

В настоящее время определение содержания вольфрама в ферровольфраме в РФ регламентируется ГОСТ 14638.1-81 с использованием

гравиметрических методик, обладающих значительной продолжительностью и трудоемкостью. Альтернативой этим методикам может служить атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (**ИСП-АЭС**) и рентгено-флуоресцентный анализ (**РФА**).

Для повышения точности определений методом ИСП-АЭС применяли внутренний стандарт (**IS**). Подбор оптимального внутреннего стандарта проводили теоретически с использованием метода термодинамического моделирования, применяя программу расчета многокомпонентного высокотемпературного равновесия «Астра», согласно [1]. В качестве IS были выбраны два элемента - скандий и гадолиний. Об эффективности действия IS судили по тому, насколько уменьшился наклон теоретических зависимостей относительных интенсивностей спектральных линий $I_W/I_{IS} = f(T, V_{Ar}, V_{р\text{-}ра})$ по сравнению с $I_W = f(T, V_{Ar}, V_{р\text{-}ра})$ (без IS). Применение скандия в качестве внутреннего стандарта оказалось более предпочтительным, чем гадолиния. Экспериментальная проверка подтвердила эффективность использования IS. Разброс результатов анализа, характеризуемый величиной относительного стандартного отклонения (ОСО), в среднем в 5 раз меньше с применением IS.

Пробоподготовка для РФА включала следующие стадии: измельчение исходного образца в вибромельнице в циркониевой ступке, добавление связующего (воска), гомогенизация, прессование Количественное определение вольфрама в ферровольфраме проводили с помощью рентгено-флуоресцентного спектрометра с волновой дисперсией S4 Explorer фирмы Bruker. Для выбора оптимальных условий возбуждения и регистрации спектров проводили многофакторное планирование. Операционные параметры съемки W: линия $L\alpha_1$, напряжение на трубке 40 кВ, ток на трубке 25 мА, кристалл-анализатор LiF200, сцинтилляционный детектор. Для учета матричных влияний использовали альфа-коррекцию, что позволило получить минимальное стандартное отклонение результата анализа. Для построения градуировочного графика использовали стандартные образцы ферровольфрама. Полученный график охватывает диапазон W от 70.7 до 83 % мас. Стандартное отклонение определения концентраций W составило 0,13 % мас.

В результате выполнения данной работы достигнута принципиальная возможность высокоточного определения вольфрама в ферровольфраме экспрессными и точными аналитическими методами ИСП-АЭС и РФА.

1. Пупышев А.А. Данилова Д.А. Термодинамическое моделирование для атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной

плазмой : Учеб. пособие. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2005. 75 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН. №12-Р 3-1004.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИЙ ГЕНЕРИРОВАНИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Газизуллина Е.Р., Герасимова Е.Л., Иванова А.В.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Химические реакции с участием свободных радикалов, протекающие в живых организмах, являются одними из основных процессов, обеспечивающих нормальную жизнедеятельность. Поэтому создание простых и информативных методов их исследования является весьма актуальной задачей. Особое внимание уделяют изучению радикальных реакций, использующихся для исследования антиоксидантных свойств различных объектов. Существующие методы исследования кинетики радикальных реакций либо сложны, либо имеют ряд ограничений по использованию. В частности, несовпадение экспериментальных условий, в которых проводится определение кинетических параметров радикальной реакции, и условий исследования антирадикальных свойств, в которых используются полученные кинетические данные. Решение данной проблемы возможно при использовании предлагаемого потенциометрического метода.

Одной из наиболее распространенных моделей радикальной реакции является реакция термического распада азоинициатора 2,2′-азобис(2-метилпропионамидин) дигидрохлорида (ААРН) с образованием пероксильных радикалов. Кинетические параметры данной реакции определяли потенциометрическим методом с использованием в качестве реагента восстановленной формы металла в составе комплексного соединения - соединения Fe(II) с различными лигандами (CN-, SCN-, EDTA). Результатом взаимодействия пероксильных радикалов с реагентом является образование окисленной формы реагента и возникновение обратимой электрохимической системы, потенциал которой подчиняется уравнению Нернста. При этом наблюдается увеличение потенциала в зависимости от времени взаимодействия реагента с генерируемыми радикалами. Зависимость концентрации реагента от времени имеет линейный вид. Скорость уменьшения концентрации исходного реагента (ско-

рость увеличения концентрации окисленной формы реагента) принимается равной скорости генерирования пероксильных радикалов.

Таким образом, были определены скорость генерирования и константа генерирования пероксильных радикалов. Также получены зависимости кинетических параметров от температуры и концентрации инициатора. Полученные данные коррелируют с литературными данными и данными, полученными ранее с использованием медиаторной системы [1]. Предложенный метод достаточно прост в применении, а использование одной формы реагента существенно расширяет круг используемых соединений и исследуемых радикальных реакций, в том числе в различных растворителях.

1. Brainina Kh., Gerasimova E., Kasaikina O. et al. Antioxidant Activity Evaluation Assay Based on Peroxide Radicals Generation and Potentiometric Measurement // Analytical Letters. 2011. V. 44, № 8. P. 1405–1415.

АНАЛИЗ КРЕМНЕЗЁМИСТЫХ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ АЭС ИСП С МИКРОВОЛНОВОЙ ПОДГОТОВКОЙ ПРОБЫ

Якубенко Е.В., Золотухина О.В., Ермолаева Т.Н.
Липецкий государственный технический университет
398600, г. Липецк, ул. Московская, д. 30

Кремнезёмистые огнеупорные материалы применяются в промышленности для теплоизоляции сталеразливочных и промежуточных ковшей, мартеновских печей и содержат такие важнейшие компоненты как SiO_2 (до 97 % масс.), Al_2O_3 (до 5 % масс.). Для входного контроля качества огнеупорной продукции ГОСТ 2642.3 и ГОСТ 2642.4 рекомендованы гравиметрические и комплексонометрические методы определения SiO_2 и Al_2O_3, лимитирующей стадией которых является переведение пробы в раствор. Внедрение в аналитическую практику для анализа кремнеземных огнеупоров экспрессного метода АЭС ИСП требует существенной модернизации стадии пробоподготовки.

Значительно ускорить процедуру переведения пробы в раствор, уменьшить потери летучих компонентов и снизить расход реактивов позволяет микроволновое разложение пробы в автоклаве. Изучено влияние температуры, скорости микроволнового нагрева, продолжительности выдержки при максимальной температуре, объёма, природы и соотношения кислот в смеси на полноту переведения в раствор кремнезёмистых огнеупоров. В работе использовали микроволновую систему

«SpeedWave four» фирмы «Berghoff» (Германия) с автоклавами DAK 100/4. Навески проб огнеупора марки «Siltis NS» и ГСО К1в массой 0,1 г растворяли в автоклаве под действием микроволнового излучения в 10 мл смеси кислот HF:HCl:HNO_3:H_3PO_4 (5:3:1:1) с добавлением 2 г H_3BO_3. Во избежание вскрытия автоклавов и потери кремния в виде летучего SiF_4 предложен ступенчатый микроволновый нагрев до 230°С со средней скоростью подъёма температуры 8,6 °С/мин и выдержкой при заданной температуре в течение 15 мин. Показано, что для предотвращения образования нерастворимого AlF_3 и эффективного связывания избытка HF в H[BF_4] смесь кислот должна содержать H_3BO_3 и HCl. Предложенный прием позволяет сократить продолжительность пробоподготовки с 8 ч (по ГОСТ 2642.3) до 1 ч.

Для определения SiO_2 и Al_2O_3 в кремнезёмистых огнеупорных материалах использовали атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6500 Duo фирмы Thermo Scientific (США). Обоснованы степень разбавления образца, обеспечивающая оптимальную чувствительность определения компонентов (1:25000), рабочие длины волн (Al I 396,153; Si I 251,611) и линия внутреннего стандарта (Y I 362,094), свободная от спектральных наложений. Градуировочные графики получали с применением растворов аттестованных смесей в координатах «относительная интенсивность – концентрация определяемого компонента» в диапазонах 50 – 100 % и 0,5 – 5 % для SiO_2 и Al_2O_3, соответственно. Правильность разработанной методики проверена с применением растворов ГСО, содержащих анализируемые компоненты на уровне производственной пробы кремнезёмистого материала и путем сопоставления результатов с данными, полученными по ГОСТированным методикам. Статистический анализ средних значений с использованием модифицированного теста Стьюдента показал отсутствие систематической погрешности и подтвердил правильность разработанной методики.

Разработанная методика АЭС ИСП анализа кремнезёмистых огнеупорных материалов с микроволновой пробоподготовкой характеризуется высокой прецизионностью, экономичностью, безопасностью и может быть рекомендована для лабораторий металлургических предприятий.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ МЕР ТОЛЩИНЫ ПОКРЫТИЯ Ni-P ДЛЯ ГРАДУИРОВКИ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА С ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ GDS 850 A

Чичерская А.Л., Пупышев А.А.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

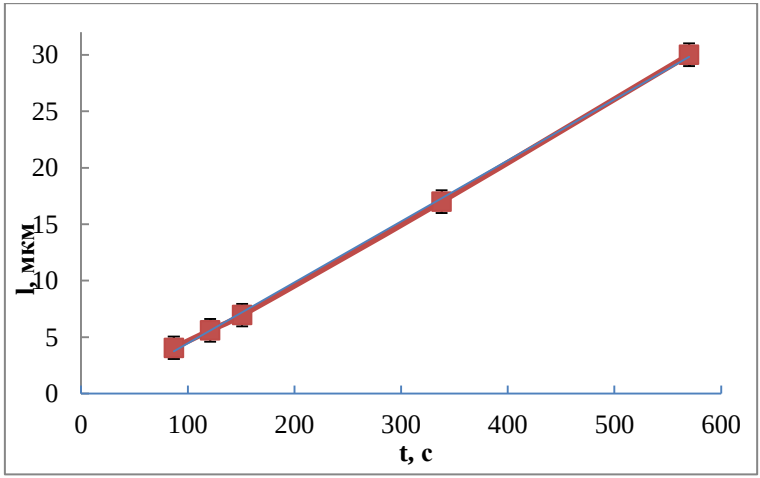
Для послойного определения химического состава металлических покрытий и их толщины наиболее хорошо подходит метод атомно-эмиссионной спектрометрии с тлеющим разрядом постоянного тока. Но это требует предварительного получения градуировочной зависимости толщины покрытия от времени его распыления с использованием образцов сравнения или стандартных образцов с известными значениями толщины и скорости катодного распыления.

В нашей стране не выпускаются градуировочные образцы для подобных анализов. В каталогах зарубежных фирм, производящих образцы сравнения для послойного анализа с тлеющим разрядом, отсутствуют аттестованные стандарты для покрытий N-P, необходимые нам. Это требует разработки аттестованных по толщине и химическому составу образцов таких покрытий

В работе описан способ получения мер толщины покрытия Ni-P осаждением сплава на подложки из бронзы марки БрБ2 из ванны никелирования определенного химического состава. В зависимости от времени электролиза толщину покрытия можно изменять от 4 до 30 мкм. Покрытие Ni-P осаждается на такую подложку ровным слоем и является достаточно твердым для изготовления металлографических шлифов.

Для проведения дальнейших исследований каждый образец с покрытием разрезали на 4 части, две из которых использовали для аналитического определения толщины традиционным химическим и рентгено-флуоресцентным методами на толщиномере Fisherscope X-Ray XDAL, третью – для определения толщины металлографическим методом помощью микроскопа Neophot 2, четвертую – для измерений на атомно-эмиссионном спектрометре с тлеющим разрядом GDS 850 A.

С использованием измеренных разными способами толщин покрытий Ni-P получена зависимость толщины распыленного слоя l от времени распыления t в тлеющем разряде. Данную градуировочную зависимость можно использовать для измерения толщины реальных покрытий Ni-P и перевода шкалы времени распыления в толщину слоя при количественном послойном элементном анализе.



В результате проведенных экспериментов получено 5 образцов покрытия Ni-P с известным значением толщины от 4.0 до 30.0 мкм. На комплект мер толщины получено свидетельство об аттестации.

РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИММУНОСЕНСОРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРООРГАНИЗМОВ *E. coli* НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА В АПРОТОННЫХ СРЕДАХ

Свалова Т.С., Глазырина Ю.А., Козицина А.Н.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В современном мире одной из наиболее остро стоящих проблем является бактериальное загрязнение воды и пищевых продуктов, вследствие чего наблюдается непрерывный рост числа инфекционных заболеваний среди населения. В связи с этим возникает острая необходимость контроля качества воды и пищевых продуктов, а также дифференциальной диагностики инфекционных заболеваний населения на ранних стадиях.

Создание нового класса бесферментных электрохимических методов иммуноанализа и сенсоров на основе наноматериалов позволяет значительно ускорить процедуру определения патогенов и уменьшить стоимость анализа. В частности, известен метод электрохимического иммуноанализа, где в качестве метки были использованы наночастицы магнетита, электрохимический отклик от которых получали путем кис-

лотной обработки иммунокомплекса с последующим определением ионов железа в пробе. Существенным недостатком предложенного метода является длительная, многостадийная, материало- и трудозатратная пробоподготовка. Получение прямого аналитического сигнала непосредственно от наночастиц магнетита в апротонном органическом растворе позволит значительно упростить и ускорить процедуру иммуноанализ.

Целью настоящей работы является выбор оптимальных условий проведения иммуноанализа и получение аналитического сигнала «Fe_3O_4 – *E. coli* – антитело (Ig)» на поверхности планарного платинового электрода и получение прямого аналитического сигнала.

Наночастицы Fe_3O_4 синтезированы методом соосаждения. Размеры наночастиц определены методом электронной микроскопии. В 10 нм материале обнаружено 8,9 % наночастиц размером 50 нм и выше. Структура полученных наночастиц подтверждена методом электронной дифракции. Магнитная восприимчивость наночастиц определена методом Фарадея.

В качестве аналитического сигнала использовано количество электричества, затраченное на окисление наночастиц магнетита, предварительно восстановленных при потенциале -2.5 В в апротонном органическом растворе (0.1 M $LiClO_4$ в ацетонитриле). Исследовано влияние времени и температуры инкубации, кислотности среды, продолжительности магнитной сепарации на процессы формирования отклика от меченного иммунокомплекса на поверхности планарного платинового электрода. В результате проведенных исследований выбраны оптимальные условия формирования иммунокомплекса и получения аналитического сигнала от метки, включенной в иммунокомплекс на поверхности планарного платинового электрода. Поучена линейная зависимость аналитического сигнала от концентрации микроорганизмов в стандартных растворах:

$$Q\ (Кл) = 2 \cdot 10^{-4} LgC\ (КОЕ/мл) + 2 \cdot 10^{-4}.$$

Работа выполнена при поддержке:

• РФФИ в рамках реализации проекта 13-03-96051- р_урал_а.

• Программы поддержки ведущих университетов Российской Федерации в целях повышения их конкурентоспособности № 211 Правительства Российской Федерации № 02.A03.21.0006.

• Со стороны Минобрнауки РФ в рамках выполнения госзадания УрФУ № 2014/236, Н.687.42Б.037/14

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МУРАВЬИНОЙ И УКСУСНОЙ КИСЛОТ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ПЬЕЗОКВАРЦЕВОГО МИКРОВЗВЕШИВАНИЯ

Скогорева А.В., Рясенский С.С.
Тверской государственный университет
170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33

В настоящей работе осуществлен анализ паров методом пьезокварцевого взвешивания. Экспериментальная установка собрана в лабораторных условиях и не требует специальных дорогостоящих деталей. Выбор сорбентов осуществляли, руководствуясь экспериментальными данными, полученными при оценке их сорбционного сродства к изучаемым веществам. Для проведения анализа использовали подвижную фазу полиэтиленгликоль-себацинат.

Пленки на поверхности пьезокварцевого резонатора (ПКР) формировали нанесением 3 мкл объема раствора сорбента и равномерно наносили его на электрод ПКР, ожидая испарения капли. Затем сенсор помещали в ячейку детектирования и по стабильности частоты определяли его готовность к измерениям. Объем газовой пробы вводили в ячейку детектирования после установления стабильной частоты пьезосенсора.

Действие пьезосенсора заключается в преобразовании аналитического сигнала, возникающего в результате взаимодействия паров кислот, содержащихся в анализируемой пробе воздуха, с поверхностью пленки на электродах ПКР в физический сигнал. Частоту колебаний ПКР, меняющуюся в результате сорбции кислот пленкой, считывали частотомером в интервале от 1 до 40 с от момента ввода пробы до установления равновесия в системе. При введении в систему паров уксусной кислоты концентрацией 64,53 мг/м^3 и объемом 5 см^3 на приборе было зафиксировано изменение частоты в 13 Гц. При увеличении концентрации паров уксусной кислоты в 2 раза и вводе пробы объемом 10 см^3 на приборе было зафиксировано изменение частоты в 20 Гц. При введении в систему паров муравьиной кислоты концентрацией 140,8 мг/м^3 и объемом 5 см^3 на приборе было зафиксировано изменение частоты в 6 Гц. При увеличении концентрации паров муравьиной кислоты в 2 раза и вводе пробы объемом 10 см^3 на приборе было зафиксировано изменение частоты в 13 Гц. Остальные изменения были зафиксированы и отображены на графиках.

ВЛИЯНИЕ ОПЕРАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ ЛАЗЕРНОЙ УСТАНОВКИ НА ТОЧНОСТЬ ИЗМЕРЕНИЯ ИЗОТОПНЫХ ОТНОШЕНИЙ Pb/U И Pb/Pb В ЦИРКОНЕ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ С ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ

Зайцева М.В., Пупышев А.А.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

При изотопной датировке геологического возраста пород и минералов решающее значение имеет точность измерения изотопных отношений, которая, в случае использования лазерной абляции проб, очень сильно зависит от операционных параметров лазерной установки. С использованием природного циркона Mud Tank [1] изучено влияние энергии лазерного пучка (% от максимальной мощности), частоты повторений лазерных импульсов (Гц) и диаметра кратера абляции (мкм) на точность измерения изотопных отношений Pb/U и Pb/Pb (многоколлекторный масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой Neptune Plus фирмы Thermo Scientific, приставка лазерной абляции NWR 213 фирмы ESI).

Экспериментально установлено, что:

- снижение энергии лазерного пучка до 70-80 % от максимальной уменьшает вклад эффекта фракционирования в результаты измерения изотопных отношений за счет увеличения соотношения диаметр/глубина кратера;
- в большинстве случаев уменьшение частоты повторений импульсов при их фиксированной энергии ослабляет вклад эффекта фракционирования в результаты измерения изотопных отношений;
- величина эффекта фракционирования и значение измеренных изотопных отношений подвержены временному дрейфу, что требует использования внутренних или внешних стандартов для компенсирования данных явлений;
- относительная погрешность измерения изотопных отношений обычно увеличивается при снижении энергии лазерного пучка;
- при увеличении диаметра кратера относительная погрешность измерения изотопных отношений уменьшается.

В результате проведенных исследований получены данные по эффекту фракционирования, значениям относительной погрешности измерений изотопных отношений $^{207}Pb/^{235}U$, $^{206}Pb/^{238}U$, $^{207}Pb/^{206}Pb$ и $^{208}Pb/^{206}Pb$ в цирконах при частоте повторения лазерных импульсов 20 Гц, разной энергии лазерных импульсов и различных диаметрах лазер-

ного луча (20, 25, 40, 50 и 80 мкм). Даны рекомендации по выбору операционных параметров лазерной абляции для получения минимальной погрешности измерения изотопных отношений в цирконах.

1. Chew D. M., Sylvester P. J., Tubrett M. N. U–Pb and Th–Pb dating of apatite by LA-ICPMS // Chem. Geology. 2011. V. 280. P. 200–216.

U–Pb ДАТИРОВАНИЕ ВОЗРАСТА ПРИРОДНЫХ ЦИРКОНОВ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ С ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ

Зайцева М.В., Пупышев А.А.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Для датирования геологического возраста природных цирконов с использованием циркона Mud Tank [1], циркона GJ [2] и стандартного стекла NIST SRM 612 [3], для которых известны изотопные отношения свинца и урана, разработана методика анализа, включающая в себя измерение значений изотопных отношений $^{207}Pb/^{235}U$, $^{206}Pb/^{238}U$ и $^{207}Pb/^{206}Pb$ методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией, расчет возраста цирконов по конкордии. Алгоритм реализации методики включает в себя измерение указанных изотопных отношений с использованием оптимизированных операционных параметров лазерной установки и введение следующих видов коррекции в измеренные значения изотопных отношений: учет сигнала контрольного опыта, учет вклада сигнала изотопа ^{204}Hg в сигнал изотопа ^{204}Pb, учет вклада нерадиогенного свинца, учет влияния дискриминации ионов изотопов по массе, учет вклада эффекта фракционирования, определение грубых выбросов.

Результаты датирования цирконов при различных операционных параметрах и применением разных стандартных образцов показали, что:

- для повышения точности измерения изотопных отношений необходимо использовать способ измерения «взятие в вилку»;

- для компенсирования эффекта фракционирования и дискриминации ионов изотопов по массе необходимо использовать в качестве стандартного образца циркон с известным значением изотопных отношений Pb/U и Pb/Pb в нем;

- при использовании в качестве внешнего стандарта NIST SRM 612 при высоких и низких энергиях лазерного излучения происходит частичная компенсация эффекта фракционирования;

- с уменьшением диаметра кратера эффект фракционирования не компенсируется при использовании в качестве внешнего стандарта NIST SRM 612, поэтому для получения результатов, согласующихся с базой данных GeoReM, необходимо использовать режим автофокусировки луча по глубине во время абляции и проводить предабляцию.

В результате исследований даны рекомендации по использованию различных стандартов изотопных отношений для определения возраста цирконов. Экспериментально определенный возраст циркона Mud Tank (стандарт GJ) по конкордии равен 729.6 ± 6.2 (1%) Ma (по литературным данным 732 ± 5 Ma [1]), возраст циркона GJ (стандарт NIST SRM 612) по конкордии равен 603.5 ± 5.0 (1%) Ma (609 Ma [2]. Таким образом, разработанный алгоритм измерения изотопных отношений позволяет получать истинные значения возраста циркона по измеренным значениям изотопных отношений $^{Pb}/_{U}$ и $^{Pb}/_{Pb}$ в нем.

1. Chew D.M., Sylvester P.J., Tubrett M.N. U–Pb and Th–Pb dating of apatite by LA-ICPMS // Chem. Geology. 2011. V. 280. P. 200–216.

2. Jackson S.E., Norman J.P., William L.G. et al. The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U–Pb zircon geochronology // Chem. Geology. 2004. V. 211. P. 47–69.

3. База данных GeoReM // Институт Макса Планка, Германия : сайт. URL: http://georem.mpch-mainz.gwdg.de (дата обращения : 9.02.2014).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕАТИНА В МЯСЕ

Соколов В.А.[(1)], *Пиль Л.И.*[(1)], *Пиль Ю.Ю.*[(2)]
[(1)] Кубанский государственный университет
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149
[(2)] Кубанский государственный аграрный университет
350044, г. Краснодар, ул. Калинина, д. 13

Креатин содержится в скелетной мускулатуре позвоночных. Креатин определяли спектрофотометрическим методом. При нагревании креатина в кислой среде отщепляется молекула воды, происходит замыкание цикла и образуется креатинин. Продукт реакции взаимодействия креатинина с пикриновой кислотой окрашен в оранжево-красный цвет. Определено минимальное время развития окраски креатинин-пикратного комплекса. Оптическая плотность достигает максимума после 11 минут и в течение 10 минут аналитический сигнал остается постоянным. Определение проводили при длине волны 510 нм, при этой

длине волны реагент (пикриновая кислота) не поглощает электромагнитное излучение, а поглощение продуктом реакции максимальное. При нагревании креатина (С = 0,014ммоль/л) на кипящей водяной бане в течение 5 часов выход продукта реакции креатинина 89,7%. Для проведения реакции выбрано время 2,5 часа, при этих условиях выход продукта реакции 85,0%. Выход продукта реакции зависит и от концентрации креатина в растворе. Поэтому для определения содержания креатина в мясе был построен градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации креатина. График линеен от $0{,}3 \cdot 10^{-5}$ до $4{,}2 \cdot 10^{-5}$моль/л креатина, уравнение регрессии $A = 0{,}266\,c + 0{,}029$, $R^2 = 0{,}995$. Для увеличения селективности реакцию проводили в щелочной среде, затем для разрушения креатинин-пикратного комплекса создавали кислую среду, при этом продукты реакции пикриновой кислоты с другими веществами не разрушаются. Содержание креатина определяли по разности аналитических сигналов растворов проб в щелочной и кислой средах. В мясе наряду с креатином содержится и креатинин, который необходимо предварительно определить. Правильность предложенной методики проверяли методом введено-найдено. Относительная погрешность определения добавки креатина составила 4,0%. Проведено определение содержания креатина в говядине, свинине, баранине, козлятине, крольчатине, курятине, индюшатине. Наиболее богаты креатином говядина (4,96 ± 0,06) и крольчатина (6,00 ± 0,07) г/кг. Определение содержания креатина можно использовать как показатель подлинности и качества мясосодержащих продуктов.

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПИРИДИЛМЕТИЛИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА

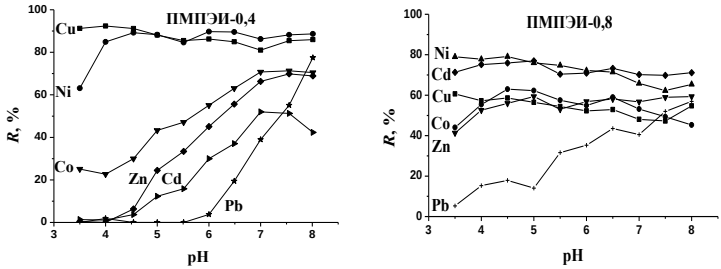
Чанышева Е.В.[(1)], *Лакиза Н.В.*[(1)], *Пестов А.В.*[(2)]
[(1)] Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
[(2)] Институт органического синтеза УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Изучение зависимости сорбционных свойств функционализированных материалов в зависимости от кислотности раствора и времени контакта фаз позволяет выявить оптимальные условия, в которых они наиболее эффективны либо для группового, либо для селективного извлечения ценного компонента.

Объектом исследования настоящей работы является пиридилметилированный полиэтиленимин (ПМПЭИ) со степенями функционали-

зации 0,4 и 0,8. Влияние кислотности раствора и времени контакта фаз на сорбционную способность ПМПЭИ было изучено в статических условиях методом ограниченного объема при совместном присутствии ионов тяжелых металлов в аммиачно-ацетатном растворе.

На рисунке представлены зависимости сорбции ионов тяжелых металлов от кислотности буферного раствора для исследуемых сорбентов.



Зависимости сорбции ионов тяжелых металлов от кислотности аммиачно-ацетатного буферного раствора. $C_{Me}=10^{-4}$ моль/л.

ПМПЭИ–0,4 в интервале pH 3,5–6,5 может быть использован для селективного извлечения ионов меди (II) и никеля (II), для ПМПЭИ–0,8 наблюдается групповое извлечение всех ионов металлов в исследуемом диапазоне кислотности.

Кинетику сорбционного взаимодействия изучали из раствора со значением pH 4,5. Анализ полученных кинетических кривых показал, что сорбция ионов меди (II) достигает максимального значения за 30 мин для обоих сорбентов. Для остальных ионов металлов равновесие достигается за 6 часов, что может быть использовано для увеличения селективности сорбционного извлечения ионов тяжелых металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 14-03-31849 мол_а.

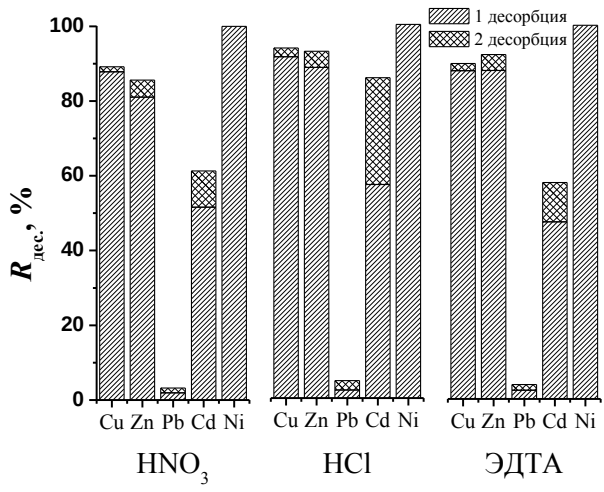
ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ РЕГЕНЕРАЦИИ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИСИЛОКСАНОВ

Меркурьева Е.А., Лакиза Н.В., Неудачина Л.К.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Применение хелатообразующих сорбентов в аналитической химии перспективно как для очистки растворов, так и для избирательного концентрирования и разделения элементов на стадиях анализа, предшествующих собственно определению элементов любыми методами. Для повторного их использования проводят регенерацию. В тех случаях, когда ионы металлов образуют с хелатообразующими группами сорбента очень прочные комплексы, регенерация сорбента затруднена или практически невозможна. Однако в ряде случаев регенерация хелатообразующих сорбентов легко осуществима, и сорбенты могут использоваться многократно.

Целью данной работы является выбор оптимальных реагентов для регенерации функционализированных полисилоксанов, модифицированных амино- (АПС), аминокарбоксиметильными (КМАПС) и иминокарбоксиэтильными (КЭАПС) группами. В качестве регенерационных растворов использовали 0,1 моль/дм^3 растворы азотной и хлороводородной кислот, а также 0,05 моль/дм^3 раствор ЭДТА.

Из рисунка видно, что наилучшим реагентом для регенерации КМАПС металлов является раствор хлороводородной кислоты, как и для остальных исследуемых полисилоксанов.



Зависимость степени десорбции от регенеранта для КМАПС

Малое значение степени десорбции ионов свинца из фазы сорбента, возможно, обусловлено высокой устойчивостью комплексов, образуемых ими с функциональными группами сорбента. Увеличение десорбции этих ионов можно достигнуть увеличением концентрации регенерантов.

Наибольшее значение степени десорбции достигается для КМАПС.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ДЕТЕКТИРОВАНИЕ Hg(II) НА СИЛИКАГЕЛЕ С КОВАЛЕНТНО ИММОБИЛИЗОВАННЫМ ТИОСЕМИКАРБАЗОНОМ 3-ГИДРОКСИБЕНЗАЛЬДЕГИДА

Опенько В.В., Коншина Дж.Н., Коншин В.В.
Кубанский государственный университет
350058, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149

Несмотря на прогресс многих инструментальных методов анализа методические проблемы определения малых количеств элементов попрежнему остаются актуальными. Сложности, связанные с детектированием фоновых содержаний аналитов, а также с удалением матричных компонентов растворов, часто стараются решить за счет разработки но-

вых сорбционно-инструментальных схем анализа. Поэтому большое внимание уделяется созданию оригинальных концентрирующих материалов. В качестве матрицы для получения таких материалов часто используют кремнеземы, благодаря их большой удельной поверхности, термической и механической стабильности и возможности вариабельной функционализации силанольных групп.

Целью данной работы является определение оптимальных условий концентрирования ртути на силикагеле химически модифицированном тиосемикарбазоном 3-гидроксибензальдегида с последующим пламенно атомно-абсорбционным детектированием. Сорбцию проводили в динамических условиях, прокачивая раствор с помощью перистальтического насоса через патрон диаметром 5 мм, содержащий 0,2 г сорбента. Ионы ртути эффективно (99 %) при C_o=0,91 мкг/мл сорбируются в диапазоне pH 2 - 8. Установлено, что варьирование скорости пропускания от 1 до 6 мл/мин не влияет на степень извлечения. Ртуть количественно десорбируется 5 мл 6H HCl. Установлено, что присутствие Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}, Cl^{-}, HCO_3^{-}, SO_4^{2-} в количествах, характерных для речных вод не снижает степень извлечения ртути в диапазоне 0,5 - 10 мкг/л, в то время как сорбция из модельных растворов с общей минерализацией 35 г/л снижается до 90 %. Сочетание предварительного концентрирования Hg(II) с последующим ААС-детектированием обеспечило коэффициент концентрирования 400.

*Исследования проводились с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» при финансовой поддержке РФФИ (*12-03-00331-а*) и гранта Президента РФ* (МК-4160.2014.3).

СОРБЦИОННЫЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА N-(2-ПИРИДИЛ)ЭТИЛИРОВАННЫХ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНОВ

Постникова К.Н. [(1)]*, Лакиза Н.В.* [(1)]*, Пестов А.В.*[(2)]*, Тиссен О.И.* [(1)]

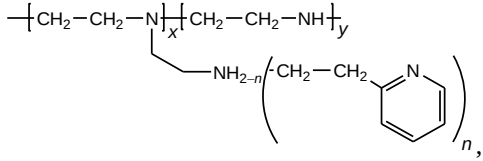
[(1)] Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

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

Для изучения сорбционных свойств хелатообразующих сорбентов по отношению к ионам металлов, широко используют различные буферные растворы (аммиачный, ацетатный, аммиачно-ацетатный, боратный, цитратный), которые действуют как дополнительные комплексообразующие агенты, препятствующие выпадению гидроксидов металлов в осадок. Наибольшее извлечение ионов тяжелых металлов наблюдается

из аммиачно-ацетатного и аммиачного буферных систем, ионы тяжелых металлов из ацетатного буферного раствора извлекаются почти незначительно.

Данная работа направлена на исследование сорбционных и кинетических свойств новых хелатных полимеров на основе полиэтиленимина, формулу которого можно представить следующим образом:



где n – степень функционализации (n_1 = 0,32, n_2 = 0,58, n_3 = 0,80).

Сорбционную способность полиэтилениминов по отношению к ионам меди (II), никеля (II), кобальта (II), цинка (II), кадмия (II), марганца (II) и свинца (II) изучали из аммиачно-ацетатных, аммиачных и ацетатных буферных растворов, одновременно содержащих перечисленные выше ионы переходных металлов. Зависимости сорбции ионов металлов от кислотности растворов показывают, что изменение природы буферного раствора можно использовать для направленного изменения селективности сорбционного процесса. Так, сорбцию из аммиачно-ацетатной и ацетатной буферной системы можно использовать для избирательного извлечения ионов меди (II) в диапазоне pH 3.5–4.0, а также для отделения меди (II) и никеля (II) от других ионов металлов. Групповое извлечение ионов тяжелых металлов происходит из аммиачного буферного раствора.

Кинетические свойства полиэтилениминов по отношению к перечисленным выше ионам изучали из аммиачно-ацетатного буферного раствора. Сорбция ионов меди (II) достигает максимального значения за 6 часов. Максимальная сорбируемость ионов меди (II) лежит в пределах 0,15 ммоль/г. Сорбция других ионов металлов не превышает 0,02 ммоль/г.

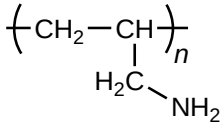
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 14-03-31849 мол_а.

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИАЛЛИЛАМИНА

Косовских П.И. [(1)], *Лакиза Н.В.* [(1)], *Пестов А.В.*[(2)],
Тиссен О.И. [(1)], *Неудачина Л.К.* [(1)]
[(1)] Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
[(2)] Институт органического синтеза УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

В настоящее время ведется разработка как сорбентов для группового и селективного извлечения ионов металлов, так и матриц для синтеза сорбентов. В литературных источниках содержится информация об использовании полиаллиламина в качестве матрицы для создания сорбционных материалов, однако не были изучены свойства немодифицированнного полиаллиламина.

Данная работа направлена на комплексное исследование физико-химических свойств полиаллиламина (ПАА), состав которого может быть выражен формулой:



Для установления количества функциональных групп, содержащихся в сорбента, методом обратного кислотно-основного титрования было определено значение статической обменной емкости по OH^--ионам, которое составляет 6,66 ммоль/г.

Для определения констант ионизации функциональных групп исследуемого полимерного материалы использовали метод потенциометрического титрования отдельных навесок. Полученные кривые потенциометрического титрования ПАА, как и других хелатообразующих сорбентов, напоминают по форме кривые титрования низкомолекулярных кислот и оснований. Полученное значение константы ионизации функциональной аминогруппы полиаллиламина равно 7,36. Для установления равновесия в системе требуется более 14 суток.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-5745.2013.3

ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ Cu(II), Co(II), Ni(II) И Cd(II) НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ИХ СОРБЦИИ СИЛИКАГЕЛЕМ С КОВАЛЕНТНО-ИММОБИЛИЗОВАННОЙ ФОРМАЗАНОВОЙ ГРУППОЙ

Фурина А.В., Коншина Дж.Н., Коншин В.В.
Кубанский государственный университет
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149

Контроль содержания экотоксикантов в природных и сточных водах на уровне предельно допустимых концентраций является актуальной задачей. Одним из эффективных способов ее решения стало рентгенофлуоресцентное определение с предварительным сорбционным концентрированием.

Ранее нами получены сорбционные материалы на основе поверхностно-модифицированных силикагелей. В качестве модифицирующих реагентов использовались соединения класса формазанов, являющиеся эффективными комплексообразующими агентами по отношению к тяжелым металлам. Изучение сорбционных характеристик полученных материалов по отношению к Cu(II), Co(II), Ni(II) и Cd(II) при их индивидуальном присутствии показало большое сродство поверхности к ним. Большинство работ по изучению физико-химических свойств получаемых сорбентов, а также условий количественного извлечения аналитов относится к индивидуальным растворам, а затем полученные характеристики экстраполируются на поведение их в более сложных системах, что исключает возможность учета конкурентной сорбции между компонентами системы. Поэтому следующим этапом стало изучение взаимного влияния Cu(II), Co(II), Ni(II) и Cd(II) при групповом извлечении их на модифицированных силикагелях.

Сорбционный эксперимент проводили в статических условиях при комнатной температуре и постоянном перемешивании в течение 2 часов (объем 20 мл, pH = 8, масса сорбента 0,05 г). Остаточную концентрацию металлов контролировали методом ИСП-АЭС. Результаты экспериментов представлены на рисунках 1 и 2.

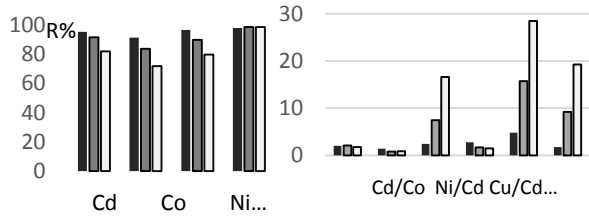


Рис. 1. Степени извлечения металлов при их совместном присутствии (m_1 = 5мкг; m_2 = 10 мкг; m_3 = 20 мкг) и коэффициенты селективности.

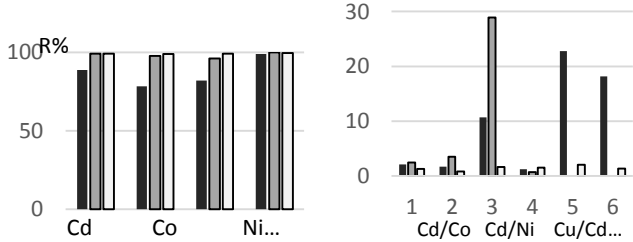


Рис. 2. Зависимости степени излечения металлов от температуры (T_1 = 40°C, T_2 = 60°C T_3 = 80°C) при их совместном присутствии ($m_{Cu(II)}$ = $m_{Co(II)}$ = $m_{Ni(II)}$ = $m_{Cd(II)}$ =20 мкг) и коэффициенты селективности.

*Исследования проводились с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» при финансовой поддержке РФФИ (*12-03-00331-а*) и гранта Президента РФ* (МК-4160.2014.3).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ СЕЛЕКТИВНОСТИ МОДИФИЦИРОВАНЫХ УГОЛЬНО-ПАСТОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ МЕТОДОМ НЕПРЕРЫВНЫХ РАСТВОРОВ

Раков Д.А., Петрова Ю.С., Неудачина Л.К.
Уральский федеральный университет,
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Угольно-пастовые электроды (УПЭ) традиционно применяются для вольтамперометрических измерений. Однако данный тип сенсоров может использоваться и в качестве ионоселективного электрода в потенциометрических методах анализа.

Ранее нами исследованы новые УПЭ, модифицированные сшитым N-2-сульфоэтилхитозаном со степенью замещения атомов водорода

аминогруппы 0.5 (СЭХ 0.5) в качестве потенциометрических датчиков на ионы серебра (I). Наименьшее значение предела обнаружения (10^{-8} моль/дм^3) наблюдалось у электрода с 10% содержанием СЭХ 0.5, поэтому он выбран нами для дальнейших исследований. Коэффициенты селективности данного сенсора ранее определены методом отдельных растворов [1]. Данный метод отличается простотой и экспрессностью, однако, более точным является метод смешанных растворов. В настоящей работе для определения коэффициентов селективности УПЭ использовалась такая его разновидность как метод непрерывных растворов. В данном методе величина активности мешающего иона не зависит от выбора экспериментатора, а определяется только свойствами самого электрода. В области средних и малых ионных сил, коэффициенты селективности, рассчитанные методом непрерывных растворов, не зависят от ионной силы растворов [2].

Для установления коэффициентов селективности УПЭ по методу непрерывных растворов готовили серию растворов, в которых концентрации ионов серебра и мешающего иона металла изменялись навстречу друг другу от $1\cdot10^{-7}$ до $1\cdot10^{-2}$ моль/дм^3. Поддерживали pH равным 6.0 при помощи аммиачно-ацетатного буферного раствора.

Рассчитанные в настоящей работе коэффициенты селективности приведены в таблице.

Значение отрицательных логарифмов коэффициентов селективности исследуемых модифицированных УПЭ (аммиачно-ацетатный буферный раствор с pH=6.0)

Ион	Ni^{2+}	Co^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	K^+	Na+
$pK_{Ag^+,B}$	4.64	4.40	4.38	3.06	4.11	3.16	4.41	3.04	3.04

Из полученных данных видно, что наибольшим мешающим действием по отношению к ионам серебра (I) обладают ионы цинка (II), кальция, калия и натрия. Однако, как видно из полученных значений, даже 1000-кратный избыток данных ионов не мешает определению серебра (I). Необходимо отметить также, что в присутствии ионов бария и магния основная электродная функция является линейной во всем интервале исследованных концентраций ($1\cdot10^{-7}$ до $1\cdot10^{-2}$ моль/дм^3 нитрата серебра(I)).

1. Раков Д.А., Петрова Ю.С., Неудачина Л.К. Определение коэффициентов селективности и времени отклика новых угольно-пастовых электродов, модифицированных N-2-сульфоэтилхитозаном // Научная

дискуссия: вопросы математики, физики, химии, биологии : сб. статей по матер. XII международ. заоч. науч.-практич. конф. М. : Изд-во «Международный центр науки и образования», 2013. № 20. С. 50.

2. Окунев М.С., Хитрова Н.В., Корниенко О.И. // Журн. аналит. хим. 1977. Т. 37, № 1. С. 5–12.

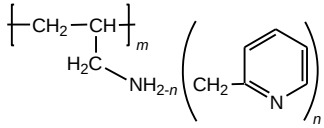
СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ПИРИДИЛМЕТИЛИРОВАННЫМИ ПОЛИАЛЛИЛАМИНАМИ

Лукинских В.А. [(1)], *Лакиза Н.В.* [(1)], *Пестов А.В.*[(2)], *Тиссен О.И.* [(1)], *Неудачина Л.К.* [(1)]

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

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

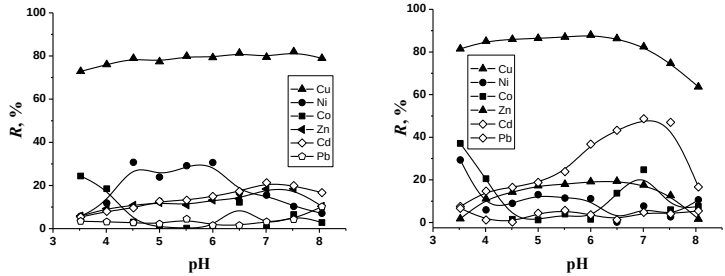
В настоящее время хелатообразующие сорбенты широко используются в аналитической химии для селективной сорбции ионов поливалентных металлов, для разделения, выделения и концентрирования различных элементов и их соединений, а также для очистки растворов полиэлектролитов. Данная работа направлена на исследование условий избирательного извлечения ионов тяжелых металлов новым хелатным полимером на основе полиаллиламина с пиридилметильными функционально-аналитическими группами (ПМПАА), состав которого может быть представлен формулой:



где n – степень функционализации, 0,95 и 0,30.

Зависимость, полученная при изучении совместной сорбции ионов меди (II), никеля (II), кобальта (II), цинка (II), кадмия (II) и свинца (II) из аммиачно-ацетатного буферного раствора (рис.), позволяет сделать вывод, что сорбенты ПМПАА-0,30 и ПМПАА-0,95 проявляют селективность к ионам меди (II) во всем исследуемом интервале pH. Из исследуемого буферного раствора при значениях pH > 4 наблюдается увеличение степени извлечения ионов никеля (II), которая достигает максимального значения в диапазоне pH 4,5–6,0 и составляет около 0,075 и 0,029 ммоль/г для сорбентов ПМПАА-0,30 и ПМПАА-0,95 соответственно. Сорбция ионов кадмия наблюдается при pH > 6,5. Сорбция

ионов кобальта (II), цинка (II) и свинца (II) незначительна в исследуемом диапазоне кислотности раствора.



Зависимость сорбции ионов переходных металлов ПМПАА-0,30 и ПМПАА–0,95 от значения pH аммиачно-ацетатного буферного раствора (C_0(Me) = 0,1 ммоль/дм^3)

В соответствии с изменением коэффициентов селективности при значении pH (7,01), отвечающему максимальной суммарной сорбируемости по всем ионам металлов, катионы можно расположить в следующие ряды селективности: Cu>Co>Pb>Ni>Zn>Cd (ПМПАА–0,30) и Cu>Pb>Ni>Co>Zn>Cd (ПМПАА–0,95).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-5745.2013.3.

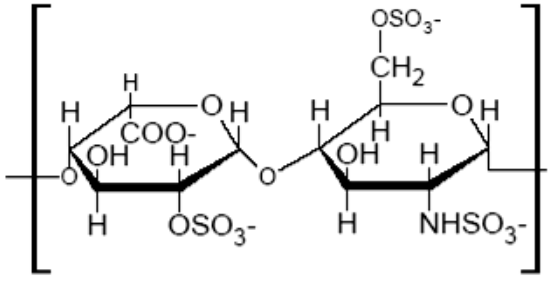
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ГЕПАРИНА С КАТИОНАМИ ЦИНКА(II), ЖЕЛЕЗА(III), МАРГАНЦА(II) И АМИНОКИСЛОТАМИ (ГЛИЦИН, АРГИНИН)

Скобин М.И., Крюков Т.В., Потеха Е.В.
Тверской государственный университет
170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33

В данной работе мы исследовали смешаннолигандное комплексообразование ионов Zn(II), Fe(III), Mn(II) с высокомолекулярным гепарином и аминокислотами (глицин, аргинин) в соотношении компонентов 1 : 1 : 1 с помощью традиционных методов – pH-метрического титрования (фоновый электролит 0,15 M NaCl; температура 37°C) и метода математического моделирования химических равновесий (алгоритмы New DALSFEK, AUTOEQUIL и HYPERQUAD 2008).

Учитывая, что высокомолекулярный гепарин образует с ионами Zn(II), Fe(III), Mn(II) только монолигандные комлексы и что мономерное

звено гепарина (см. рисунок) хоть и выступает в данном случае в качестве четырехдентатного лиганда, ряд факторов (конформация полимерной цепи, стерические факторы) все же может обуславливать возможность образования смешаннолигандных металлокомплексов.



Структурная формула мономерного дисахаридного звена гепарина

После обработки кривых титрования тройных систем ион металла – гепарин – аминокислота были получены модели, включающие наиболее вероятные формы. Рассчитанные оценки соответствующих констант устойчивости совпадают с литературными данными.

Все усилия, проявленные в данной работе, направлены на изучение сложных ион-молекулярных равновесий с участием катионов Zn(II), Fe(III), Mn(II) и полимерного биолиганда гепарина, а также аминокислот (глицин, аргинин). Особый интерес представляют синтез и структурные исследования идентифицированных металлокомплексов.

МОДИФИКАЦИЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВНОСТИ ГЛУТАТИОНПЕРОКСИДАЗЫ В КРОВИ

Рахимова В.Ю., Черданцева Е.В., Емельянов В.В.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В развитии различных заболеваний человека играет важную роль дисбаланс между интенсивностью свободнорадикальных процессов и активностью антиоксидантных систем (АОС), в том числе и системы глутатиона. Основными методами определения тиоловых соединений в биологических объектах являются: оптические методы (флуориметрические и колориметрические), методы высокоэффективной жидкостной хроматографии и некоторые электрохимические методы (амперометри-

ческое и потенциометрическое титрование)[1-4]. Сложность методик, ограниченный круг анализируемых объектов, недостаточная чувствительность методов, использование дорогостоящих реактивов и аппаратуры не позволяют использовать их в медицинской диагностике. Поэтому разработка новых чувствительных, доступных методик для определения тиоловых соединений в биологических объектах является актуальной задачей, от решения которой зависит оценка окислительных процессов и детоксикации организма в диагностических целях.

В настоящее время ведется поиск модификации методов, предназначенной для определения активности глутатионпероксидазы (ГПО) в крови человека.

Распространенным методом определения активности глутатионпероксидазы спектрофотометричеким методом, является метод с применением реактива Эллмана (5,5'-дитиобис-2-нитробензойная кислота – ДТНБК). Он основан на том, что глутатионпероксидаза катализирует реакцию взаимодействия восстановленного глутатиона (GSH) с гидроперекисью трет-бутила (ГПТБ). С помощью реактива Эллмана определяют концентрацию оставшегося после реакции глутатиона. Активность фермента при этом может быть оценена по изменению содержания GSH в пробах до и после инкубации с субстратом в ходе цветной реакции с реактивом Эллмана.

Нами проведена модификация спектрофотометрического определения активности глутатионпероксидазы крови с реактивом Эллмана. Произведена замена гидроперикись третичного бутила на перекись водорода и получены результаты: 12,1 – 131,1 мкмоль gSH за 1 мин/1 г гемоглобина, что удовлетворительно согласуется с референтными интервалами для метода Эллмана с использованием ГПТБ: 17,94 - 44,50 мкмоль gSH за 1 мин/1 г гемоглобина

Таким образом, отработанная модификация метода определения активности ГПО в крови характеризуется сопоставимыми результатами с существующим методом и не требует использования дорогостоящего реактива.

1. Емельянов В.В. Глутатион: все ли мы знаем о природном антиоксиданте. Мезотерапия. 2011. № 4. С. 2–10.

2. Кулинский В.И., Колесниченко Л.С. Система глутатиона. I. Синтез, транспорт, глутатионтрансферазы, глутатионпероксидазы // Биомед. химия. 2009. № 3. С. 255–277.

3. Будников Г.К., Зиятдинова Г.К., Валитова Я.Р. Электрохимическое определение глутатиона // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59, № 6. С. 645–648.

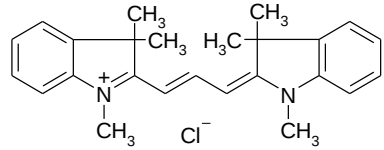
4. Арутюнян А.В., Дубинина Е.Е., Зыбина Н.Н. Методы оценки свободнорадикального окисления и антиоксидантной системы организма. СПб. : ИКФ «Фолиант», 2000. 104 с.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКАЯ МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ 1-НАФТИЛУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Журба Е.С., Кормош Ж.А.
Восточноевропейский национальный университет
43000, г. Луцк, пр. Воли, д. 13

Во всем мире сельское хозяйство страдает от вредителей, которые переносят различные заболевания, что приводит к потере сельскохозяйственной продукции. Применение пестицидов может резко уменьшить эту потерю. Мировой ассортимент пестицидов насчитывает около 1000 наименований, однако широкое применение получили только около 300 химических соединений, среди которых 1-нафтилуксусная кислота. Во всех странах строго контролируется содержание пестицидов в продовольственных продуктах и продуктах питания. Поэтому актуальна разработка чувствительной и селективной методики определения данного вещества.

При определении 1-нафтилуксусной кислоты (1-НОК) спектрофотометрическим методом как реагент использовали основный краситель полиметинового ряда – астрафлоксин FF (АФ) (1,1’,3,3,3’,3’-гескаметилдииндокарбоцианин хлорид):



В качестве растворителя использовали толуол.

Диапазон pH максимальной экстракции ИА составляет 7,0 – 10,0.

Также установлено, что введение в водную фазу натрий сульфата приводит к улучшению экстракции, что объясняется эффектом высаливания. Максимальная концентрация натрий сульфата составляет 0,8 моль/л. Изучения концентрации красителя показали, что ИА количественно переходит в органическую фазу при $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ – $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

При исследовании зависимости процесса экстракции от природы растворителя, было показано, что процесс ИА хорошо экстрагируется такими растворителями, как толуол, бутилацетат и смесью дихлорэтан -

изооктан. Нами был выбран толуол, так как при его использовании менее всего екстрагируется холостой раствор.

Стехиометрию ИА исследовали спектрофотометрически методами изомолярных серий и сдвига равновесий: соотношение компонентов составляет 1:1

Градуировочный график был построен в оптимальных для эксперимента условиях ($1{,}2 \cdot 10^{-4}$ моль/л АФ, 0,8 моль/л Na_2SO_4, pH 8,0). Закон Бера исполняется в интервале 1,8 – 48 мкг/мл 1-НОК и описывается уравнением $Y = -0{,}00170{,}0067C_{1\text{-НОК}}$ (R^2=0,9964).

На основании проведенных исследований разработана новая спектрофотометрическая методика, которая была апробирована при определении 1-НОК в модельных растворах и в средствах защиты растений.

ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ В МОЛОКЕ ПРИ РАДИАЦИОННОЙ ОБРАБОТКЕ

Попыванова А.С., Баранова А.А., Саватеева Е.А.,
Войнов В.С., Емельянов В.В.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Молоко и молочные продукты являются одними из наиболее ценных в пищевом и биологическом отношении. Для грудного ребенка молоко служит единственным источником необходимых питательных веществ, в том числе витаминов. Одной из проблем технологии молочных продуктов является обеспечение сохранности витаминов, прежде всего - витамина С, при термической обработке в процессе изготовления продуктов детского питания. Разработка новых способов обработки молока, в том числе радиационной обработки, с целью стерилизации требует оценки изменений химического состава продукта.

В научно-технической документации отсутствует стандарт на определение содержания аскорбиновой кислоты (АК) в молоке, однако имеется стандарт на определение АК в молочных продуктах детского питания - ГОСТ 30627.2-98 ПРОДУКТЫ МОЛОЧНЫЕ ДЛЯ ДЕТСКОГО ПИТАНИЯ. Методы измерений массовой доли витамина С (аскорбиновой кислоты, АК). Метод, описанный в ГОСТ, основан на взаимодействии АК с натрием 2,6-дихлорфенолиндофенолятом с последующим количественным определением витамина С титрованием или колориметрированием.

В работе проведена оценка изменения содержания АК, продуктов перекисного окисления липидов (ПОЛ) и титруемой кислотности молока (в градусах Тернера, ºТ) при радиационной обработке. Установлено, при радиационной обработке молока в дозах от 1 до 8 кГр происходит снижение содержания АК более чем в 2 раза: от 0,26 до 0,1 мг/л. Параллельно снижению содержания АК в облученном молоке с увеличением дозы происходило накопление продуктов ПОЛ (малонового диальдегида, диеновых и триеновых конъюгатов и сопряженных кетодиенов высших полиненасыщенных жирных кислот) и увеличение титруемой кислотности с 15,8 до 33,9ºТ. Среди примененных доз облучения лишь доза 1 кГр не приводила к значимым изменениям исследуемых показателей, в то время как дозы 2-8 кГр вызывали их изменение.

Наблюдаемое дозозависимое снижение содержания АК при облучении отражает ее окисление при реализации антиоксидантной активности. АК является главным водорастворимым антиоксидантом молока и способна перехватывать свободные радикалы в водной фазе, а также восстанавливать радикал токоферола на границе водной и липидной фазы. Однако это не предотвращает накопления продуктов свободнорадикального окисления в облучаемом молоке. Одной из причин этого может являться то, что молоко характеризуется низким содержанием АК по сравнению с другими продуктами питания.

Таким образом, в проведенном исследовании дана характеристика изменения содержания АК во взаимосвязи с другими показателями радиационно-индуцированных изменений химического состава молока и определен диапазон доз облучения, минимально снижающих содержание АК в молоке.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № проекта 13-03-01100.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕВОМИЦЕТИНА МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Ермакова П.Н., Щеглова Н.В.
Сибирский федеральный университет
660041, г. Красноярск, пр. Свободный, д. 79

Определение содержания антибиотиков в продуктах питания становится чрезвычайно важной задачей. Повсеместное присутствие антибиотиков в пище может иметь серьезные последствия для здоровья потребителей, которые могут проявляться от аллергических реакций до

развития устойчивых к антибиотикам бактерий, что, в конечном счете, может привести к потребности в более сильных антибиотиках.

Среди всех методов анализа антибиотиков в основном преобладают микробиологические, которые, как правило, не обладают достаточной чувствительностью и позволяют проводить лишь качественный или полуколичественный анализ.

Использование метода вольтамперометрии в контроле качества лекарственных препаратов и пищевых продуктов обусловлено простотой аппаратуры, техники измерений, высокой чувствительностью и экспрессностью.

Настоящая работа направлена на установление оптимальных условий вольтамперометрического определения левомицетина с целью разработки экспрессной и высокочувствительной методики контроля антибиотика в различных объектах.

Вольтамперометрическое определение основано на способности одной молекулы левомицетина вступать в реакцию с двумя ионами серебра после его щелочного гидролиза, т.к в ходе реакции высвобождается 2 иона Cl^-, подходит для косвенного определения левомицетина по уменьшению концентрации серебра в растворе.

Введено Lev, ммоль/л	Найдено Ag+,ммоль/л	Найдено Lev,ммоль/л	Сн-Со (Ag+),ммоль/л	Sr
0.002313	0.08731±0.00574	0.00252±0.00401	0.00504	0.005
0.004625	0.08333±0.00465	0.00463±0.00235	0.00969	0.001
0.013875	0.05991±0.00237	0.01621±0.00119	0.03276	0.006
0.02312	0.03796±0.00357	0.02731±0.00204	0.05468	0.009
0.03238	0.02870±0.00234	0.03238±0.00118	0.06475	0.001
0.04625	0.00093±0.00200	0.04583±0.00116	0.9682	0.001
0.0925	0.02900±0.00600	0.03200±0.00657	0.0640	0.19

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ УРАНА (IV) И (VI) МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Онуфриева Т.А., Данилов Д.А.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В настоящее время трудно переоценить значение урана для энергетики. Разработаны и успешно применяются разнообразные схемы извлечения урана из горных пород, его очистки от примесей и обогаще-

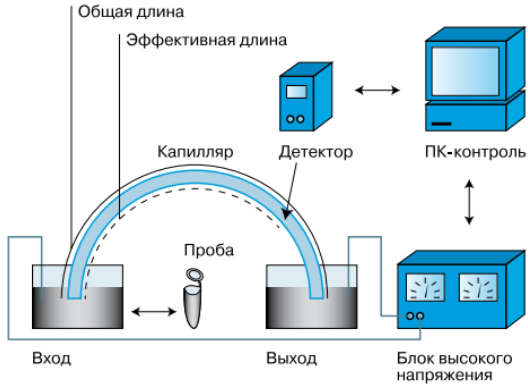
ния. В процессе переработки часто необходимо стабилизировать уран в той или иной степени окисления. Особое внимание здесь уделяется методам контроля степени окисления урана в растворах.

Для решения данной проблемы применяют ряд методов, основные из которых электрохимический и флуоресцентный. Перспективным методом, в том числе для растворов с высоким содержанием солей, является капиллярный электрофорез, который обладает рядом преимуществ.

В основе капиллярного электрофореза лежат электрокинетические явления - электромиграция ионов и других заряженных частиц и электроосмос. Эти явления возникают в растворах при помещении их в электрическое поле высокого напряжения.

Из достоинств метода можно выделить: использование минимального объема анализируемого образца, низкий расход реагентов, высокая эффективность, высокая разрешающая способность, автоматизация процесса анализа.

Общее устройство систем капиллярного электрофореза:



С помощью данного метода выполняют измерения массовых концентраций катионов калия, натрия, магния, кальция, аммония и т.д. в пробах питьевых, природных, сточных вод.

Используя метод капиллярного электрофореза, удалось измерить массовые концентраций U (4+) и U(6+) в их совместном присутствии в растворах содержащих катионы щелочных и щелочноземельных металлов.

Для проведения анализа использовалась система капиллярного электрофореза «Капель 103Р». В качестве ведущего электролита применяли раствор бензимидазола и винной кислоты с pH=5,6. Ввод пробы осуществлялся гидродинамический давлением 30 мбар в течении 5 сек.

Анализ проводился при напряжении 13 кВ. Детектирование велось с использованием ртутной лампы при 254 нм.

В результате проведенного эксперимента была показана возможность определения U (+4) и U(+6) в их совместном присутствии из растворов, содержащих катионы щелочных и щелочноземельных металлов.

КВАРЦЕВОЕ МИКРОВЗВЕШИВАНИЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОЗДУХЕ

Мельников Н.В.
Тверской государственный университет
170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33

Пьезокварцевое микровзвешивание – чувствительный метод для определения содержания различных веществ в газовой среде. Путём подбора соответствующего адсорбента на поверхности кварцевой пластинки можно добиться селективности определенного класса веществ в воздушной среде. Целью настоящей работы было создание пьезоэлектрического сенсора с откликом на содержание предельных углеводородов в воздушной среде. Для решения поставленной задачи мы использовали в качестве кварцевого резонатора HC-49/US с частотой 8 МГц. Для придания чувствительности к предельным углеводородам на поверхность кварцевого резонатора был нанесён Squalane растворённый в гексане с последующим удалением растворителя. Эксперименты показали, что избыточное количество адсорбента срывает генерацию на резонансной частоте кварцевого резонатора. Было установлено оптимальное количество адсорбента ($0{,}1 \cdot 10^{-7}$ грамм), которое было равномерно распределено по всей поверхности резонатора. Кварцевый резонатор был подключен к электрической схеме генератора. Частота этого генератора контролировалась при помощи частомера электронно-счетного 43-54. Все эксперименты проводили в термостатированной герметичной камере, снабжённой вентилятором для перемешивания воздуха. Пробы воздуха с известным содержанием углеводородов вносились в герметичную камеру при помощи шприца. Было выяснено, что изготовленный сенсор имеет удовлетворительный отклик на величину содержащихся углеводородов в воздухе. Время отклика не превышало 20 секунд, время релаксации 5 минут. Изготовленный сенсор обладает хорошей воспроизводимостью результатов и чувствительностью. Вероятно, данное устройство может найти практическое использование для мониторинга объектов окружающей среды.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТАНТАЛАТОВ СТРОНЦИЯ – МЕДИ

Сайдмагомедова Я.С., Кадникова Е.Н., Плехов Е.И., Штин С.А.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Одной из важнейших задач современной аналитической химии является количественное определение тяжелых металлов в различных объектах окружающей среды. Для контроля их содержания необходимы точные, чувствительные и экспрессные методы анализа. Такими качествами обладает метод потенциометрии с использованием ИСЭ.

В работе с использованием твердофазного синтеза получены смешанные танталаты по уравнениям реакций:

$(4\text{-}x)\ SrCO_3 + x\ CuO + Ta_2O_5 \rightarrow Sr_{4-x}Cu_xTa_2O_9 + (4\text{-}x)\ CO_2$;

$(6\text{-}x)\ SrCO_3 + x\ CuO + Ta_2O_5 \rightarrow Sr_{6-x}Cu_xTa_2O_{11} + (6\text{-}x)\ CO_2$,

где x = 0,1; 0,2.

Однофазность образцов подтверждена методом рентгенофазового анализа (Equinox 3000, Cu-K_α-излучение).

На основе $Sr_{4-x}Cu_xTa_2O_9$ и $Sr_{6-x}Cu_xTa_2O_{11}$ (x = 0,1; 0,2) изготовлены различными способами и апробированы в ионометрии пленочные электроды с твердым контактом (инертные матрицы – полиметилметакрилат, полистирол, поливинилхлорид), изучены их основные характеристики (см. таблицу).

Электрохимические характеристики ИСЭ

Состав	Инертная матрица	Область линейности моль/л	Крутизна мВ/рМе	Рабочая область pH	Коэффициенты селективности			
					K^+	Zn^{2+}	Ni^{2+}	Cd^{2+}
$Sr_{5,9}Cu_{0,1}Ta_2O_{11}$	ПС	10^{-4}-10^{-1}	25,5	3,3-4,7	$5,6\cdot10^{-5}$	0,37	0,06	0,10
	ПС*	10^{-4}-10^{-1}	28,6	3,1-4,8	$2,8\cdot10^{-5}$	0,03	0,06	0,02
	ПВХ	10^{-4}-10^{-1}	28,7	3,9-4,9	$7,4\cdot10^{-4}$	0,22	0,05	0,10
	ПВХ*	10^{-4}-10^{-1}	25,2	3,9-4,9	$4,3\cdot10^{-5}$	0,02	0,03	0,09
	ПММА	10^{-4}-10^{-1}	33,3	4,2-5,0	$2,2\cdot10^{-3}$	0,74	0,58	0,75
	ПММА*	10^{-5}-10^{-1}	21,8	4,1-5,2	$7,1\cdot10^{-4}$	0,28	0,55	0,55
$Sr_{5,8}Cu_{0,2}Ta_2O_{11}$	ПС	10^{-4}-10^{-1}	22,2	3,9-4,9	$2,8\cdot10^{-4}$	0,41	0,28	0,38
	ПВХ	10^{-4}-10^{-1}	27,0	3,9-5,3	$3,9\cdot10^{-5}$	0,03	0,01	0,08
	ПВХ*	10^{-4}-10^{-1}	35,0	3,9-5,5	$6,3\cdot10^{-4}$	0,08	0,01	0,07
	ПММА	10^{-4}-10^{-1}	30,3	4,2-5,5	$4,6\cdot10^{-4}$	0,07	0,32	0,36
	ПММА*	10^{-4}-10^{-1}	24,5	4,3-5,5	$4,1\cdot10^{-5}$	0,06	0,01	0,08
$Sr_{3,9}Cu_{0,1}Ta_2O_9$	ПС	10^{-4}-10^{-1}	28,6	4,3-4,9	$7,9\cdot10^{-6}$	0,05	0,28	0,06
	ПВХ	10^{-4}-10^{-1}	20,1	4,0-4,9	$2,6\cdot10^{-5}$	0,02	0,38	0,13
	ПВХ*	10^{-4}-10^{-1}	31,0	3,9-4,8	$6,6\cdot10^{-5}$	0,02	0,14	0,13
	ПММА	10^{-5}-10^{-1}	20,6	4,0-5,0	$5,2\cdot10^{-5}$	0,03	0,31	0,61
$Sr_{3,8}Cu_{0,2}Ta_2O_9$	ПС*	10^{-4}-10^{-1}	23,0	3,6-4,8	$1,5\cdot10^{-6}$	0,23	0,01	0,04
	ПВХ	10^{-4}-10^{-1}	22,2	3,9-4,9	$7,9\cdot10^{-4}$	0,25	0,27	0,03
	ПВХ*	10^{-5}-10^{-1}	29,3	3,8-4,9	$2,5\cdot10^{-4}$	0,33	0,01	0,04
	ПММА*	10^{-5}-10^{-1}	28,4	4,1-5,4	$4,8\cdot10^{-5}$	0,20	0,46	0,05

*усовершенствованная конструкция ИСЭ

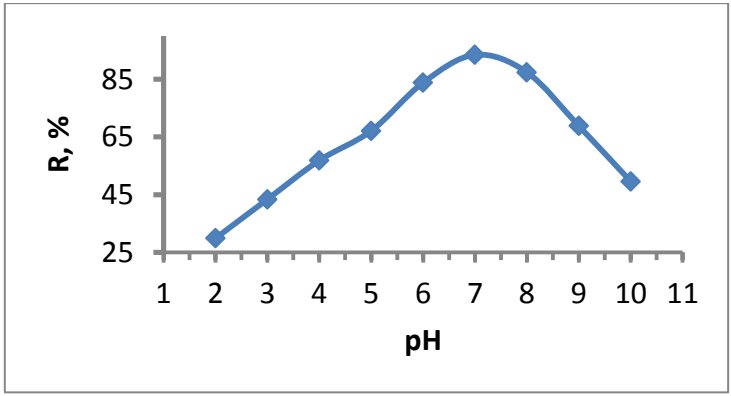
ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ НА СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ МЕДИ (II) ДИТИООКСАМИДНЫМ ПОЛИСИЛОКСАНОМ СО СТЕПЕНЬЮ ЗАМЕЩЕНИЯ АТОМА ВОДОРОДА АМИНОГРУППЫ 0,24

Веретина Т.В.[(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

Для разделения и концентрирования ионов переходных металлов используются комплексообразующие сорбенты, содержащие преимущественно атомы азота и серы. Поскольку рубеановодородная кислота образует комплексные соединение с данной группой металлов [1], то для извлечения ионов меди(II) интерес представляет полисилоксан с привитыми дитиооксамидными группами.

Исследуемый полисилоксан был впервые синтезирован в Институте органического синтеза УрО РАН по "золь-гель"-технологии. На первой стадии синтеза получен аминопропилполисилоксан. Вторая стадия заключалась в замещении атомов водорода аминогрупп полученного сорбента остатками рубеановодородной кислоты. По данным элементного анализа степень замещения атомов водорода составила 0,24, а концентрация привитых групп – 0,71 ммоль/г.

Сорбируемость ионов меди(II) в зависимости от кислотности раствора изучали в статических условиях методом ограниченного объема в диапазоне pH от 2,0 до 10,0. Для постоянства кислотности среды использовался аммиачно-ацетатный буферный раствор, исходная концентрация металла в сорбционном растворе составляла $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм^3, масса навески сорбента g=10 мг, время контакта фаз 48 часов, T=25°C. Полученная зависимость представлена на рисунке.



Зависимость степени извлечения ионов меди (II)
от кислотности раствора

Установлено, что извлечение ионов меди(II) исследуемым сорбентом является максимальным в интервале pH 5,5-9,0, степень извлечения металла при этом достигает 93,4%. Сорбционная емкость по ионам меди(II) при pH=7 составляет 0,54 ммоль/г.

Сравнение полученных данных с [2] свидетельствует о получении сорбционного материала с более высокой концентрацией привитых групп и, как следствие, с более высокими значениями сорбционной емкости.

1. Burger K., Szanto-Horvath G., Papp-Molnar E. Chemistry of complexes of heavy donor atoms. V. Equilibrium study of dithiooxamide complexes of transition metals // Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae. 1972. V. 71, № 2. P. 127–136.

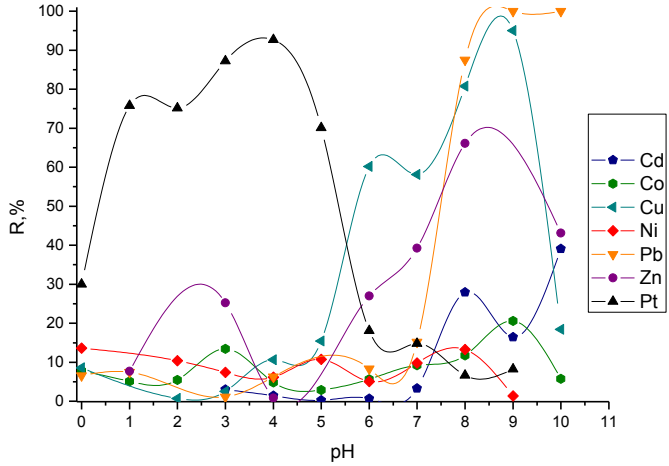
2. Полонская И.Н., Белякова Л.А. Синтез и свойства органокремнеземного сорбента с химически закрепленными дитиооксамидными группами // Укр. хим. журн. 1995. Т. 61, № 11. С. 26–30.

СОРБЦИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ СЛОЖНОГО СОСТАВА МОДИФИЦИРОВАННЫМ ПОЛИСИЛОКСАНОМ

Габдулкагирова Р.В., Голуб А.Я., Неудачина Л.К.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В настоящее время для многих сорбционных процессов очистки и регенерации сложных смесей, защиты окружающей среды от вредных выбросов, а также для извлечения ценных металлов из растворов хорошо зарекомендовали себя функционализированные полисилоксаны. Ранее [1] изучено сорбционное извлечение платины и ряда неблагородных металлов из индивидуальных модельных растворов полисилоксаном, модифицированным тиокарбамидными группами (ПСХМТ). Введение групп тиомочевины позволяет предположить высокую селективность сорбента в отношении концентрирования платины. Вместе с тем, серосодержащие группы могут эффективно взаимодействовать и с другими «мягкими» кислотами Льюиса.

В настоящей работе исследовано сорбционное извлечение платины и неблагородных металлов при совместном присутствии из модельных растворов ПСХМТ. Сорбцию проводили в статистических условиях из аммиачно-ацетатного буферного раствора.



Кислотно-основные зависимости сорбции ионов тяжелых металлов и платины (IV)
$C_{Me} = 10^{-5}$ М; $g_{сорб}$=0,0050 г; 0,100 < $d_{зерна}$ < 0,075 мм

Количественного извлечения свинца и меди можно добиться в слабощелочных средах (см. рисунок). При этом при pH 8-9 в значительной степени извлекается также цинк. Отмечается, кроме того, сорбция кадмия (до 30%), кобальта (20%) и никеля (15%). При pH 6 на 60% извлекается медь. В кислых средах достигается практически количественная (до 95%) сорбция платины. Причем наряду с благородным металлом при pH 2-3 сорбируется до 30% цинка. При pH 4 сорбент проявляет высокую селективность к платине. Стоит отметить, что, в целом, никель, кобальт и кадмий, в сравнении с другими металлами, во всем кислотном интервале сорбируются незначительно.

Таким образом, сорбция на ПСХМТ позволяет осуществить групповое отделение свинца, меди и цинка при pH 8-9, при pH 4 — селективное отделение платины от сопутствующих металлов, а также частичное отделение цинка от свинца и меди при pH 2-3 после предварительного сорбирования благородного металла.

1. Неудачина Л. К., Голуб А. Я., Ятлук Ю. Г. и др. // Неорган. материалы. 2011. Т. 47, № 4. С. 492–498.

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ АППС

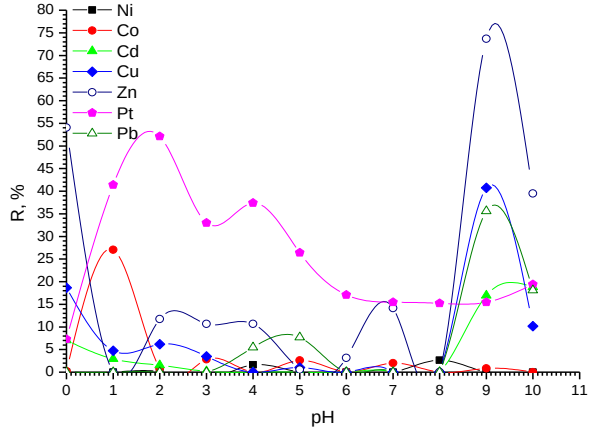
Дубровина А.А., Голуб А.Я., Неудачина Л.К.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Среди сорбционных материалов большой интерес представляют полисилоксаны с функциональными аминогруппами, закрепленными на поверхности сорбента и обеспечивающими селективность и полноту связывания извлекаемого из сложных растворов иона за счет сродства последнего к атому азота. Следует также отметить возможность количественного элюирования сорбируемых металлов малыми объемами минеральных кислот.

На кафедре аналитической химии ИЕН УрФУ активно исследуют сорбционные свойства модифицированных полисилоксанов по отношению к ионам меди (II), никеля (II), кобальта (II), свинца (II), кадмия (II), цинка (II), платины(IV). Содержащиеся вместе в реальных объектах ионы металлов могут конкурировать за сорбционные центры поглотителя, тем самым снижая степень извлечения друг друга сорбентом. В связи с этим основной целью данной работы является изучение сорбционного извлечения платины (IV) и неблагородных металлов при совместном

присутствии из модельных растворов полисилоксаном, модифицированным аминогруппами (АППС).

Сорбция металлов изучалась в статических условиях при постоянной ионной силе (0,1 М KNO_3). Для стабилизации кислотности использовался аммиачно-ацетатный буферный раствор.



Кислотно-основная зависимость сорбции ионов неблагородных металлов и платины (IV) АППС

$C^0_{Me} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3; $g_{сорбента} = 0{,}0050$ г; $d_{зерна} > 0.125$ нм; t = 24ч;

Можно выделить (см. рисунок) интервалы кислотности сорбции разных металлов. Из сильнощелочных растворов (pH 9) наиболее эффективно извлекаются цинк, медь, свинец и, в несколько меньшей степени, кадмий. Цинк, кроме того, в пределах 15% извлекается и в нейтральной (pH 7), и в умеренно кислых средах. Свинец незначительно извлекается при pH 5. Интерес представляют сильнокислые растворы, в которых наблюдаются максимумы сорбции платины, а также кобальта. Обращает на себя внимание высокий коэффициент извлечения цинка (II) при pH 0, поскольку такое поведение металла при сорбции из индивидуальных растворов на сходных по структуре сорбентах в литературе не описано.

Таким образом, существует возможность группового отделения цинка, свинца, кадмия и никеля от платины и кобальта. При pH 2-2,5 можно разделить кобальт и платину.

ИЗУЧЕНИЕ ДЕСОРБЦИИ ПЛАТИНЫ С ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИСИЛОКСАНА

Жукова Ю.Р., Голуб А.Я., Неудачина Л.К.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Кремнийорганические сорбенты обладают рядом ценных свойств, таких как химическая и термическая стойкость, механическая прочность, нерастворимость в воде, отсутствие собственной окраски, отсутствие явления набухания в воде и органических растворителях. Сорбенты с привитыми тиосодержащими группами проявляют высокое сродство к платиновым и ряду переходных металлов.

Полисилоксан, химически модифицированный тиомочевиной (ПСХМТ) представляет собой кремнийорганический сорбент, функционализированный азот- и серосодержащими группами. Впервые он был получен «золь-гель» методом в институте органического синтеза УрО РАН. Ранее [1] были исследованы условия сорбции платины (IV) на данном сорбенте, но аналитическое применение сорбционных способов концентрирования требует разработки методик регенерации сорбента. Целью данной работы является выбор наиболее эффективного десорбента и изучение условий десорбции ионов платины с поверхности ПСХМТ.

Десорбция проводилась последовательной двукратной обработкой полисилоксана, предварительно приведенного в контакт с раствором платины (IV) реагентами (см. таблицу) в течение 2 часов при непрерывном перемешивании при комнатной температуре и нагревании до 45°С. Далее раствор был отфильтрован через фильтр «синяя лента». Содержание платины в растворе было определено методом АЭС-ИСП (iCAP-6500).

Наиболее эффективным десорбентом является 0,5М раствор хлороводородной кислоты в 10% растворе тиомочевины. Это связано с образованием в кислых растворах устойчивых тиомочевинных комплексов платины. Снижение эффективности десорбции при увеличении концентрации хлороводородной кислоты связано с конкурентным взаимодействием протонов с функциональными группами сорбента. Более высокая концентрация тиомочевины в десорбирующем растворе незначительно повышает степень десорбции металла, однако затрудняет атомно-эмиссионное определение за счет кристаллизации тиокарбамида в капилляре спектрометра. Повышение температуры закономерно приводит к увеличению степени десорбции.

Результаты десорбции платины

Десорбирующий агент	Концентрация платины, мг/л			
	25оС		45оС	
	Кратность десорбции			
	1	2	1	2
10%-ый раствор тиомочевины в 2М HCl	14,74	4,10	25,29	3,89
15%-ый раствор тиомочевины в 2М HCl	16,86	5,32	25,25	3,23
10%-ый раствор тиомочевины в 0,5М HCl	20,02	4,32	31,45	4,04
15%-ый раствор тиомочевины	12,81	0,81	-	1,80
2М HCl	0,46	0,14	0,14	0,05

1. Неудачина Л.К., Голуб А.Я., Ятлук Ю.Г. и др. Сорбционные материалы на основе модифицированных полисилоксанов // Неорган. материалы. 2011. Т. 47, № 4. С. 492–498.

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ СУЛЬФОЭТИЛИРОВАНИЯ ХИТОЗАНА НА ЕГО СОРБЦИОННУЮ ЕМКОСТЬ

Усольцева М.К.[(1)], Петрова Ю.С.[(1)], Неудачина Л.К.[(1)], Пестов А.В.[(2)]
[(1)] Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
[(2)] Институт органического синтеза УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Хитозан является уникальным природным биополимером. Различные материалы на основе хитозана являются нетоксичными, биосовместимыми, что позволяет использовать их в медицине, косметологии, сельском хозяйстве и пищевой промышленности, а также для сорбции ионов различных металлов. Одной из основных физико-химических характеристик данных материалов является их сорбционная емкость.

Данная работа направлена на исследование зависимости сорбционной емкости по ионам водорода и констант диссоциации сорбентов на основе хитозана от степени их сульфоэтилирования.

Анализируемые сорбенты синтезированы в лаборатории органических материалов Института органического синтеза УрО РАН. На первой стадии синтеза путем полимераналогичных превращений получены натриевые соли N-2-сульфоэтилхитозанов (СЭХ) со степенью замеще-

ния атома водорода аминогруппы 0.3, 0.5, 0.7 и 1.0. последующую сшивку полученных таким образом водорастворимых образцов осуществляли глутаровым альдегидом в солянокислой среде, с дальнейшим промыванием сорбента гидроксидом калия, а затем водой до pH=7.0.

Значения обменной емкости сорбентов по OH^--ионам определяли в статических и динамических условиях методом обратного потенциометрического титрования. Значения обменной емкости по OH^--ионам в статических условиях для производных со степенями замещения 0.3, 0.5, 0.7 и 1.0 составили 1.867, 1.865, 1.763 и 1.602 ммоль/г соответственно. Стоит отметить, что эти данные коррелируют с результатами, полученными в динамических условиях. Относительно высокие значения обменной емкости СЭХ 0.3 и 0.5 обусловлены меньшей степенью их сшивки, нежели для сорбентов со степенью замещения 0.7 и 1.0.

Для определения констант диссоциации функциональных групп использовали метод отдельных навесок. Для этого в ряд мерных колб вносили по 0.02 г исследуемого сорбента, добавляли хлорид калия для создания постоянной ионной силы раствора и помещали различное количество соляной кислоты, после чего периодически измеряли pH на иономере, оснащенным стеклянным и хлоридсеребряным электродами.

Константы кислотно-основной диссоциации рассчитаны из данных потенциометрического титрования по уравнению Гендерсона-Гассельбаха. Установлено, что константа диссоциации в некоторой степени зависит от степени оттитрованности. Так, например, для сульфоэтилированного хитозана со степенью замещения 0.3 показатель кислотности варьируется от 6.5 до 8.7 при изменении степени оттитрованности от 0 до 1.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ МЕДИ (II) СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА В СТАТИЧЕСКИХ И ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Багазеева Е.И.[(1)], Петрова Ю.С.[(1)], Неудачина Л.К.[(1)], Пестов А.В.[(2)]
[(1)] Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
[(2)] Институт органического синтеза УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Известно, что содержание меди в органах и тканях человека колеблется от 6,5 до 60 мг на 1 кг сухой ткани, общая массовая доля составляет $1 \cdot 10^{-4}$%. Суточная потребность взрослого человека в данном элементе равна 2-3 мг [1]. Поскольку медь является биологически активным элементом, актуальной задачей является определение его мик-

роконцентраций в различных объектах окружающей среды. Для контроля за столь малой концентрацией меди необходимо проведение предварительного концентрирования подходящим сорбентом с целью последующего ее определения инструментальными методами.

Исследуемый в работе сорбент получен методом полимераналогичных превращений хитозана с использованием 2-бромэтансульфоната натрия. Полученный таким образом N-2-сульфоэтилхитозан со степенью замещения атомов водорода аминогруппы 1.0 (СЭХ 1.0) сшивали глутаровым альдегидом в солянокислой среде с последующим промыванием сорбента до pH=7.

Исследование сорбционных свойств СЭХ 1.0 по отношению к ионам меди (II) в статическом режиме проводили путем построения изотерм сорбции. Динамическое концентрирование меди (II) осуществляли путем пропускания растворов различных концентраций – 10^{-3} и 10^{-4} моль/дм^3 – через патрон, содержащий 0,1000 г. сорбента. При подготовке растворов использовали аммиачно-ацетатный буферный раствор с pH=6,5. Выходящий раствор собирали порциями по 10,0 см^3. Контроль концентрации растворов до и после сорбции осуществляли методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Полученная изотерма сорбции меди (II) СЭХ 1.0 обработана различными моделями (модели Лангмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радушкевича, Редлиха-Петерсона), из которых лучше всех полученные результаты описывает эмпирическая модель Фрейндлиха (R^2=0,907).

Динамическая обменная емкость СЭХ 1.0 по ионам меди (II) составила 0,05 и 0,24 ммоль/г для исходных концентраций иона, равных 10^{-4} и 10^{-3} моль/дм^3, соответственно. Установлено, что полная регенерация СЭХ 1.0 достигается при пропускании через патрон с сорбентом 10,0 см^3 0,1 моль/дм^3 соляной кислоты.

Таким образом, можно заключить, что N-2-сульфоэтилхитозан является перспективным материалом для концентрирования меди.

1. Хухрянский В.Г., Цыганенко А.Я., Павленко Н.В. Химия биогенных элементов. К. : Выща шк., 1990. 207 с.

ДИНАМИЧЕСКАЯ СОРБЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ СШИТЫМ СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННЫМ ХИТОЗАНОМ СО СТЕПЕНЬЮ ЗАМЕЩЕНИЯ АТОМОВ ВОДОРОДА АМИНОГРУППЫ 0.5

Яременко Д.А.[(1)], Петрова Ю.С.[(1)], Неудачина Л.К.[(1)], Пестов А.В.[(2)]
[(1)] Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
[(2)] Институт органического синтеза УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Концентрирование ионов металлов зачастую является необходимой стадией, предшествующей их дальнейшему определению различными методами. При этом большинство сорбционных процессов на практике реализуются в динамических условиях.

Цель настоящего исследования заключалась в изучении динамики сорбции ионов меди (II), кобальта(II), серебра(I), цинка (II), кадмия(II), марганца(II), никеля(II), магния(II), кальция(II), стронция (II), бария(II) и свинца (II) при совместном присутствии в аммиачно-ацетатном буферном растворе сшитым сульфоэтилированным хитозаном со степенью замещения атомов водорода аминогруппы 0.5 (СЭХ 0.5).

Исследуемый сорбент впервые синтезирован в лаборатории органических материалов Института органического синтеза УрО РАН путем получения сульфоэтилированного хитозана и последующей его сшивки глутаровым альдегидом [1].

Ранее установлено [2], что исследуемый сорбент является селективным по отношению к ионам меди (II) и серебра (I).

Сорбцию изучали в динамических условиях при пропускании 200.0 $см^3$ раствора, содержащего 10^{-4} $моль/дм^3$ каждого исследуемого иона металла, через патрон, заполненный СЭХ 0.5, при pH 6.5 (аммиачно-ацетатный буферный раствор) со скоростью 2 $см^3$/мин. Раствор, выходящий из патрона, собирали порциями по 10.0 $см^3$, определяли концентрацию ионов металлов в нем методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. После получения динамических выходных кривых проводили десорбцию сорбированных ионов 0.1 $моль/дм^3$ раствором азотной кислоты. В полученном элюате определяли концентрации ионов металлов.

В результате проведенных исследований установлено, что при сорбционном концентрировании исследуемых ионов металлов в динамическом режиме в максимальной степени извлекаются ионы серебра(I) и меди(II). Степень извлечения этих ионов металлов составляет 89 мкмоль/г и 32 мкмоль/г соответственно. Остальные ионы металлов СЭХ 0.5 извлекаются незначительно. Установлено, что 30 $см^3$ раствора 0.1

моль/дм^3 азотной кислоты достаточно для полного десорбирования ионов исследуемых металлов с данного сорбента.

Также было исследовано влияние концентрации ионов меди(II) на полноту ее извлечения СЭХ 0.5 в динамическом режиме при pH 6.0. Результаты показали, что количественно ионы меди(II) извлекаются СЭХ 0.5 в интервале концентраций от 0.001 до 0.1 мг/дм^3.

Таким образом, СЭХ 0.5 является перспективным сорбентом для концентрирования ионов меди(II) и серебра(I) из растворов сложного состава.

1. Пестов А.В., Петрова Ю.С., Бухарова А.В. и др. Синтез в геле и сорбционные свойства N-2-сульфоэтилхитозана // Журн. приклад. химии. 2013. Т. 86, № 2. С. 290–293.

2. Петрова Ю.С., Пестов А.В., Неудачина Л.К. и др. Селективные свойства сшитых модифицированных хитозанов // Аналитика Сибири и Дальнего Востока : Тез. докл. IX науч. конф., Сибир. федер. ун-т. Красноярск, 2012. С. 173.

ЭКСТРАКЦИЯ ЛИДОКАИНА ИЗ ВОДНЫХ СРЕД С ПРИМЕНЕНИЕМ СОЛЬВОТРОПНЫХ РЕАГЕНТОВ

Зыбенко М.В., Чибисова Т.В., Суханов П.Т., Коренман Я.И.
Воронежский государственный университет инженерных технологий
394036, г. Воронеж, пр. Революции, д. 19

Лидокаин оказывает местное обезболивающее воздействие, широко применяется в медицине, ветеринарии. Повышенное содержание в организме человека вызывает различные негативные реакции, вплоть до летального исхода. Токсические эффекты лидокаина возникают при превышении необходимой дозы, при случайном попадании в сосудистое русло, назначении пациентам, обладающим медленным метаболизмом веществ, а также при быстром введении препарата.

В связи с этим необходимо контролировать содержание лидокаина в биожидкостях и фармацевтических препаратах. Для апробации методики на реальных объектах необходима разработка экстракционных систем для практически полного извлечения лидокаина из водных сред.

Для экстракции лидокаина нами применены алкилацетаты (этил-, бутил- и пентилацетат). В качестве высаливателя применен практически насыщенный раствор карбоната калия. Введение в систему высаливателя при применении гидрофильных экстрагентов способствует образованию двух фаз, влияет на диэлектрическую проницаемость и ионную си-

лу раствора и обусловливает повышение количественных характеристик экстракции – коэффициентов распределения (*D*) и степени извлечения (R, %) лидокаина.

Экстракцию проводили при соотношении объемов водно-солевой и органической фаз 5:1, pH = 10. После установления межфазного равновесия водную фазу отделяли от органической, анализировали на спектрофотометре shimadzu uv mini-1240, l = 1 см, λ = 262 нм. Коэффициенты распределения и степень извлечения лидокана рассчитывали по известным уравнениям [1].

Экстракция лидокаина индивидуальными алкилацетатами обеспечивает степень извлечения не более, чем 75 %

Для повышения количественных характеристик экстракции в органическую фазу вводили сольвотропные реагенты (бензофенон, дифенил). Механизм их действия основан на образовании молекулярных комплексов с анестетиком, которые практически нерастворимы в воде и легко переходят в экстракт. При применении активного (кислородсодержащего) сольвотропного реагента (бензофенон) комплексы образуются за счет водородных связей, неактивного (дифенил) образуются менее прочные комплексы [2].

Установлено, что с повышением концентрации сольвотропных реагентов в растворах алкилацетатов коэффициенты распределения лидокаина закономерно возрастают. Так, максимальный коэффициент распределения лидокаина (D = 160) достигается при экстракции раствором бензофенона в этилацетате (20 мас. %). При этом степень извлечения лидокаина составляет 97 %. Применение дифенила (10 мас. %) позволяет увеличить степень извлечения лидокаина до 90 % (D = 47).

Экстракционная система из этилацетата и бензофенона (20 мас. %) может быть рекомендована для извлечения лидокаина из различных объектов с целью оперативного контроля за его содержанием.

1. Коренман Я. И., Чибисова Т.В. Экстракция новокаина из водных сред алифатическими спиртами с применением высаливателей // Вест. Воронеж. гос. ун-та инженер. технологий. 2012. № 4. С. 92–95.

2. Коренман Я. И., Пахомова О.А., Чибисова Т.В. Коэффициенты распределения новокаина в системах алифатический спирт (C_3 – C_9) – сольвотропный реагент – высаливатель – вода // Журн. физ. хим. 2013. Т. 87, № 7. С. 1239–1242.

ЭКСТРАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНЕСТЕЗИНА В МАЗИ «ГЕПАРИН»

Зыбенко М.В., Чибисова Т.В., Суханов П.Т., Коренман Я.И.
Воронежский государственный университет инженерных технологий
394036, г. Воронеж, пр. Революции, д. 19

Мазь «Гепарин» при нанесении на кожу оказывает противовоспалительное действие, обладает местным анальгезирующим эффектом. Применяется при поверхностном тромбофлебите конечностей, тромбозе геморроидальных вен, флебитах после повторных внутривенных инъекций.

При индивидуальной непереносимости компонентов, входящих в состав мази, или их передозировке в препарате, возможны различные местные аллергические реакции. В связи с этим необходим контроль за содержанием компонентов, в частности анестезина, в мази «Гепарин».

Нами разработана экстракционно-хроматографическая методика определения анестетика в препарате.

Мазь (10 мг) растворяли при нагревании в 30 $см^3$ дистиллированной воды. Полученную суспензию фильтровали через складчатый фильтр. К 10 $см^3$ фильтрата прибавляли карбонат калия до насыщения для образования двухфазной системы. Анестезин экстрагировали смесью этилового спирта и этилацетата (0,3:0,7 мол. д.) в течение 10 мин при соотношении объемов равновесных водно-солевой и органической фаз 15 : 3.

По ранее проведенным исследованиям установлено, что при применении данной смеси наблюдается синергетический эффект. При соотношении компонентов 0,3 мол. д. этилового спирта и 0,7 мол. д. этилацетата коэффициент распределения анестезина составляет 560, при этом степень извлечения из водных сред 99 %.

После расслаивания, экстракт отделяли от водной фазы, в количестве 0,01 $см^3$ наносили при помощи микрошприца на линию старта хроматографической пластины типа «Сорбфил» UV – 254, которую предварительно активировали в концентрированном растворе аммиака и высушивали при $100 \pm 5\ ^0C$.

При выборе подвижной фазы нами изучались различные двух- и трехкомпонентные системы, состоящие из гидрофильных (ацетон, ацетонитрил) и гидрофобных (гексан) компонентов.

Анестезин – слабое основание, поэтому необходимо учитывать кислотность подвижной фазы. Применение трихлоруксусной кислоты для подкисления системы предпочтительнее, чем ледяной уксусной, так как позволяет получить неразмытые пятна анестетика правильной фор-

мы. В качестве подвижной фазы применяли систему растворителей гексан – ацетон – ацетонитрил – трихлоруксусная кислота (3:3:3:0,1).

Хроматографировали в присутствии стандарта. Проявляли пятно анестетика реактивом Драгендорфа, при этом оно окрашивалось в коричневый цвет, фон пластины имел оранжевый цвет. Хроматограммы сканировали на планшетном сканере. Анестезин идентифицировали по величине коэффициента подвижности (R_f = 0,94 ± 0,02).

Содержание анестезина в мази «Гепарин» рассчитывали с применением компьютерной программы «Sorbfil TLC», по градуировочному графику в координатах: $y = 13656 \cdot x + 318$, где x – количество вещества, y – площадь пятна. Компьютерная обработка хроматограмм способствует снижению затрат времени и труда на получение информации о составе анализируемой пробы, а также улучшает статистические характеристики анализа [1].

Методика не требует наличия дорогостоящего оборудования, легковыполнима, экспрессна. Относительная погрешность определения анестезина не превышает 10 %.

1. Коренман Я.И., Чибисова Т.В., Суханов П.Т. и др. Экстракционно-хроматографическое определение местных анестетиков в водных средах // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17, № 4. С. 465–471.

ПРИМЕНЕНИЕ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Санникова Н.Ю., Суханов П.Т., Коренман Я.И.
Воронежский государственный университет инженерных технологий
394036, г. Воронеж, пр. Революции, д. 19

Нейронные сети – успешно развивающийся раздел искусственного интеллекта. Важное свойство нейронной сети – способность к обучению и обобщению накопленных знаний. Натренированная на ограниченном множестве данных сеть способна обобщать полученную информацию и, кроме того, показывать хорошие результаты на данных, не применявшихся в процессе обучения.

Цель применения ИНС – прогнозирование коэффициентов распределения пищевых красителей в различных экстракционных системах.

Для прогнозирования экстракционных характеристик красителей нами применен однослойный мультиперсептрон. Он состоит из нейро-

нов, расположен-ных на разных уровнях, причем помимо входного и выходного слоев имеется еще как минимум один внутренний (скрытый) слой искусственной нейронной сети.

Входные параметры для обучения ИНС:

- показатель гидрофильности красителей *N*;
- коэффициент подвижности R_f;
- число ароматических циклов, количество и характер заместителей;
- равновесное соотношение фаз в экстракционной системе;
- коэффициенты распределения красителей в системе гидрофильный растворитель – водно-солевой раствор D.

Обучающую выборку составляли для 3 красителей по 5 параметрам. Входные параметры в обучающей и тестовой выборках нормировали по уравнению:

$$x = \frac{x_i - (\max x_i + \min x_i)/2}{(\max x_i - \min x_i)/2},$$

где x – нормированное значение входного параметра; x_i – компонента входного вектора; $\max x_i$ и $\min x_i$ – максимальное и минимальное значения компоненты, вычисленные по всей обучающей выборке.

Показатели, описывающие строение красителей, нормировали по их присутствию или отсутствию (1 и –1 соответственно). Обучение проводили с заданной точностью ±0,002. Установлено, что наибольший вклад в прогнозирование коэффициентов распределения красителей вносит равновесного соотношения фаз после экстракции. Наименее значимый показатель – коэффициент R_f.

Для проверки соответствия сети поставленной задаче нейронную сеть тестировали на прогнозирование коэффициентов распределения красителя Е110 в системе гидрофильный растворитель – водный раствор $(NH_4)_2SO_4$:

Растворитель	Коэффициент распределения красителя		
	дано	прогноз	относительная погрешность, %
ацетон	1050	1100	4,7
1,4-диоксан	310	323	4,2
изопропиловый спирт	840	810	3,6

Полученная нейронная сеть прогнозирует коэффициенты распределения красителей с относительной погрешностью не более 4–5 %, что намного выше погрешности стандартных фотометрических методик определения (8-10 %).

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРАСИТЕЛЕЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОДВИЖНОЙ ФАЗЫ

Санникова Н.Ю., Суханов П.Т., Коренман Я.И.
Воронежский государственный университет инженерных технологий
394036, г. Воронеж, пр. Революции, д. 19

Актуальная задача аналитического контроля производства пищевых продуктов и фармацевтических препаратов (таблеток, оболочек капсул) – разработка надежных способов количественного определения синтетических красителей. Применение современных методов (ВЭЖХ, капиллярный электрофорез) связано с использованием сложного и дорогостоящего оборудования, требует специальной подготовки обслуживающего персонала и вряд ли перспективно для выполнения массовых анализов в условиях лабораторий пищевых предприятий. Решение задачи возможно с применением жидкостной экстракции и последующего анализа концентрата.

Цель исследования – разработка эффективных подвижных фаз для определения красителей методом хроматографии в тонком слое.

Объекты исследования – синтетические красители Е102, Е110, Е122, Е124, Е129, Е151. Данные соединения широко применяются для придания соответствующей окраски пищевым продуктам, безалкогольным напиткам и фармацевтическим препаратам. Однако чрезмерное употребление красителей с пищей может приводить к необратимым последствиям в организме человека (аллергия, заболевания печени).

Красители – высокогидрофильные соединения, поэтому подвижная фаза должна содержать воду (как основной компонент) и, при необходимости, гидрофильный растворитель. Нами изучены тройные смеси на основе н.бутилового, изобутилового, изопропилового и этилового спиртов, ацетона и воды. Установлено, что наиболее селективными системами для разделения синтетических красителей являются смеси:

1) изобутиловый (н.бутиловый) спирт – ацетон – вода;

2) изобутиловый (н.бутиловый) спирт – этиловый спирт– вода.

При замене воды в составе подвижной фазы раствором гидроксида калия с концентрацией 0,1 моль/дм^3 получают хроматограммы с бо-

лее четкими пятнами в области концентраций аналитов 10^{-5} – 10^{-6} моль/дм^3 вследствие увеличения гидрофильности неподвижной фазы.

Оптимальный состав подвижной фазы изобутиловый спирт – ацетон – 0,1 моль/дм^3 раствор КОН в объемном соотношении 0,5 : 0,2 : 0,3 обеспечивает полное разделение красителей. Коэффициенты подвижности (R_f) красителей при этом увеличиваются в ряду Е102< Е151< Е124<Е110<Е129<Е122.

С увеличением содержания КОН в подвижной фазе коэффициенты R_f возрастают, эффективность разделения красителей повышается, однако при этом разрушается алюминиевая подложка пластин. Увеличение содержания ацетона снижает степень разделения красителей.

Для достижения практически полного разделения красителей в подвижную фазу в качестве аминосодержащего компонента вводили 2-бензил-бензимидазола гидрохлорид (дибазол). При хроматографировании красители образуют с дибазолом ионные ассоциаты, которые проявляют свойства нейтральных молекул. При движении в слое гидрофильного сорбента на пластине ассоциаты практически не сорбируются, что приводит к увеличению коэффициентов R_f красителей и повышению эффективности хроматографирования.

В системе с дибазолом происходит более полное разделение красителей Е151 и Е102, Е110, Е129 и Е122. Минимально определяемые концентрации красителей в анализируемых водных растворах 0,1 – 0,01 мкг/дм^3. Относительная погрешность определения красителей с применением предложенной подвижной фазы и дибазола в качестве модифицирующего агента не превышает 10 %.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ТЫСЯЧЕЛИСТНИКА ОБЫКНОВЕННОГО (*ACHILLEA MILLEFOLIUM*) ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Соловьева Н.А., Торопова Д.М., Оленева Ю.Г., Пахомов П.М.
Тверской государственный университет
170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33

Растение способно к накоплению веществ различной природы из окружающей среды, как биологически активных, так и загрязняющих. Кроме того, при неблагоприятных условиях в растениях повышается концентрация фенольных соединений, которые играют роль защитных барьеров на пути механических, химических, термических факторов среды, а также болезнетворных воздействий. В связи с этим актуальным

является исследование изменений химического состава растений (лекарственных или биоиндикаторных), происходящих под влиянием экологических факторов, для оценки качества лекарственного сырья или уровня экологической обстановки. Цель работы − оценить влияние различных промышленных загрязнений на химический состав и морфологию тысячелистника обыкновенного с помощью методов Фурье-ИК и УФ спектроскопии, атомно-адсорбционной спектроскопии (ААС), рентгеновского микроанализа и растровой электронной микроскопии (РЭМ). Объектами исследования были образцы тысячелистника обыкновенного (*Achillea millefolium*), собранные в г. Твери в местах с различной антропогенной нагрузкой, в качестве контроля использовали образец готовой аптечной формы ЗАО «Здоровье».

Результаты исследований показывают, что химический состав тысячелистника обыкновенного чувствителен к воздействию антропогенных факторов. В ИК спектрах образцов из различных мест сбора имеются различия (по интенсивности и положению максимума) для следующего ряда характеристических полос: ~1734 $см^{-1}$ ($\nu_{C=O}$), ~1650–1620 $см^{-1}$ ($\nu_{-C=C-}$), ~1541 $см^{-1}$ (Амид II), ~1047$см^{-1}$ ($\nu_{-C-O-C-}$). Спектры поглощения спиртовых экстрактов в ультрафиолетовой области (200–500 нм) также имеют существенные различия, которые свидетельствует о различиях в составе и концентрации фенольных соединений в изучаемых образцах. Результаты ААС показали наличие тяжелых металлов в растениях, причем в ряде случаев в количествах, значительно превышающих ПДК этих металлов в почве. С помощью РЭМ получены изображения листьев и цветков образцов тысячелистника, в которых наблюдаются некоторые изменения анатомических признаков. Таким образом, спектральные методы анализа могут быть использованы для оценки степени загрязнения окружающей среды.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕОФИЛЛИНА В ПРЕПАРАТЕ «ТЕОПЭК»

Логинова О.А.[(1)], Коренман Я.И. [(1)], Мокшина Н.Я.[(2)], Солохин С.А. [(1)]

[(1)] Воронежский государственный университет инженерных технологий
394036, г. Воронеж, пр. Революции, д. 19

[(2)] Военный учебно-научный центр ВВС «Военно-воздушная академия»
394064, г. Воронеж, ул. Старых большевиков, д. 54а

Теофиллин – метилксантин, производное пурина, гетероциклический алкалоид растительного происхождения, содержится в камелии китайской, из которого готовят чай, в мате, в какао. Относится к группе

спазмолитиков и широко применяется для профилактики бронхоспазмов. Широко применяется в медицине при лечении бронхиальной астмы.

В медицинской практике применяется препарат «Теопэк», содержащий по 0,3 г теофиллина в каждой таблетке.

Известно, что при концентрации теофиллина в плазме крови более 20 мкг/мл наблюдаются желудочно-кишечные нарушения, головная боль, раздражительность.

С целью контроля качества и безопасности лекарственных препаратов на основе теофиллина нами разработана методика экстракционно-спектрофотометрического определения этого алкалоида в спазмолитических препаратах.

Методика анализа. Таблетку «Теопэк» тщательно измельчают в фарфоровой ступке и растворяют в насыщенном растворе карбоната калия. Раствор отфильтровывают, помещают в градуированную пробирку и извлекают теофиллин этиловым спиртом.

Затем 1 см^3 органического концентрата разбавляют в 25 раз дистиллированной водой, измеряют оптическую плотность полученного раствора на спектрофотометре SHIMADZU UV MINI-1240, длина светопоглощающего слоя 1 см, максимум светопоглощения при 272 нм.

Содержание теофиллина в экстракте (Q, мкг/см3) рассчитывают по формуле:

$$Q = \frac{1{,}03 \cdot 150 \cdot A}{950} \cdot 180{,}2 ,$$

где 1,03 – коэффициент, учитывающий потери теофиллина при экстракции; 150 – коэффициент, учитывающий кратность разбавления органического концентрата дистиллированной водой; A – оптическая плотность водного раствора кофеина; 950 – молярный коэффициент светопоглощения; 180,2 – молярная масса теофиллина.

По представленной медоки нами установлено содержание теофиллина в препарате «Теопэк» на допустимом уровне 0,28±0,03 г.

Разработанная методика позволяет определять теофиллин в фармацевтических препаратах при его минимальном содержании на уровне 0,03 мг/см^3.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (г/к № П2264 от 13.11.2009).

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕОБРОМИНА В СИСТЕМЕ АЛКИЛАЦЕТАТ – СУЛЬФАТ АММОНИЯ – ВОДА

Логинова О.А.[(1)], Коренман Я.И. [(1)], Мокшина Н.Я.[(2)], Солохин С.А.[(1)]
[(1)] Воронежский государственный университет инженерных технологий
394036, г. Воронеж, пр. Революции, д. 19
[(2)] Военный учебно-научный центр ВВС «Военно-воздушная академия»
394064, г. Воронеж, ул. Старых большевиков, д. 54а

Цель исследования состоит в изучении распределения пуриновых алкалоидов между алкилацетатами и водно-солевыми растворами с применением сольвотропного реагента – диоктилфталата, установлении некоторых закономерностей процесса. Объект исследования - теобромин (3,7 – метилксантин).

Алкилацетаты широко известны, как эффективные экстрагенты для извлечения пуриновых алкалоидов, в частности, кофеина. Однако в системах с растворителями, полностью или частично растворимыми в воде, необходимо введение в водную фазу до экстракции высаливателя. Соли снижают растворимость экстрагентов в воде, в результате образуется органическая фаза, снижается гидратация экстрагируемого соединения, повышаются коэффициенты распределения D. Предварительно установлено, что оптимальные параметры экстракции теобромина достигаются в системах с сульфатом аммония.

Методика эксперимента заключалась в приготовлении растворов сольвотропного реагента (диоктилфталата) с возрастающими концентрациями в эфире (этилацетат, бутилацетат, пентилацетат) и экстракции теобромина из водного раствора при 20 ± 2^0C.

Разработаны оптимальные условия экстракции: соотношение объемов водно-солевого раствора теобромина и экстрагента, продолжительность экстракции, pH. После расслоения фаз теобромин в равновесных водно-солевых растворах определяли спектрофотометрически (SHIMADZU UV MINI-1240, кварцевая кювета, $l = 1$ см, $\lambda = 272$ нм).

Установлено, что в гомологическом ряду алкилацетатов с возрастанием числа С−атомов их экстрагирующая способность по отношению к теобромину закономерно снижается. Это связано с уменьшением гидрофильности экстрагента, следовательно, ослаблением водородной связи между алкилацетатом и распределяемым веществом.

С повышением концентрации диоктилфталата в экстрагентах закономерно возрастают коэффициенты D. Это объясняется образованием легкорастворимых в экстрагентах и практически нерастворимых в воде молекулярных комплексов теобромина с диоктилфталатом.

Методика может быть применена как один из способов пробоподготовки при анализе пищевых и фармацевтических препаратов.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (г/к № П2264 от 13.11.2009).

ЭКСТРАКЦИОННО-ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ САХАРОЗЫ В ЦВЕТОЧНОМ МЕДЕ

Бычкова А.А.[(1)], Мокшина Н.Я.[(2)], Коренман Я.И.[(1)]

[(1)] Воронежский государственный университет инженерных технологий
394036, г. Воронеж, пр. Революции, д. 19

[(2)] Военный учебно-научный центр ВВС «Военно-воздушная академия»
394064, г. Воронеж, ул. Старых большевиков, д. 54а

В натуральном цветочном меде в зависимости от сорта растения-медоноса содержится редуцирующих углеводов не менее 76–82 г/100 г, сахарозы – не более 6–10 г/100 г. Массовую долю редуцирующих сахаров традиционно определяют фотометрически по реакции с феррицианидом калия. Государственный стандарт для селективного определения углеводного состава меда не существует.

Разработанная методика определения сахарозы в меде включает ее экстракционное концентрирование из водного-солевого раствора продукта бинарной смесью растворителей и потенциометрический анализ концентрата.

В качестве экстрагентов применяли бинарные смеси состава алкилацетат – алифатический спирт и ацетон – спирт (высаливатель – сульфат аммония). Экстракция сахарозы бинарными смесями растворителей сопровождается синергетическим эффектом, максимум отклонения коэффициентов распределения от аддитивности достигается при содержании этилацетата в смеси не более 0,5 мол. доли. Установлено, что наибольшие коэффициенты распределения сахарозы характерны для смесей ацетон – изопропиловый спирт в соотношении 1 : 1.

На основе известного способа определения многоатомного спирта сорбита – производного глюкозы разработана методика потенциометрического титрования сахарозы в неводной среде. Методика основана на кислотно-основной реакции, в которой сорбит − слабое основание. Экспериментально установлено, что для сахарозы такая реакция не характерна. Титрование сахарозосодержащего экстракта водным раствором борной кислоты в стандартной ячейке с ионоселективным стеклянным электродом не сопровождается заметным изменением pH экстракта. В то

же время при титровании экстракта спиртовым раствором борной кислоты резко изменяется электродный потенциал. Окисление сахарозы происходит по карбонильной группе до сахарной кислоты.

Для выбора индикаторного электрода сахарозу титровали в водном растворе и в изопропиловом спирте со стеклянным и платиновым электродами. Титрование растворов сахарозы с ионоселективным стеклянным электродом затруднено вследствие незначительного скачка на кривой титрования. Анализ концентрата проводили в стандартной ячейке (высокоомный иономер И-130); индикаторный электрод − платиновый, электрод сравнения – хлоридсеребряный; титрант – 0,1 М раствор борной кислоты в изопропиловом спирте. Органическую фазу предварительно разбавляли в 10 раз изопропиловым спиртом.

Проанализированы пробы цветочного полевого меда и меда отечественных производителей (ООО «Пчеловод», ООО «Горячеключевская пчеловодная компания»). Установлено, что во всех проанализированных пробах меда содержание сахарозы не превышает 8 г/100 г продукта, что соответствует требованиям ГОСТ для натурального цветочного меда.

Минимально определяемые концентрации сахарозы в водных вытяжках из меда по предлагаемой методике раздельного определения находятся в интервале 0,5 − 2 мкг/см^3, относительная погрешность – 7%.

ЭКСТРАКЦИЯ КАК МЕТОД ПРОБОПОДГОТОВКИ ПРИ ОПТИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ФРУКТОЗЫ И ГЛЮКОЗЫ В СОКАХ

Бычкова А.А.[(1)], *Мокшина Н.Я.*[(2)], *Коренман Я.И.*[(1)]

[(1)] Воронежский государственный университет инженерных технологий
394036, г. Воронеж, пр. Революции, д. 19

[(2)] Военный учебно-научный центр ВВС «Военно-воздушная академия»
394064, г. Воронеж, ул. Старых большевиков, д. 54а

В связи с широким распространением аллергических и диабетических заболеваний актуальность приобретает употребление фруктовых соков без добавления сахара. Сладкий вкус такой продукции обеспечивается за счет содержания натуральных сахаров (фруктоза, глюкоза) в специально подобранных сортах фруктов.

Содержание глюкозы и фруктозы в фруктовых и овощных соках, нектарах и сокосодержащих напитках согласно ГОСТ определяют фотометрически по реакции с фосфорилирующим комплексом ферментов. Продолжительность анализа с предварительной ферментативной обра-

боткой сока 50 – 80 мин при содержании глюкозы (фруктозы) в напитке 0,1 – 1,0 г/дм^3.

Разработанная нами методика определения фруктозы и глюкозы в натуральных соках включает экстракцию органическими растворителями и последующее определение оптическими методами анализа (фотометрия, поляриметрия).

Изучено распределение фруктозы и глюкозы в системах гидрофильный растворитель – водно-солевой раствор. Моносахариды - гидрофильные соединения, поэтому для экстракции применяли частично или полностью смешивающиеся с водой растворители (алифатические спирты, алкилацетаты, кетоны) в присутствии высаливателя(сульфат аммония, карбонат калия), необходимого для образования двухфазной системы. Вследствие неполярности углеводов степень их извлечения гидрофильными растворителями не превышает 80 %, что не позволяет рекомендовать перечисленные экстрагенты для их практически полного извлечения.

Применение трехкомпонентных смесей растворителей значительно повышает экстракционные характеристики моносахаридов. Максимальные коэффициенты распределения моносахаридов установлены при экстракции смесью этилацетат – ацетон – изопропиловый спирт при содержании ацетона в смеси не более 0,1 мол. доли. Так, при объемном соотношении этилацетата, ацетона и спирта 20 : 1 : 4 достигается практически полное извлечение фруктозы и глюкозы из водного раствора (95,6 и 94,1 %).

Содержание фруктозы в экстракте устанавливали фотометрически по реакции Селиванова. Органическую фазу, содержащую глюкозу, помещали в поляриметрическую трубку, заполняли ее дистиллированной водой и измеряли угол вращения плоскости поляризации света.

Установлено, что во всех проанализированных пробах сока из углеводов в наибольшем количестве содержится фруктоза, что характерно для соков, изготовленных из семечковых фруктов, например, яблок. Расхождение найденного содержания углеводов с заявленным производителем в пределах 5 %.

Разработанная нами методика определения моносахаридов в фруктовых соках оптическими методами анализа с предварительным экстракционным извлечением характеризуется следующими преимуществами по сравнению с ГОСТом: экспрессность (продолжительность анализа 30 – 35 мин), точность (относительная погрешность в пределах 5 %), не требуются дорогостоящее оборудование и реактивы, а также фильтрации или центрифугирования продукта на стадии пробоотбора.

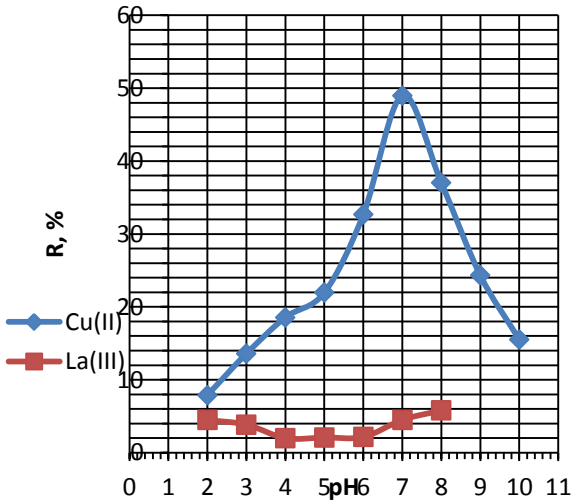
СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕДИ (II) ДИТИООКСАМИДНЫМ ПОЛИСИЛОКСАНОМ СО СТЕПЕНЬЮ ЗАМЕЩЕНИЯ АТОМА ВОДОРОДА АМИНОГРУППЫ 0,13

Малкова Е.М.[(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

Загрязнение объектов окружающей среды тяжелыми металлами считается одним из наиболее опасных [1]. В настоящее время для определения следов элементов наиболее перспективным является использование модифицированных материалов. Введение в матрицу органических лигандов позволяет получить эффективные сорбенты, способные селективно извлекать ионы различных металлов.

Поскольку тяжелые металлы проявляют сродство к атомам азота и серы, то для их извлечения интерес представляет полисилоксан с привитыми группами рубеановодородной кислоты, впервые синтезированный в Институте органического синтеза УрО РАН по "золь-гель"- методу.

Целью данного исследования являлось изучение сорбции меди(II) в аммиачно-ацетатном буферном растворе в диапазоне pH 2,0-10,0 в статических условиях методом ограниченного объема. Полученная зависимость приведена на рисунке.



Зависимость степени извлечения ионов меди(II) и лантана(III)
от кислотности сорбционного раствора
$C_{Me}=1\cdot10^{-4}$ моль/дм^3, g=0,0100 г; T=25°C

При уменьшении кислотности среды до pH=7,0 наблюдается увеличение степени извлечения ионов меди(II); при pH>7,0 происходит резкий спад сорбируемости металла. Максимальная степень извлечения достигает 50,0% в интервале pH от 6,5 до 8,0.

В аналогичных условиях изучалась сорбция ионов лантана(III). Из рисунка видно, что степень извлечения данного металла не превышает 6%. Таким образом, исследуемый сорбент можно использовать для селективного извлечения ионов меди(II) на фоне лантана(III).

1. Теплая Г.А. Тяжелые металлы как фактор загрязнения окружающей среды // Астрах. вест. эколог. образования. 2013. Т. 23, № 1. С. 182–192.

СЕКЦИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ И СТРУКТУРЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТОВ $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ (x = 0 – 0.6)

Политов Б.В., Иванов И.Л., Цветков Д.С.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Сложные оксиды со структурой перовскита являются объектом многочисленных исследований в связи с возможностью их потенциального применения в различных областях техники. Сложные оксиды состава $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ (x=0 - 0.6) на данный момент рассматриваются как перспективные материалы для кислородных сенсоров и катодов среднетемпературных твердооксидных топливных элементов. Для долгосрочной эксплуатации этих соединений очень важны условия их получения, границы существования, кристаллическая структура, а также совместимость друг с другом. Последний параметр особенно существенен при создании источников безопасной и дешёвой энергии - топливных элементов. Для его оценки необходимо знать стандартные термодинамические функции контактирующих веществ. Однако в литературе отсутствуют какие-либо термодинамические характеристики рассмотренных выше соединений, в том числе и стандартные энтальпии образования.

Поэтому целью данной работы является определение стандартной энтальпии образования сложных оксидов состава $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ (x=0-0.6) в зависимости от кислородной нестехиометрии.

В соответствии с поставленной задачей были разработаны и изготовлены две экспериментальные установки – закалочная печь, позволяющая контролировать содержание кислорода в образце методом высокотемпературной закалки, и калориметр переменной температуры с изотермической оболочкой, в котором проводились измерения теплот растворения образцов.

Образцы синтезировали по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям. Заключительный отжиг проводили при 1100°C на воздухе в течение 72 часов с промежуточными перетираниями и последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Идентификацию фаз проводили при помощи картотеки JCPDS и программного пакета «fpeak».

В ходе работы установлены зависимости теплот образования исследуемых веществ состава $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ (x = 0.2; 0.4; 0.6) от нестехиометричности по кислороду.

СОДЕРЖАНИЕ КИСЛОРОДА, ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ $YBaCo_2O_{6-\delta}$

Седнев А.Л., Цветков Д.С.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В последнее время $YBaCo_2O_{6-\delta}$ интенсивно изучается исследователями и рассматривается как многообещающий катодный материал для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Он обладает рядом замечательных свойств: высокой электронной и ионной проводимостью, большой подвижностью кислорода, небольшим коэффициентом термического расширения, близким к YSZ, но вопрос об устойчивости этого соединения недостаточно хорошо изучен и является актуальным, так как напрямую определяет применимость этого сложного оксида как катодного материала в ТОТЭ.

В настоящей работе образцы оксида $YBaCo_2O_{6-\delta}$ синтезировали по стандартной глицерин-нитратной технологии. В качестве исходных веществ использовали металлический кобальт и предварительно прокаленные оксид иттрия Y_2O_3, карбонат бария $BaCO_3$. Заключительный отжиг проводили при температуре 1100°C в течение 48 часов. Фазовый состав полученного оксида контролировали рентгенографически. Параметры ячейки: a=11.5944Å, b=7.4802Å

Средний коэффициент линейного термического расширения оксида $YBaCo_2O_{6-\delta}$, измерен на дилатометре DIL 402 C фирмы NetzschGmbh на воздухе в температурном интервале 25-1100°C со скоростью нагрева и охлаждения 2°C/мин. Он составил КЛТР=$1{,}36*10^{-5}K^{-1}$.

Электропроводность образца измерена четырех-контактным методом на постоянном токе при температурах 900, 950, 1000 и 1050°C в интервале парциальных давлений кислорода 10^{-5}-0.21 атм. Коэффициент Зеебека для $YBaCo_2O_{6+\delta}$ в температурном диапазоне 900-1050°C составил Q=14мВ/К. Показано, что $YBaCo_2O_{6-\delta}$ обладает высокой общей электропроводностью, положительное значение коэффициента Зеебека говорит о том, что основной переносчик заряда является положительно заряженным. Высокое значение электропроводности, порядка 10^2 См/см при 1000°C, позволяет заключить, что основным носителем заряда являются электронные дырки.

Недавно в литературе [1] появились сведения о том, что при T=800°C и парциальном давлении кислорода P=0.21атм $YBaCo_2O_{6+\delta}$ разлагается на кобальтиты $YCoO_3$ и $BaCoO_3$. Нами были подтверждены эти данные и более подробно изучена термодинамическая стабильность этого соединения. При температуре 1050°C граница термодинамической устойчивости $YBaCo_2O_{6-\delta}$ находится при $Po_2=10^{-2}$атм, а при температуре 900°C в районе $Po_2=10^{-4}$атм, на что указывает скачкообразное уменьшение электропроводности при переходе через соответствующие значения давления кислорода.

1. Jung-Hyun K., Young Nam K., Zhonghe B. et al. // Solid States Ionic. 2013. № 253. P. 81–87.

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛА МАЙЕНИТА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

Степарук А.С., Телегин С.В., Цветков Д.С., Зуев А.Ю.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Интерес исследователей к майениту (оксиалюминат кальция $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$), объясняется уникальной кристаллической структурой, построенных из ажурных элементов с внутренними полостями размером ~4Å Каркас майенита имеющий положительный заряд, нейтрализуется атомами кислорода O^{2-}. Поэтому химическую формулу майенита можно представить, как $(Ca_{12}Al_{14}O_{32})O$. Майенит является перспективным электродным материалом для твердооксидных топливных материалов, за счет высокой ион-кислородной проводимости. Майенит также способен поглощать воду, что обуславливает возможность протонной проводимости.

В данной работе синтез майенита был осуществлен по стандартной керамической технологии. В качестве исходных реагентов использовали γ-Al_2O_3 и $CaCO_3$. Исходные материалы прокаливали в течение 6-8 часов при температуре 500-550°C для удаления адсорбированной воды и/или углекислого газа. Смесь γ-Al_2O_3 и $CaCO_3$, эквивалентную стехиометрическому катионному составу майенита перетирали в среде этилового спирта и обжигали при температуре 1350°C в течение 12 часов. Фазовый состав синтезированных образцов контролировали рентгенофазовым анализом. Исследование проводили с помощью дифрактометра Equinox 3000 (Inel, France) в Cu Ka –излучении. Были проведены изме-

рения электропроводности и термогравиметрический анализ в атмосферах с различным содержанием кислорода и паров воды.

Методом зонной плавки в атмосфере аргона были получены монокристаллы майенита. На выращенном монокристалле произведено исследование термического расширения и общей электропроводности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-03-96118).

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $Ba_2Ni_{1-x}Mg_xMoO_6$

Скутина Л.С.[(1)], *Лягаева Ю.Г.*[(2)], *Филонова Е.А.*[(1)]

[(1)] Уральский федеральный университет

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

[(2)] Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Интерес исследователей к сложным оксидам со структурой двойного перовскита с общей формулой ММ'$MoO_{6-\delta}$ вызван в первую очередь тем, что данные оксиды могут быть использованы в качестве анодных материалов для среднетемпературных ТОТЭ. В связи с этим в настоящей работе поставлена цель по комплексному изучению свойств оксидов ряда $Ba_2Ni_{1-x}Mg_xMoO_6$.

Образцы состава $Ba_2Ni_{1-x}Mg_xMoO_6$ (x = 0.0; 0.25; 0.4; 0.5; 0.6; 0.75; 0.8; 1.0) были получены методом пиролиза полимерно-солевых композиций. Для исследования свойств $Ba_2Ni_{1-x}Mg_xMoO_6$ (x = 0.0; 0.25; 0.5) сформированы пленки методом прокатки с добавлением органической связки с последующим спеканием. Плотность и пористость материалов определена методом гидростатического взвешивания. Фазовый анализ оксидов проведён с помощью метода рентгеновской порошковой дифракции на дифрактометре Inel Equinox 3000 в *CuKα*-излучении. Идентификация фаз выполнена в программных пакетах *fpeak.exe* и *Main Menu*. Уточнение параметров кристаллической структуры образцов проведено методом полнопрофильного анализа Ритвелда с использованием программы *Fullprof*. Нейтронографические исследования образца Ba_2NiMoO_6 были выполнены на дифрактометре Д-7А, расположенном на горизонтальном канале реактора IVV 2M в ИФМ УрО РАН. С целью изучения структуры образцов $Ba_2Ni_{1-x}Mg_xMoO_6$ получены изображения в электронном микроскопе SEM JSM-5900 LV.

Измерения относительного расширения спечённых оксидов $Ba_2Ni_{1-x}Mg_xMoO_6$ с увеличением температуры на воздухе были проведены на дилатометрах DIL 402 C и TESA TRONIC T-80 в интервале температур 298–1373 K. С целью изучения термодинамической устойчивости Ba_2NiMoO_6 в восстановительной среде был проведён отжиг образца в термогравиметрической установке в смеси 50% H_2/N_2. Химическая совместимость сложного оксида Ba_2NiMoO_6 с электролитами $La_{0.88}Sr_{0.12}Ga_{0.82}Mg_{0.18}O_{2.85}$, $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$, $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{2-\delta}$, $BaCe_{0.8}Sm_{0.2}O_3$, $Ba_2In_2O_5$ и $Ba_2In_{1.67}W_{0.33}O_{5.5}$ была изучена методом контактных отжигов.

С целью изучения динамики синтеза сложного оксида Ba_2NiMoO_6 реакционная шихта была подвергнута рентгенофазовому анализу после пиролиза и после каждой стадии отжига при 1073, 1173, 1273 и 1373 K. Обнаружено, что целевая фаза образуется уже при 1073 K. По данным РФА сложные оксиды $Ba_2Ni_{1-x}Mg_xMoO_6$ (x = 0.0; 0.25; 0.5) при 300 K на воздухе имеют кубическую структуру (пространственная группа *Pm3m*). Согласно полученным данным ЛКТР для Ba_2NiMoO_6 в изученных температурных интервалах имеет значение $11.5\cdot10^{-6}$ K^{-1} (высокотемпературная рентгенография) и $13\cdot10^{-6}$ K^{-1} (дилатометрия). По данным термогравиметрического анализа установлено, что Ba_2NiMoO_6 в восстановительной атмосфере разлагается при T = 1165 K. Анализ рентгенограмм смесей Ba_2NiMoO_6 и изучаемых электролитов показал, что при температуре 1373 K оксид Ba_2NiMoO_6не реагирует только с электролитами $Ba_2In_2O_5$ и $Ba_2In_{1.67}W_{0.33}O_{5.5}$.

Приведены зависимости электропроводности от температуры и парциального давления кислорода для $Ba_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_6$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований 13-03-00065.

ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ЗАМЕЩЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Sr_{2-x}Ba_xNiMoO_6$

Носенко А.М., Скутина Л.С., Филонова Е.А.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Материалы, проявляющие одновременно диэлектрическое и магнитное упорядочение являются весьма востребованными при создании различных электронных устройств. Двойные перовскиты с общей формулой A_2NiMoO_6 (A=Sr, Ba) являются перспективными кандидатами, которые удовлетворяют данным требованиям. Кроме того, эти материалы находят применение в качестве анодов среднетемпературных топливных элементов.

В настоящей работе методом пиролиза полимерно-солевых композиций проведён синтез сложных оксидов состава $Sr_{2-x}Ba_xNiMoO_6$ (x=0.0; 0.25; 0.5; 0.75; 1.0; 1.25; 1.5; 1.75; 2.0). Стехиометрические количества $SrCO_3$, $BaCO_3$ и $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ были растворены в разбавленной азотной кислоте и затем смешаны с водным раствором $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \bullet 4H_2O$. После добавления раствора поливинилового спирта раствор был выпарен до образования порошка, который затем прокален в три стадии по 24 часа при 1173, 1273 и 1373 К. Заключительный отжиг проводили при 1373 К в течение 48 часов с последующей закалкой на комнатную температуру. Рентгенографические исследования образцов были проведены на дифрактометре Inel Equinox 3000, снабжённом высокотемпературной приставкой HDK S1 (Edmund Buechler GmbH). Уточнение параметров кристаллической структуры образцов было проведено методом полнопрофильного анализа Ритвелда с использованием программы *Fullprof*.

Образцы $Sr_{2-x}Ba_xNiMoO_6$ при 298 К в интервале составов $0.0 \le x \le 0.25$ обладали перовскитоподобной тетрагональной решёткой, изоструктурной граничному Sr_2NiMoO_6, тогда как в интервале составов $0.25 < x \le 2.0$ образцы обладали кубической решёткой, изоструктурной граничному Ba_2NiMoO_6. На основании анализа концентрационных зависимостей параметров и объёма элементарной ячейки ряда показано, что замещение стронция на барий в $Sr_{2-x}Ba_xNiMoO_6$ приводит к увеличению элементарной ячейки, обусловленное размерным эффектом. Анализ температурных зависимостей параметров и объёма элементарной ячейки $Sr_{1.75}Ba_{0.25}NiMoO_6$ в интервале температур позволяет сделать вывод о наличии кристаллоструктурного перехода из тетрагональной в кубическую структуру при температуре 380 К, что ниже температуры кристал-

лоструктурного перехода (508 К) граничного Sr_2NiMoO_6. Таким образом, тетрагональные искажения перовскитной структуры у $Sr_{1.75}Ba_{0.25}NiMoO_6$ снимаются при более низкой температуре, чем у Sr_2NiMoO_6.

Для ряда двойных перовскитов $Sr_{2-x}Ba_xNiMoO_6$ по данным о величинах ионных радиусов, приведённых в [1], были вычислены факторы толерантности *t* [2]. Полученные результаты хорошо иллюстрируют геометрическую природу структурного перехода из тетрагональной в кубическую фазу для ряда $Sr_{2-x}Ba_xNiMoO_6$: при y≈0.3.

1. Shannon R. D., Prewitt C. T. Effective ionic radii in oxides and fluorides // Acta Cryst. 1969. V. 25B. P. 925–946.

2. Howell T.G., Kuhnell C.P., Reitz T.L. et al. A_2MgMoO_6 (A=Sr, Ba) for use as sulfur tolerant anodes // J. Power Sources. 2013. V. 221. P. 217–227.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований 13-03-00065.

СИНТЕЗ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЖНООКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ

Чумак Н.А., Русских О.В., Чезганов Д.С., Остроушко А.А.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

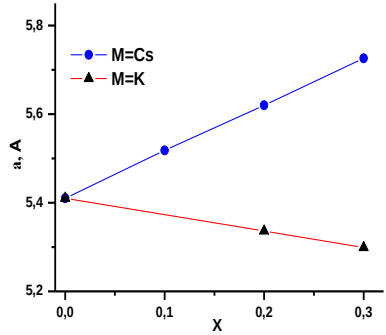
Актуальной проблемой в настоящее время является защита окружающей среды от техногенного воздействия. Реализация решения данной проблемы состоит как в уменьшении выбросов путем модернизации производств или транспортных средств, так и их очистки с использованием каталитических методов.

К одним из перспективных материалов, для создания каталитических устройств дожига углеродсодержащих веществ, относятся сложнооксидные композиции на основе диоксида церия, использование которых позволяет уменьшить содержание металлов платиновой группы в готовом изделии [1].

В настоящей работе методом пиролиза полимерно-солевых композиций был проведен синтез сложнооксидных материалов на основе диоксида церия $Ce_{1-x}M_xO_2$ (x=0 – 0.4). Для дальнейшего изучения влияния природы допирующего иона на каталитические свойства были выбраны металлы I группы (Na, K, Cs, Ag) и d-металлы (Fe, Ni, Co). Для

синтеза в качестве исходных солевых компонентов использовали нитраты соответствующих металлов, полимерного компонента – поливиниловый спирт. Окончательную термообработку порошковых сложных оксидов проводили при 650ºС в течении 48 часов.

Фазовый состав полученных сложнооксидных композиций был изучен методом РФА на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (CuKα, λ = 1,5418 Å, 2Θ=20º-70º). Идентификация фаз проведена с использованием картотеки ICDD, расчет кристаллографических параметров проводили с помощью программы FullProf (см. рисунок).



Зависимость параметра элементарной ячейки (a)
от количества введенного допанта (*x*) для $Ce_{1-x}M_xO_2$ (пр.гр. *Fm3m*).

Измерения удельной поверхности проводили с помощью анализатора TriStar 3020, в основе измерений которого лежит метод БЭТ. Изучение морфологии полученных образцов – при помощи электронного микроскопа (AURIGA (CrossBeam, Carl Zeiss NTS)).

Была изучена каталитическая активность полученных образцов, в том числе и нанесенных, в реакциях окисления монооксида углерода и «реальной» дизельной сажи, образующейся при неполном сгорании топлива.

1. Порсин А.В., Аликин Е.А. и др. // Катализ в промышленности. 2007. № 6. С. 39–45.

Работа выполнена при финансовой поддержке УрФУ в рамках реализации Программы развития УрФУ для победителей конкурса «Молодые ученые УрФУ» и Министерства образования и науки (код проекта 2343).

ПОЛУЧЕНИЕ И АТТЕСТАЦИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СОСТАВА $Bi_7Nb_{2-x}La_xO_{15.5\pm\delta}$

Федина А.А., Емельянова Ю.В.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Проблема поиска подходящего материала основного компонента электрохимической ячейки - электролита, к настоящему времени не потеряла своей актуальности. Несмотря на многочисленные исследования в этой области на данный момент лучшего материала, чем допированный оксид висмута пока не найдено.

Проводимость delta-Bi_2O_3 на один – два порядка больше, чем проводимость допированного оксида циркония YSZ. Фаза delta-Bi_2O_3 со структурой флюорита устойчива только в узком температурном диапазоне и может быть стабилизирована при комнатной температуре путём замещения висмута различными катионами, такими как Nb, Y, Ta, редкоземельные элементы.

Настоящая работа посвящена синтезу, уточнению кристаллической структуры и физико-химических свойств замещенных ниобатов висмута состава $Bi_7Nb_{2-x}La_xO_{15.5\pm\delta}$ ($0.1 \le x \le 1.0$).

Твердые растворы $Bi_7Nb_{2-x}La_xO_{15.5\pm\delta}$ получали по стандартной керамической технологии на воздухе с промежуточными перетираниями в агатовой ступке в среде этилового спирта. Аттестация полученных составов производилась методом РФА. Для однофазных образцов рассчитаны параметры элементарной ячейки. Измерена объемная плотность образцов.

Электропроводность твердых растворов исследована методом импедансной спектроскопии в диапазоне температур 200-800°С. Измерения проводились двухконтактным методом с платиновыми электродами на предварительно подготовленных спеченных брикетах. Оценены параметры импеданса, подобраны эквивалентные схемы ячеек. Выявлены наиболее перспективные по величине общей электропроводности термической стабильности составы.

По результатам данной работы определены образцы с наибольшей электропроводностью и установлено наилучшее соотношение концентрации лантана, висмута и ниобия в ниобатах висмута.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №14-03-31191.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФАЗ В СИСТЕМЕ $La_{1-x}Ba_xMn_{1-y}Fe_yO_3$

Шевелёва В.Э.[(1)], *Пикалова Е.Ю.*[(1,2)], *Русских О.В.*[(1)], *Филонова Е.А.*[(1)]
[(1)] Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
[(2)] Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Объектом настоящего исследования является допированный по *A*-подрешётке барием и по *B*-подрешётке железом манганит лантана $LaMnO_{3+\delta}$, широкое изучение которого обусловлено потенциальным использованием замещённых манганитов лантана в качестве катодов твердооксидных топливных элементов [1] и катализаторов реакции окисления монооксида углерода [2].

Цель работы заключалась в изучении влияния допирования $LaMnO_{3+\delta}$ на его физико-химические свойства. Образцы общего состава $La_{1-x}Ba_xMn_{1-y}Fe_yO_3$ (x = 0.0, y =0.0; x = 0.2, y =0.1; x = 0.1, y =0.9; x = 0.0, y =1.0) были синтезированы по стандартной керамической технологии в температурном интервале 1123-1373 К. Фазовый анализ образцов, закалённых с 1373 К, выполнен при помощи метода рентгеновской порошковой дифракции на дифрактометре Inel Equinox 3000 в *CuKα*-излучении. Идентификация фаз проведена в программных пакетах *fpeak.exe* и *Main Menu*. Уточнение параметров кристаллической структуры образцов выполнено методом полнопрофильного анализа Ритвелда с использованием программы *Fullprof*. Для измерения термического расширения и электропроводности образцы были сформированы в виде пленок методом прокатки с добавлением органической связки с последующим спеканием при 1623 К и 1723 К.

Температурные зависимости линейного удлинения образцов получены на высокотемпературном дилатометре в диапазоне температур 303–1173 К со скоростью съемки 573К/час. Первоначальную длину образца измеряли микрометром с точностью до 0.01 мм.

Электрическая проводимость образцов измерена четырехзондовым методом в температурном интервале 673–1173К. Измерения проводили после достижения системой состояния равновесия при фиксированном значении температуры. Температуру в печи контролировали термопарой типа ПП–1.

Для измерения каталитической активности образцы готовили в форме гранул: формовали в таблетки, а затем дробили и просеивали через сита с заданным размером ячеек, отбирая фракцию d=1,4-1,6 мм.

Реакция окисления CO проводилась в реакторе проточного типа, в котором реализован режим, максимально близкий к идеальному вытеснению. Перед началом эксперимента в реактор загружались гранулы катализатора, после этого подавали реакционную смесь. Содержание CO в газовой смеси составляло не более 0,2 об. %, скорость газового потока составляла примерно 1 литр в минуту, удельная нагрузка на катализатор при этом составляла 60000 $час^{-1}$. Для определения содержания оксида углерода в исходной и конечной реакционных смесях был использован газоанализатор Testo-350 XL. Экспериментальные данные в виде температурных зависимостей степени превращения CO получали при ступенчатом нагревании реакционной зоны.

1. Zhang L., Xinbing Chen, San Ping Jiang et al. Characterization of doped $La_{0.7}A_{0.3}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$ (A=Ca, Sr, Ba) electrodes for solid oxide fuel cells // Solid State Ionics. 2009. V. 180. P. 1076–1082.

2. Watanabe R., Sekine Y., Matsukata M. et al. Novel Perovskite-Type Oxide Catalysts for Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene // J. Catal. Lett. 2009. V. 131. P. 54–58.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 13-03-96098 р_урал_а).

КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ, ОБЩАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ТЕРМО-ЭДС $La_{1.5}Sr_{0.5}Co_{1-x}Ni_xO_{4\pm\delta}$

Баталов В.Р., Гилев А.Р., Киселев Е.А., Черепанов В.А.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Получение новых материалов является важной задачей, составляющей основу научно-технического прогресса в различных отраслях производства. Особое место среди этих соединений занимают фазы Раддлесдена-Поппера с общей формулой $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, где A – лантаноид и/или ЩЗМ, *B* – 3*d*-металл, n=1,2,3…∞.

Наиболее изученными фазами при высоких температурах являются члены ряда с n=∞, со структурой перовскита, которые характеризуются преимущественно дефицитным по кислороду составом $ABO_{3-\delta}$. Менее изучены члены ряда с n=1, имеющих тетрагональную структуру типа K_2NiF_4, которые могут быть как сверхстехиометричными $A_2BO_{4+\delta}$, так и дефицитными по кислороду фазами $A_2BO_{4-\delta}$.

Перовскитоподобные оксиды $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ могут применяться, как электродные материалы в твёрдооксидных топливных элементах, в га-

зовых датчиках и электрохимических конверторах. С точки зрения применения в качестве электродных материалов в ТОТЭ, фазы типа $A_2BO_{4\pm\delta}$ имеют ряд преимуществ в сравнении с перовскитами $ABO_{3-\delta}$: близкие КТР к твердооксидным электролитным материалам и незначительные коэффициенты изотермического (химического) расширения, быстрый кислородный обмен с окружающей средой за счет междоузельного (обычно сверхстехиометричного) кислорода. Вместе с этим, они уступают в электропроводящих свойствах фазам со структурой перовскита. Поэтому основной практической задачей для данного класса сложнооксидных соединений является повышение их электропроводящих свойств, которое реализуется за счет модифицирования катионного состава (A и B) в $A_2BO_{4\pm\delta}$.

Целью настоящей работы являлось исследование общей электропроводности, термо-ЭДС и кислородной нестехиометрии сложных оксидов состава $La_{1.5}Sr_{0.5}Co_{1-x}Ni_xO_{4-\delta}$ (x=0.2,0.3,0.5,0.8) в зависимости от температуры.

Образцы общего состава $La_{1.5}Sr_{0.5}Co_{1-x}Ni_xO_{4-\delta}$ были синтезированы цитратным методом. В качестве исходных веществ использовались Co, $SrCO_3$, $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ и $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Отжиг образцов проводили в интервале температур 900-1100°C в течение 3-5 суток с промежуточными перетираниями.

По данным РФА установлено, что все полученные образцы $La_{1.5}Sr_{0.5}Co_{1-x}Ni_xO_{4-\delta}$ (x=0.2,0.3,0.5,0.8) изоструктурны родоначальнику ряда $La_2NiO_{4\pm\delta}$ (пр. гр. *I4/mmm*).

Для исследования электропроводности и термо-ЭДС однофазные составы прессовали в виде брусков и спекали при 1350°C в течении 12 часов на воздухе. Относительная плотность спеченных образцов не превышала 90%.

Общую электропроводность и термо-ЭДС оксидов измеряли четырёхзондовым методом на постоянном токе в интервале температур 100-1000°C на воздухе с шагом 50°C в режиме охлаждения с помощью измерительной системы Zirconia-318 M.

Кислородную нестехиометрию оксидов $La_{1.5}Sr_{0.5}Co_{1-x}Ni_xO_{4-\delta}$ определяли методом ТГА с помощью термоанализатора STA 409 PC Luxx (Netzsch).

Было установлено, что общая электропроводность для всех составов сильно возрастает, а коэффициенты термо-ЭДС убывают при увеличении температуры, что может указывать на активационный характер проводимости.

КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ФАЗ $(La,Sr)_2(Fe,Ni)O_{4\pm\delta}$

Гилев А.Р., Киселев Е.А., Черепанов В.А.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В работе исследованы соединения из системы La-Sr-Ni-Fe-O: $La_{1.2}Sr_{0.8}Fe_{0.1}Ni_{0.9}O_{4-\delta}$ (6419), $La_{1.2}Sr_{0.8}Fe_{0.2}Ni_{0.8}O_{4-\delta}$ (6428), $La_{1.2}Sr_{0.8}Fe_{0.5}Ni_{0.5}O_{4-\delta}$ (6455), $LaSrFe_{0.5}Ni_{0.5}O_{4-\delta}$ (5555), $La_{1.4}Sr_{0.6}Fe_{0.5}Ni_{0.5}O_{4+\delta}$ (7355), $La_{1.4}Sr_{0.6}Fe_{0.1}Ni_{0.9}O_{4+\delta}$ (7319), $La_{1.4}Sr_{0.6}Fe_{0.3}Ni_{0.7}O_{4+\delta}$ (7337), $La_{1.5}Sr_{0.5}Fe_{0.4}Ni_{0.6}O_{4+\delta}$ (752546), $La_{1.4}Sr_{0.6}Fe_{0.4}Ni_{0.6}O_{4+\delta}$ (7346).

Кислородная нестехиометрия рассматриваемых сложных оксидов была исследована методом ТГА (рис. 1, *а*). Установлено, что увеличение концентрации стронция значительно уменьшает величину кислородной нестехиометрии δ в $(La,Sr)_2(Fe,Ni)O_{4+\delta}$. Это обусловлено преимущественно компенсацией отрицательного заряда в позициях лантана $Sr_{La}^{/}$ положительно заряженными кислородными вакансиями V^{**}, возникающего при замещении лантана на стронций.

Электропроводность образцов измеряли как функцию температуры и парциального давления кислорода с использованием четырехконтактного метода при постоянном токе. Температурная зависимость электропроводности носит полупроводниковый характер и в координатах $\ln(\sigma T) = f(1/T)$ имеет линейный вид (рис. 1, *б*), что свидетельствует об активационном характере проводимости. Уменьшение электропроводности при понижении $P(O_2)$, вероятно, обусловлено уменьшением концентрации электронных дырок, которые в данном случае являются основными носителями заряда (рис. 2, *а*).

Концентрация допантов значительно влияет на транспортные свойства, что, вероятно, обусловлено изменением степеней окисления *3d*-металлов при внесении допантов в А- и В-подрешетки (рис. 2, *б*).

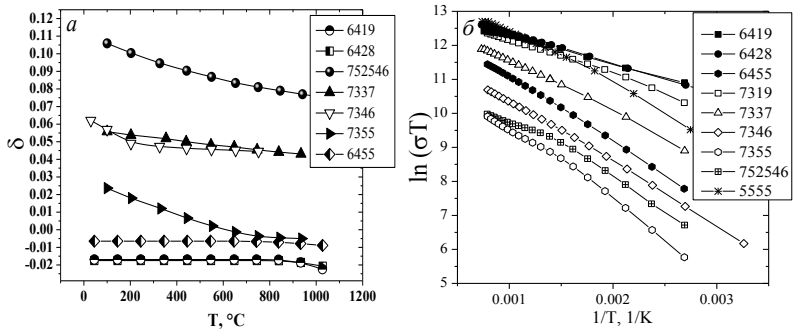


Рис. 1 : *а* - зависимость кислородной нестехиометрии $La_{2-x}Sr_xFe_yNi_{1-y}O_{4\pm\delta}$ от температуры; *б* – зависимость электропроводности $La_{2-x}Sr_xFe_yNi_{1-y}O_{4\pm\delta}$ от температуры в координатах $\ln(\sigma T) = f(1/T)$

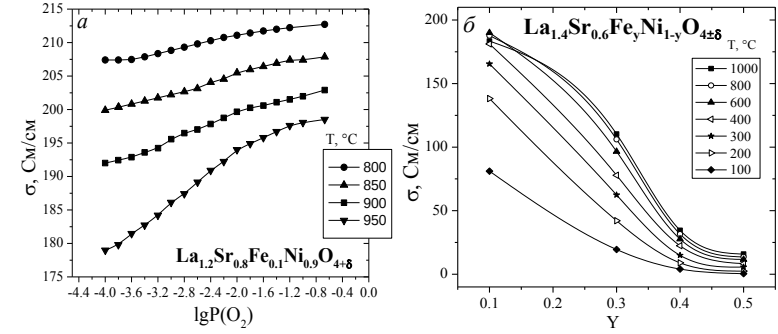


Рис. 2 : *а* – зависимость электропроводности $La_{1.2}Sr_{0.8}Fe_{0.1}Ni_{0.9}O_{4-\delta}$ от парциального давления кислорода; *б* – зависимость электропроводности $La_{1.4}Sr_{0.6}Fe_yNi_{1-y}O_{4-\delta}$ от концентрации железа

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 13-03-00958).

УТОЧНЕНИЕ ФАЗОВЫХ СООТНОШЕНИЙ В КВАЗИЧЕТВЕРНОЙ СИСТЕМЕ La_2NiO_4-“$La_2FeO_{4.5}$”-“$Sr_2FeO_{3.5}$”-“Sr_2NiO_3”

Епифанова А.А., Гилев А.Р., Киселев Е.А., Черепанов В.А.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Целью настоящей работы являлось уточнение фазовых соотношений на изобарно-изотермическом сечении диаграммы состояния квазичетверной системы La_2NiO_4-“$La_2FeO_{4.5}$”-“$Sr_2FeO_{3.5}$”-“Sr_2NiO_3” в области, обогащенной по стронцию, и исследование общей электропроводности, кислородной нестехиометрии для составов $(La_{0,7}Sr_{0,3})_2Fe_{0,4}Ni_{0,6}O_{4\pm\delta}$ и $(La_{0,75}Sr_{0,25})_2Fe_{0,4}Ni_{0,6}O_{4\pm\delta}$ как функции температуры в интервале 100-1000°C на воздухе.

С этой целью были синтезированы 20 образцов общего состава $(La_{1-x}Sr_x)_2Fe_{1-y}Ni_yO_{4\pm\delta}$ по глицин-нитратной технологии с использованием следующих реактивов $La(NO_3)_3\times6H_2O$, $Ni(CH_3COO)_2\times4H_2O$, H_2NCH_2COOH, $SrCO_3$, $FeC_2O_4\times2H_2O$. Образцы отжигали на воздухе при температуре 1100°C в течение 5-8 суток с промежуточными перетираниями через каждые 20 часов отжига. Для измерения электропроводности составов $(La_{0,7}Sr_{0,3})_2Fe_{04}Ni_{0,6}O_{4\pm\delta}$ и $(La_{0,75}Sr_{0,25})_2Fe_{0,4}Ni_{0,6}O_{4\pm\delta}$ однофазные образцы прессовали в виде брусков и спекали при 1350°C в течение 12 часов.

Фазовый состав всех синтезируемых образцов контролировали методом РФА. Съемку образцов проводили на дифрактометрах ДРОН-6 (Cu-Kα излучение) и Equinox 3000 (Fe-Kα/Cu-Kα излучения) в интервале углов $10 \le 2\theta,^\circ \le 90$. Идентификацию фаз осуществляли с помощью картотеки PDF-2 ICDD 2010. Структурные параметры уточняли методом Ритвелда в приложении FullProf.

По результатам РФА из неоднофазной области диаграммы состояния системы La_2NiO_4-“$La_2FeO_{4.5}$”-“$Sr_2FeO_{3.5}$”-“Sr_2NiO_3” в качестве примесной фазы в трех образцах номинального состава $(La_{0,3}Sr_{0,7})_2Fe_{0,6}Ni_{0,4}O_{4\pm\delta}$, $(La_{0,2}Sr_{0,8})_2Fe_{0,6}Ni_{0,4}O_{4\pm\delta}$, $(La_{0,1}Sr_{0,9})_2Fe_{0,6}Ni_{0,4}O_{4\pm\delta}$ была обнаружена новая фаза с соотношением катионов (La,Sr):(Fe,Ni)=2:1, имеющая гексагональную симметрию и кристаллизующаяся в пространственной группе $P6_3mc$ с уточненными параметрами элементарной ячейки $a=b=11.6923$ (3) Å и $c=6.9200$ (2) Å. Методом Ритвелда было оценено максимальное содержание гексагональной фазы (~30 %) в образце номинального состава $La_{0.4}Sr_{1.6}Fe_{0.6}Ni_{0.4}O_{4\pm\delta}$, который также содержал тетрагональные фазы со структурой типа K_2NiF_4, твердый раствор $Sr_3(Fe,Ni)_2O_{7\pm\delta}$ и следовые количества оксида стронция.

Исходя из анализа содержание обнаруженной гексагональной фазы и его изоструктурного аналога, предположительная формула нового соединения может быть записана как $Sr_6La_2(Fe,Ni)_4O_{15}$.

В обогащенной по лантану области диаграммы состояния не было обнаружено новых соединений, а в качестве примесных фаз были обнаружены оксид лантана La_2O_3 и фазы со структурой перовскита $(La,Sr)(Fe,Ni)O_3$.

Для составов $(La_{0,7}Sr_{0,3})_2Fe_{0,3}Ni_{0,7}O_{4\pm\delta}$ и $(La_{0,75}Sr_{0,25})_2Fe_{0,4}Ni_{0,6}O_{4\pm\delta}$ была измерена общая электропроводность четырех-контактным методом на постоянном токе в диапазоне температур 100-1100°С, которая носит активационный характер. При 1000°С значения общей удельной электропроводности составили 110 См/см и 18 См/см

Методом ТГА была оценена кислородная нестехиометрия для образцов состава $(La_{0,7}Sr_{0,3})_2Fe_{04}Ni_{0,6}O_{4\pm\delta}$ и $(La_{0,75}Sr_{0,25})_2Fe_{0,4}Ni_{0,6}O_{4\pm\delta}$ как функция температуры в интервале 100-1000°С на воздухе. Установлено, что оба состава являются сверхстехиометричными соединениями во всем интервале исследуемых параметров.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 13-03-00958).

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА И СВОЙСТВА ОКСИДОВ $BaFe_{1-x}(Co,Y)_xO_{3-\delta}$

Брюзгина А.В., Урусова А.С., Аксёнова Т.В.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

На сегодняшний день перспектива использования соединений с перовскитоподобной структурой в качестве материалов электродов высокотемпературных топливных элементов и катализаторов дожига выхлопных газов [1], ставит задачи по оптимизации условий их синтеза и комплексному изучению свойств.

Объектами настоящего исследования являются допированные по B-подрешетке ферриты бария $BaFe_{1-x}(Co,Y)_xO_{3-\delta}$. Образцы для исследования были получены по стандартной керамической и глицирин-нитратной технологиям. Отжиг образцов проводили при температуре 1123–1373 К на воздухе.

Рентгенографические данные для $BaFeO_{3-\delta}$ хорошо описывались в орторомбической ячейке (пр. гр. *P21212*), с параметрами: a=5.958 Å, b=16.502 Å, c=11.008 Å. Было установлено, что введение иттрия в под-

решетку железа приводит к образованию твёрдого раствора $BaFe_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$, стабилизируя кубическую перовскитовую структуру.

Для определения возможности замещения железа на другие *3d*-переходные металлы и образования твёрдых растворов состава $BaFe_{0.9-x}Y_{0.1}Me_xO_{3-\delta}$, где Me = Co, Ni, Cu методом твердофазного синтеза были приготовлены образцы в интервале составов $0.0 \le x \le 0.2$ с шагом 0.05. Из данных РФА было установлено, что замещение железа на никель или медь в указанных условиях не приводит к образованию твёрдых растворов состава $BaFe_{0.9-x}Y_{0.1}Me_xO_{3-\delta}$ (Me = Ni, Cu), а замещение железа на кобальт привело к образованию твёрдых растворов состава $BaFe_{0.9-x}Y_{0.1}Co_xO_{3-\delta}$. Область гомогенности сложных оксидов $BaFe_{0.9-x}Y_{0.1}Co_xO_{3-\delta}$ простирается до содержания кобальта в 0.15. Дифрактограммы образцов была проиндексированы в рамках кубической ячейки, пространственная группа *Pm3m*.

При введении кобальта в подрешетку железа в $BaFe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ наблюдается монотонное уменьшение параметров и объёма ячеек твёрдых растворов $BaFe_{0.9-y}Y_{0.1}Co_yO_{3-\delta}$, что объясняется размерным эффектом.

С помощью метода дифракции лазерного луча определен размер частиц порошков $BaFe_{0.9-y}Y_{0.1}Co_yO_{3-\delta}$.

Методом термогравиметрического анализа для оксидов $BaFe_{1-x}(Co,Y)_xO_{3-\delta}$ получены зависимости кислородной нестехиометрии (δ) от температуры T=298–1373 K на воздухе.

Показано, что введение кобальта в позицию железа в $BaFe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ приводит к уменьшению содержания кислорода в образцах. Вследствие того, что внедряемый в B-подрешетку кобальт облегчает вакансионное разупорядочение кислородной решетки, так как становится полностью или частично акцептором электронов ($ЭО_{Co}$ = 1.7; $ЭО_{Fe}$ = 1.64). Для компенсации избыточного отрицательного заряда акцепторных дефектов в структуре оксида появляется эквивалентное количество положительных зарядов – кислородных вакансий и/или электронных дырок.

Так же был рассчитан коэффициент термического расширения на дилатометре Netzsch DIL 402C в интервале температур на воздухе и исследована совместимость оксидов состава $BaFe_{0.9-x}Y_{0.1}Co_xO_{3-\delta}$ ($0.0 \le x \le 0.15$) с материалом электролитов $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{2-\delta}$ и $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$.

1. Bouwmeester H.J.M. Dense ceramic membranes for methane conversion // Catal. Today. 2003. V. 82. P. 141–150.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 13-03-00958).

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ В СИСТЕМЕ Y-Ba-Fe-Co-Cu-O

Брюзгина А.В., Урусова А.С., Аксёнова Т.В.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Целью настоящей работы явилось изучение фазовых равновесий, кристаллической структуры и кислородной нестехиометрии сложных оксидов, образующихся в системе Y-Ba-Fe-Co-Cu-O при 1273 К на воздухе.

Образцы для исследования были получены по глицерин-нитратной технологии. Всего было приготовленно более 90 образцов с различным соотношением металлических компонентов, заключительный отжиг которых проводили при 1237 К.

Фазовый состав полученных оксидов контролировали ренгенографически.

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что однофазные сложные оксиды $YBaCo_{2-y-z}Fe_yCu_zO_{5+\delta}$ образуются в интервале $0\le y<0.7$, $0\le z\le 0.9$, при $y=0.7$ $0.4\le z\le 0.9$. А также ряд твердых растворов был получен на основе $YBaFeCuO_{5+\delta}$.

Дифрактограммы однофазных твёрдых растворов $YBaCo_{2-y-z}Fe_yCu_zO_{5+\delta}$ с $0\le y\le 0.6$, $0\le z\le 0.15$ хорошо описываются тетрагональной ячейкой типа $3a_p\times 3a_p\times 2a_p$ (пр. гр. *P4/mmm*), а с $0\le y<0.7$, $0.15<z\le 0.9$ в тетрагональной ячейкой типа $a_p\times a_p\times 2a_p$ (пр. гр. *P4/mmm*).

Показано, что увеличение содержания меди в $YBaCo_{2-y-z}Fe_yCu_zO_{5+\delta}$ приводит к монотонному увеличению параметров и объёма ячеек, что можно объяснить размерным эффектом. Для рядов твердых растворов с $0\le y<0.7$ и $z=0.4$ были рассчитаны структурные параметры.

По результатам РФА всех исследованных образцов предложена проекция изобарно-изотермической диаграммы состояния системы, базирующейся на сложных оксидах состава $YBaCo_2O_{5+\delta}$-«$YBaFe_2O_{5+\delta}$»-«$YBaCu_2O_{5+\delta}$» при 1273 К на воздухе.

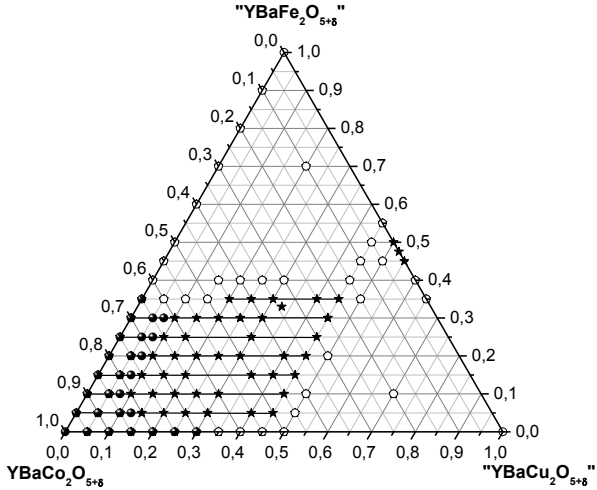


Иллюстрация составов сложных оксидов $YBaCo_{2-y-z}Fe_yCu_zO_{5+\delta}$ при 1273 К на воздухе

Методом термогравиметрического анализа для сложных оксидов $YBaCo_{1.6-z}Fe_{0.4}Cu_zO_{5+\delta}$ ($0 \le z \le 0.9$) и $YBaCo_{1.6-y}Fe_yCu_{0.4}O_{5+\delta}$ ($0 \le y \le 0.7$) получены зависимости кислородной нестехиометрии (δ) от температуры в интервале 298–1273 К на воздухе.

Коэффициенты термического расширения (КТР) кобальтитов измерены на дилатометре Netzsch DIL 402C в интервале температур 298–1273 К на воздухе.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 13-03-00958 а).

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТИТА БАРИЯ

Рудик В.В., Урусова А.С., Аксёнова Т.В.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Данная работа посвящена изучению кристаллической структуры и кислородной нестехиометрии частично замещенных кобальтитов бария $BaCo_{1-x-y}Y_xNi_yO_{3-\delta}$, с $0.1 \le x \le 0.4$, $0.1 \le y \le 0.2$.

Образцы для исследования были получены по стандартной керамической технологии. Отжиг образцов проводили при температуре

1123–1373 K на воздухе с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры.

По результатам РФА, установлено, что однофазные сложные оксиды $BaCo_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ образуются в интервале составов $0.1 \le x \le 0.4$. Дифрактограммы однофазных твердых растворов $BaCo_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ были проиндексированы в рамках кубической ячейки, пространственная группа *Pm3m.*

Подобно незамещенным $BaCo_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$, кристаллическая структура оксидов $BaCo_{1-x-y}Y_xNi_yO_{3-\delta}$ была описана в рамках кубической ячейки, пространственная группа Pm3m. При введении никеля в подрешетку кобальта в $BaCo_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ наблюдается монотонное увеличение параметров и объема ячеек твердых растворов $BaCo_{1-x-y}Y_xNi_yO_{3-\delta}$, что связано с размерным эффектом.

Была получена зависимость кислородной нестехиометрии для $BaCo_{1-x-y}Y_xNi_yO_{3-\delta}$ во всем исследованном интервале температур на воздухе.

Обмен кислородом между газовой фазой и исследованными образцами начинается на воздухе при температуре выше 600 K.

Абсолютные значения кислородного индекса δ для $BaCo_{1-x-y}Y_xNi_yO_{3-\delta}$ определяли методом прямого восстановления образцов в токе водорода непосредственно в ТГ-установке при 1273 K и методом йодометрического титрования, на образцах медленно охлажденных до комнатной температуры.

Результаты определения абсолютной нестехиометрии, полученные в двух параллелях, оказались воспроизводимыми. При постепенном замещении кобальта на иттрий и никель в $BaCo_{1-x-y}Y_xNi_yO_{3-\delta}$ содержание кислорода в рамках кубической структуры монотонно уменьшается.

Коэффициенты термического расширения (КТР) образцов $BaCo_{1-x-y}Y_xNi_yO_{3-\delta}$ с измерены на дилатометре Netzsch DIL 402C в интервале температур 298-1273 K при P_{O_2} = 0.21 атм.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-03-00958 А.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Y-Sr-Co-O ПРИ 1373К НА ВОЗДУХЕ

Диденко К.О., Урусова А.С., Черепанов В.А.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Целью настоящей работы явилось изучение фазовых равновесий в системе Y-Sr-Co-O при 1373 К на воздухе. Образцы для исследования были получены по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям. Каждый раз образцы закаливали на воздухе на комнатную температуру, скорость охлаждения образцов при этом достигала 300-500 К/мин. Аттестацию полученных оксидов осуществляли методом рентгеновской порошковой дифракции на дифрактометре Inel Equinox 3000 в Cu-Ka излучении.

Система Y-Co-O. В данной системе известно о существовании единственного сложного оксида $YCoO_{3-\delta}$. Согласно рентгенографическим данным при температурах выше 1273 К наблюдается разложение кобальтита иттрия на оксид иттрия Y_2O_3 и кобальта CoO.

Система Y-Sr-O. В данной системе при 1373 К образуется единственный сложный оксид состава Y_2SrO_4. По результатам РФА установлено, что Y_2SrO_4 кристаллизуется в орторомбической ячейке (пр. гр. *Pnam*).

Твердые растворы $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$, $0 \le x \le 1$. По результатам РФА установлено, что однофазные сложные оксиды $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ образуются в интервале составов $0.7 \le x \le 1$. Дифрактограммы твердых растворов $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ с $0.7 \le x \le 0.85$, были проиндексированы в рамках тетрагональной ячейки $a_p \times a_p \times 2a_p$ (пр. гр. *I4/mmm*). Дальнейшее увеличение содержания стронция в образцах приводит к структурному переходу от тетрагональной к кубической симметрии, и сложный оксид состава $Y_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{3-\delta}$ кристаллизуется в кубической ячейке (пр. гр. *Pm3m*). Показано, что увеличение содержания стронция в образцах $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ приводит к монотонному увеличению параметров и объема ячеек, что объясняется размерным эффектом.

По результатам РФА всех исследуемых образцов, закаленных на комнатную температуру, предложена проекция изобарно-изотермической диаграммы состояния квазитройной системы Y-Sr-Co-O при 1373 К на воздухе.

Методом термогравиметрического анализа для сложных оксидов $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ($0.7 \le x \le 1$) получены зависимости кислородной нестехиометрии (δ) от температуры в интервале 298–1273 К на воздухе.

Коэффициенты термического расширения (КТР) образцов $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ измерены на дилатометре Netzsch DIL 402C в интервале температур 298-1200 К при Po_2 = 0.21 атм.

Исследована химическая совместимость оксидов $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ с x=0.7; 0.8; 0.9 с материалом электролита ($Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ и $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{2-\delta}$) при $1073 \le T, K \le 1373$ и Po_2=0.21атм.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-03-00958 А.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Sm-Ca-Co-O

Галайда А.П., Волкова Н.Е., Гаврилова Л.Я.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Целью данной работы явилось изучение фазовых равновесий и кристаллической структуры и кислородной нестехиометрии сложных оксидов, образующихся в квазитройной системе Sm-Ca-Co-O.

Образцы для исследования были приготовлены по глицерин-нитратной технологии. Заключительный отжиг проводили при температуре 1100°С на воздухе, в течение 120-240 часов с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта и последующей закалкой на комнатную температуру.

Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки ICDD и программного пакета «fpeak». Определение параметров элементарных ячеек из дифрактограмм осуществляли с использованием программы «CelRef 4.0», уточнение – методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008».

В квазибинарной системе Sm-Co-O при 1100°С на воздухе было подтверждено образование единственного соединения $SmCoO_{3-\delta}$. В системе Sm-Ca-O получен ряд твердых растворов $Sm_{2-z}Ca_zO_3$ ($0 \le z \le 0.1$). В системе Ca-Co-O не было обнаружено соединений, существующих в указанных условиях.

Согласно рентгенографическим данным в системе Sm-Ca-Co-O при 1100°С на воздухе образуется два типа твердых растворов: $Sm_{2-x}Ca_xCoO_{4\pm\delta}$ и $Ca_{3-y}Sm_yCo_2O_{6-\delta}$.

По данным РФА сложные оксиды $Sm_{2-x}Ca_xCoO_{4\pm\delta}$ образуются в интервале составов $0.9 \le x \le 1.1$. Кристаллическая структура всех однофазных оксидов была описана в рамках тетрагональной ячейки, пространственной группы *I4/mmm*.

По данным литературы [1], кобальтит $Ca_3Co_2O_6$ на воздухе существует при температурах, не превышающих 1000°С. Однако, существуют данные о возможности стабилизации данной структуры путем введения в подрешетку кальция атомов лантанидов [2]. Согласно данным РФА область гомогенности твердых растворов $Ca_{3-y}Sm_yCo_2O_{6-\delta}$ простирается вплоть до y=0.5. Рентгенограммы полученных оксидов были проиндексированы в рамках ромбоэдрической элементарной ячейки (пр.гр. *R-3C*). Для всех однофазных оксидов рассчитаны параметры элементарной ячейки и координаты атомов.

Была предпринята попытка синтеза сложных оксидов с перовскитоподобной структурой общего состава $Sm_{1-u}Ca_uCoO_{3-\delta}$ ($0 \le u \le 1$), аналогично существующим в системе La-Ca-Co-O [3]. Однако, было установлено, что в изучаемых условиях, твердые растворы указанного состава не существуют.

Кислородную нестехиометрию сложного оксида $SmCaCoO_{4\pm\delta}$ изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) как функцию температуры (в интервале 25 – 1100°С) на воздухе. Абсолютное значение кислородного дефицита определяли методом прямого восстановления образца в токе водорода непосредственно в ТГ-установке и окислительно-восстановительного титрования.

1. Tran H., Mehta T., Zeller M. et al. // Materials Research Bulletin. 2013. V. 48. P. 2450–2456.

2. Hervoches C.H., Fjellva H., Kjekshus A. et al. // Journ. of Solid State Chemistry. 2007. V. 180. P. 628–635.

3. Cherepanov V.A., Gavrilova L.Y., Barkhatova L.Y. et al. // Ionics. 1998. V. 4. P. 309.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-03-00958 А.

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Sr_{1-x}Sm_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$

Бобина Е.В., Зубаткина Л.В., Волкова Н.Е., Гаврилова Л.Я.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Сложные оксиды со структурой перовскита $AA'BO_{3-\delta}$, (где А – РЗЭ, А'-ЩЗЭ; В – 3-d металл) используются в качестве электродов топливных элементов, кислород-проницаемых мембран и катализаторов. Широкое применение указанных соединений обусловлено высокой ста-

бильностью структуры перовскита, что позволяет проводить легирование катионами в A- и B-позициях решетки с минимальным изменением структуры. Для успешной эксплуатации этих соединений необходимы знания условий их получения, границ существования, кристаллической структуры, зависимости физико-химических свойств от внешних термодинамических параметров. Поэтому целью данной работы явилось исследование фазовых равновесий, установление областей гомогенности и структуры твердых растворов, образующихся в системе Sm-Sr–Co–Fe-O.

Для этой цели были синтезированы сложные оксиды общего состава $Sr_{1-x}Sm_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ с различными значениями *x* и *y*. Образцы были получены с использованием глицерин-нитратной технологии. Заключительный отжиг проводили при температуре 1100°C на воздухе, в течение 120-240 часов с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта и последующей закалкой на комнатную температуру.

Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки JCPDS и программного пакета «fpeak». Определение параметров элементарных ячеек из дифрактограмм осуществляли с использованием программы «CelRef 4.0», уточнение – методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008».

По результатам РФА установлено, что на воздухе при 1100°C твердые растворы $Sr_{0.6}Sm_{0.4}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ и $Sr_{0.8}Sm_{0.2}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ образуются в интервале составов $0 \le y \le 1$. Рентгенограммы полученных оксидов удовлетворительно описываются в рамках тетрагональной ячейки пространственной группы *I4/mmm*. Для всех однофазных образцов определены параметры элементарной ячейки и координаты атомов. Установлено, что при увеличении концентрации железа в образцах с фиксированным содержанием самария и стронция параметры и объем элементарной ячейки сложных оксидов монотонно растут, что можно объяснить с точки зрения размерных эффектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-03-00958 А.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ Sm-Me-Cu-Fe-O (Me=Sr, Ba)

Дерябина К.М., Волкова Н.Е., Гаврилова Л.Я.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Перспективы практического использования перовскитоподобных оксидов на основе редкоземельных элементов и 3d-переходных металлов ставят задачи по комплексному изучению условий их получения, областей существования и границ устойчивости, кристаллической структуры, магнитных и электротранспортных свойств. В связи с этим целью данной работы явилось оптимизация условий синтеза, изучение кристаллической структуры и физико-химических свойств сложнооксидных фаз, образующихся в системе Sm-Me-Cu-Fe-O (Me=Sr, Ba).

Сложные оксиды состава $SmBaCu_{1-x}Fe_{1+x}O_{5+\delta}$, где $-0.5 \le x \le 0.5$, $Sm_{1-y}Sr_yCuO_{3-\delta}$ ($0 \le y \le 1$) и $Sm_{2-z}Sr_zCuO_{4\pm\delta}$ ($0 \le z \le 1$) были синтезированы по глицерин-нитратной технологии на воздухе. Заключительный отжиг проводили при 1000°C на воздухе в течение 120 часов с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта и последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Фазовый состав полученных оксидов определяли рентгенографически. Определение параметров элементарных ячеек осуществляли с использование программы «CelRef 4.0», уточнение – методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008».

По данным РФА установлено, что образцы $SmBaCu_{1-x}Fe_{1+x}O_{5+\delta}$ являются однофазными в интервале составов $x=-0.2 \le x \le 0.2$. Рентгенограммы всех однофазных оксидов были проиндексированы в рамках тетрагональной ячейки пространственной группы *P4/mmm*. Сложные оксиды $Sm_{2-z}Sr_zCuO_{4\pm\delta}$ при 1000°C на воздухе существуют при $z=0$-0.1 и имеют структуру типа K_2NiF_4. Рентгенограммы твердых растворов $Sm_{2-z}Sr_zCuO_{4\pm\delta}$ ($0 \le z \le 0.1$) были проиндексированы в рамках тетрагональной ячейки, пространственной группы *I4/mmm*. Согласно рентгенографическим данным твердые растворы $Sm_{1-y}Sr_yCuO_{3-\delta}$ ($0 \le y \le 1$) в указанных условиях не образуются. Параметры элементарной ячейки и координаты атомов рассчитаны для всех однофазных оксидов из рентгенографических данных.

Кислородную нестехиометрию (δ) сложного оксида $SmBaCuFeO_{5+\delta}$ изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) как функцию температуры (в интервале 25 – 1000°C) на воздухе. Абсолютное значение кислородного дефицита определяли методом йодометрического титрования, для чего образцы были медленно охлаждены

до комнатной температуры. Термомеханические свойства $SmBaCuFeO_{5+\delta}$ исследовали в широком интервале температур на воздухе.

В рамках данной работы была исследована химическая совместимость оксида $SmBaCuFeO_{5+\delta}$ с материалом твердого электролита ($Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ и $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{2-\delta}$) при $800 \le T, °C \le 1100$ на воздухе. Установлено, что $SmBaCuFeO_{5+\delta}$ не взаимодействует со стабилизированным оксидом церия вплоть до 1100°C и реагирует с оксидом циркония уже при 900°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-03-00958 А.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Sm-Sr-Fe-O

Зубаткина Л.В., Волкова Н.Е., Черепанов В.А.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Целью настоящей работы является исследование фазовых равновесий в системе Sm-Sr-Fe-O, а также изучение кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и физико-химических свойств индивидуальных соединений, образующихся в данной системе.

Синтез образцов проводили по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Определение параметров элементарных ячеек осуществляли с использование программы «CelRef 4.0», уточнение – методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008». Кислородную нестехиометрию (δ) сложных оксидов $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$ (x=0-0.5) и $Sr_{2-y}Sm_yFeO_{4\pm\delta}$ (y=0.8) изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) как функцию температуры (в интервале 25 – 1100°C) на воздухе. Измерения относительного увеличения размера образцов $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$ ($0 \le x \le 0.5$) с ростом температуры проводили в температурном интервале 25 – 1100°C при $P_{O_2} = 0.21$ атм.

Согласно результатам РФА закаленных образцов в системе Sm-Sr-Fe-O при 1100°C на воздухе образуются три типа твердых растворов: $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$, $Sr_{2-y}Sm_yFeO_{4\pm\delta}$ и $Sr_{3-z}Sm_zFe_2O_{7-\delta}$.

Кристаллическая структура незамещенного феррита стронция $SrFeO_{3-\delta}$ удовлетворительно описывается в тетрагональной ячейке (пр.гр. *I4/mmm*), а твердых растворов на его основе $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$ ($0.1 \le x \le 0.50$) - в кубической (пр. гр. *Pm3m*). Рентгенограммы образцов $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$ ($0.85 \le x \le 1.0$), подобно недопированному $SmFeO_{3-\delta}$, были

обработаны в рамках орторомбической ячейки (пр. гр. *Pbnm*). Сложные оксиды $Sr_{2-y}Sm_yFeO_{4\pm\delta}$ ($0.7\leq y\leq 0.8$) имеют структуру типа K_2NiF_4, кристаллизуются в тетрагональной ячейке пространственной группы *I4/mmm*. Ферриты $Sr_{3-z}Sm_zFe_2O_{7-\delta}$ ($0\leq z\leq 0.30$) имеют тетрагональную ячейку (пр. гр. *I4/mmm*). Из рентгенографических данных рассчитаны параметры элементарной ячейки всех однофазных оксидов.

Абсолютное значение кислородного дефицита определяли методами прямого восстановления образцов в токе водорода и окислительно-восстановительного титрования. Показано, что величина кислородной нестехиометрии δ уменьшается с увеличением содержания самария в $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$. Соединение $Sr_{1.2}Sm_{0.8}FeO_4$ является строго стехиометричным по кислороду во всем исследованном интервале температур.

Показано, что с увеличением концентрации допанта в $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$ значение КТР незначительно уменьшается.

Исследована химическая совместимость сложных оксидов $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$ (x=0-0.5) и $Sr_{2-y}Sm_yFeO_{4\pm\delta}$ (y=0.8) с материалом электролита топливного элемента в температурном интервале 800-1100°С. Показано, что твердые растворы указанных составов нельзя использовать в качестве электродов топливных элементов, где электролитом является стабилизированный оксид циркония. Если в качестве электролита выступает стабилизированный оксид церия $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$, то использование электродов из данных материалов возможно при температурах, не превышающих 1100°С.

По результатам РФА всех исследуемых образцов, закаленных на комнатную температуру, предложена проекция изобарно-изотермической диаграммы состояния системы Sm-Sr-Co-O при 1100°С на воздухе.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-03-00958 А.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ В СИСТЕМЕ Sm-Sr-Co-O

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 являются не только перспек-

тивными, а в ряде случаев и используемыми, в качестве электродов высокотемпературных топливных элементов, катализаторов дожига выхлопных газов, кислородных мембран. Поэтому целью данной работы явились оптимизация условий синтеза, изучение кристаллической структуры и физико-химических свойств сложнооксидных соединений, образующихся в системе Sm-Sr-Co-O.

Синтез образцов проводили по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям. Заключительный отжиг проводили при 1100°C на воздухе в течение 240 часов с промежуточными перетираниями и последующим медленным охлаждением на комнатную температуру. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Идентификацию фаз проводили при помощи картотеки JCPDS и программного пакета «freak». Определение параметров элементарных ячеек из дифрактограмм осуществляли с использованием программ «CelRef 4.0», уточнение полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008».

По результатам РФА установлено, однофазные сложные оксиды $Sm_xSr_{2-x}CoO_{4\pm\delta}$, образуются в интервале составов $0.9 \le x \le 1.3$. Рентгенограммы всех однофазных оксидов удовлетворительно описываются в рамках тетрагональной ячейки пространственной группы *I4/mmm*. При увеличении концентрации ионов Sm наблюдается уменьшение параметров и объёма элементарной ячейки для сложных оксидов, что связано с размерными эффектами.

Величину содержания кислорода однофазных оксидов определяли методами термогравиметрического анализа и йодометрического титрования. Установлено, что содержание кислорода в кобальтите $Sr_{0.8}Sm_{1.2}CoO_{4\pm\delta}$ близко к стехиометричному во всем исследованном интервале температур.

Термомеханические свойства образца $Sr_{0.8}Sm_{1.2}CoO_{4\pm\delta}$ изучали в широком интервале температур на воздухе.

Исследована химическая совместимость сложного оксида $Sr_{0.9}Sm_{1.1}CoO_{4\pm\delta}$ с материалом твердого электролита ($Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ и $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{2-\delta}$) в температурном интервале 800-1000°C. Показано, что сложный оксид $Sr_{0.9}Sm_{1.1}CoO_{4\pm\delta}$ индифферентен к электролиту на основе оксида церия во всем исследуемом интервале температур, а со стабилизированным оксидом циркония взаимодействует уже при 900°C, основная образующаяся фаза $SrZrO_3$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-03-00958 А.

ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $SmBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ (x=0; 0.6)

Мычинко М.Ю., Волкова Н.Е., Иванов И.Л.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Целью данной работы явились исследование кристаллической и дефектной структуры, кислородной нестехиометрии и общей проводимости перовскитоподобных материалов $SmBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ (x=0; 0.6) в зависимости от температуры и парциального давления кислорода.

Синтез образцов проводили по глицерин-нитратной технологии. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Идентификацию фаз проводили при помощи картотеки JCPDS и программного пакета «fpeak». Кислородную нестехиометрию (δ) сложных оксидов $SmBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ (x=0; 0.6) изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) как функцию температуры (в интервале 440-1100°С) и парциального давления кислорода (от 0.001 до 0.21 атм). Абсолютное значение кислородной нестехиометрии $SmBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ (x=0; 0.6), приведенное к комнатным условиям, определили методом прямого восстановления образца в токе водорода. Общую электропроводность и коэффициент Зеебека (коэффициент Термо-ЭДС) оксидов $SmBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ (x=0; 0.6) изучали 4-х контактным методом в широком диапазоне температур и парциальных давлений кислорода.

Кристаллическая структура сложных оксидов $SmBaCo_2O_{6-\delta}$ и $SmBaCo_{1.4}Fe_{0.6}O_{6-\delta}$ была описана в рамках орторомбической (пр.гр. *Pmmm*) и тетрагональной (пр.гр. *P4/mmm*) элементарной ячейки соответственно.

Показано, что при частичном замещении кобальта на железо происходит уменьшение величины кислородной нестехиометрии δ, что связано с тем, что железо как более электроположительный элемент по сравнению с кобальтом является полностью или частично донором электронов $Fe_{Co}^{\bullet}$ и, следовательно, препятствует образованию дополнительного количества вакансий кислорода в структуре оксида.

С ростом температуры и, следовательно, увеличением δ проводимость образцов падает. Это объясняется тем, что с выходом кислорода в газовую фазу увеличивается количество вакансий кислорода, которые препятствуют образованию основных носителей заряда $Me_{Co}^{\bullet}$. Введение железа в подрешетку кобальта приводит к уменьшению электропроводности в указанном интервале температур. Это связано с уменьшением кислородной нестехиометрии при увеличении содержания железа, и как следствие, понижением концентрации электронных дефектов.

Проведен анализ дефектной структуры перовскитоподобных оксидов $SmBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ (x=0; 0.6). Показано, что поведение кислородной нестехиометрии описывается в рамках модели локализованных носителей заряда, при этом упорядочение кислородных вакансий описано как образование электростатических кластеров $(V_O^{\bullet\bullet} - Ba'_{Sm})^{\bullet}$

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-03-00958 А.

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $La_{1,8}Sr_{0,2}Ni_{0,8}M_{0,2}O_4$ (M=Fe,Co,Ni)

Гребенюков В.С.[(1)], *Чупахина Т.И.*[(1,2)]
[(1)] Уральский государственный горный университет
620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, д. 30
[(2)] Институт химии твердого тела УрО РАН
620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

Твердые растворы никелатов лантана со структурой Раддлесдена-Поппера $La_{2-x}Sr_xNiO_4$, фазовым расслоением, высокой проводимостью, кислородной нестехиометрией неожиданно проявили себя как диэлектрики с гигантской диэлектрической проницаемостью [1]. Диэлектрические свойства оксидов, принадлежащих к данному гомологическому ряду, по данным работы [2] обусловлены зарядовым упорядочением за счет неравномерного распределения зарядов. С точки зрения свойства – структура, на диэлектрические свойства влияют искажения додекаэдров AO_9, (А – РЗЭ, ЩЗЭ). Совместимость октаэдров BO_6 (перовскитных блоков) и додекаэдров AO_9, , характеризует фактор толерантности $t = [(r_A + r_O)/2+r_O]/(r_B + r_O)^{1/2}$, где r_A, r_O, r_B – эффективные ионные радиусы La, Sr, Ni и O. Для получения сравнительной структурно-химической информации исследовалась возможность изоморфизма B-катионов в изучаемых оксидах и влияние изоморфного замещения на структурные искажения.

Установлено, что допирование по позициям Ni в твердых растворах $La_{1,8}Sr_{0,2}Ni_{0,8}M_{0,2}O_4$ металлами Fe, Co, Cu приводит к существенному изменению структурных параметров и электрических свойств. Был проведен сравнительный анализа изменений параметров элементарной ячейки и размеров замещающих катионов, находящихся в различном зарядовом и спиновом состоянии. Корреляция между кристаллохимическими характеристиками и радиусами катионов выполняется при условии нахождения Co^{3+} и Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии. Сравнительный анализ длин связей металл-кислород подтверждает это предпо-

ложение. Так, в рассматриваемом нами ряду длина связи металл - апикальный кислород (Me-O2) увеличивается от значения 2,16 Å для Fe до 2,35 Å для Cu. В структуре типа K_2NiF_4 октаэдры практически всегда имеют некоторую степень искажения (сжаты в плоскости *ab* и вытянуты вдоль оси *c*) и фактически представляют собой бипирамиды. Однако, степень искажения может существенно возрастать, если в позиции B находится Ян-Теллеровский ион. Замещение Ni на Co приводит к уменьшению длины связи Me-O1; расстояние Me-O2 практически не изменяется, поскольку Co^{3+} и Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии не являются Ян-Теллеровскими ионами. Использование подхода, предложенного в [2], позволило установить, что корреляция диэлектрических характеристик и искажения координационных полиэдров связана, в основном, с деформацией связей (La,Sr)-O1 и (La,Sr)-O2b. Снижению диэлектрической проницаемости соответствуют более низкие величины нормированных длин связей. Исходя из полученных данных можно предполагать, что при фиксированном содержании кислорода лучшие диэлектрические характеристики будет иметь сложный оксид, содержащий железо, так как нормированные величины длин связей в этом твердом растворе наиболее близки к единице. Отметим, что керамический образец $La_{1,8}Sr_{0,2}Ni_{0,8}Fe_{0,2}O_4$ имеет наименьшую проводимость.

1. Krohns S., Lunkenheimer P., Kant Ch. et al. //Appl. Phys. Lett. 2009. V. 94. P. 122903.

2. Chen-Yang Shi., Zhong-Bo Hu., Yong-Mei Hao. // Journ. of Alloys and Compounds. 2011. V. 509. P. 1333.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 14-03-00103 и УрО РАН № 12-Y-3-1016.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ $MnS – Lu_2S_3$

Миникаева Г.Ф., Монина Л.Н.
Тюменский государственный университет
625003, г. Тюмень, ул. Семакова, д. 10

Методами физико-химического анализа изучены фазовые равновесия в системе MnS-Lu_2S_3 свыше 1000 К. В [1] указывается на образование соединения $MnLu_2S_4$ (структурный тип шпинели). Температура, характер плавления и концентрационные интервалы существования не известны. Экспериментально подтверждено образование сложного сульфида $MnLu_2S_4$ при соотношении исходных сульфидов $1MnS:1Lu_2S_3$ [2]. На рентгенограмме образца, содержащего 50 мол. % Lu_2S_3, охла-

жденного из расплава и отожженного при 1670 К, не обнаружено рефлексов исходных сульфидов MnS и Lu_2S_3. Соединение $MnLu_2S_4$ образует эвтектики с MnS и Lu_2S_3. Эти качественные признаки указывают на конгруэнтный характер плавления фазы $MnLu_2S_4$. Не обнаружено образование сложного сульфида $MnLu_4S_7$. В периодической таблице Mn и Fe находятся рядом. Но их моносульфиды в устойчивом состоянии имеют различную кристаллическую решетку: MnS – кубической структуры, FeS – гексагональной. В системе FeS-Lu_2S_3 образуются два сложных сульфида $FeLu_2S_4$ и $Fe_4Lu_2S_7$ ($4FeS:1Lu_2S_3$) кубической структуры [3]. Было предположено, что в системе MnS-Lu_2S_3 образуется соединение $Mn_4Lu_2S_7$. Дополнительно были исследованы образцы, содержащие 15-25 мол. % Lu_2S_3 при различных условиях синтеза. Методом рентгенофазового анализа не обнаружено дополнительных рефлексов, которые можно было бы отнести к фазе $Mn_4Lu_2S_7$. Образец, содержащий 15 мол. % Lu_2S_3, кристаллизованный из расплава и отожженный при 1670 К гомогенен. На рентгенограмме присутствуют только рефлексы MnS (твердый раствор на основе MnS). Образцы, содержащие 20, 25 мол. % Lu_2S_3, кристаллизованные из расплава и отожженные при 1670 К, двухфазны. По данным РФА присутствуют рефлексы двух фаз MnS и $MnLu_2S_4$. На основе MnS образуется протяженная область твердого раствора, достигающая 17 мол. % Lu_2S_3, которая способствует дестабилизации гипотетической фазы $Mn_4Lu_2S_7$. Предположено, что фаза $Mn_4Lu_2S_7$ может быть стабилизирована присутствием в составе образца ионов элементов, которые изоморфно замещают атомы марганца и имеющие меньший радиус. Таким ионом может являться ион Fe^{2+}. Изучены образцы составов $Fe_3MnLu_2S_7$, $Fe_2Mn_2Lu_2S_7$, $FeMn_3Lu_2S_7$. Образцы, охлажденные из расплава и отожженные при 1670 К, по данным РФА не содержат дополнительных рефлексов, которые можно было бы отнести к фазе $Mn_4Lu_2S_7$ или $Fe_4Lu_2S_7$ (для составов $Fe_3MnLu_2S_7$, $Fe_2Mn_2Lu_2S_7$). На рентгенограммах присутствуют рефлексы MnS (для составов $Fe_2Mn_2Lu_2S_7$, $FeMn_3Lu_2S_7$) и FeS (для $Fe_3MnLu_2S_7$), что может свидетельствовать об образовании твердого раствора в тройной системе.

1. Flahaut J., Laruelle P. Chimie crystalline des combinations ternaries soufrees, seleniurees et tellurees formees par les elements des terres rares // Progress in science and technology of rare earths. Oxford : Pergamon Press. 1968. V. 3. P. 149–208.

2. Monina L.N., Andreev O.V. The binary systems FeS – Ln_2S_3 (Ln = Tm, Yb, Lu) // Book of abstracts : «2nd International Conference on Competitive Materials and Technology Processes». Miskolc-Lillafured, Hungary, October 8–12. 2012. P. 167.

3. Монина Л. Н. Фазовые диаграммы систем MnS - Ln_2S_3 (Ln = La - Lu), термохимические характеристики фазовых превращений: автореф. дис. … канд. хим. наук: 02.00.04. Тюмень, 2010. 19 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания оказания услуг НИР 3.3763.2011 (1-14).

СИСТЕМА Dy_2S_3-EuS

Демчук Ж.А., Русейкина А.В.
Тюменский государственный университет
625003, г. Тюмень, ул. Семакова, д. 10

Впервые изучены фазовые равновесия в системе Dy_2S_3 – EuS рентгенофазовым (РФА), микроструктурным (МСА), дюрометрическим (ДМА), визуально-политермическим (ВПТА) методами анализа. В системе образуется: соединение $EuDy_2S_4$ структурный тип CaV_2O_4 с параметрами э.я.: a = 11.877 Å, b = 3.940 Å, c = 14.213 Å. Заметных областей твердых растворов (ТР) на основе сложного сульфида $EuDy_2S_4$ не обнаружено. В бинарной системе так же существует область ТР на основе исходных сульфидов α- и γ-Dy_2S_3, EuS; эвтектика между сопряженными фазами.

Согласно РФА и МСА образцы 50 мол. % EuS, полученные медленным охлаждением из расплава, негомогенны, а после отжига при 1250 К в течение 2 мес. становятся однофазными (рис. 1).

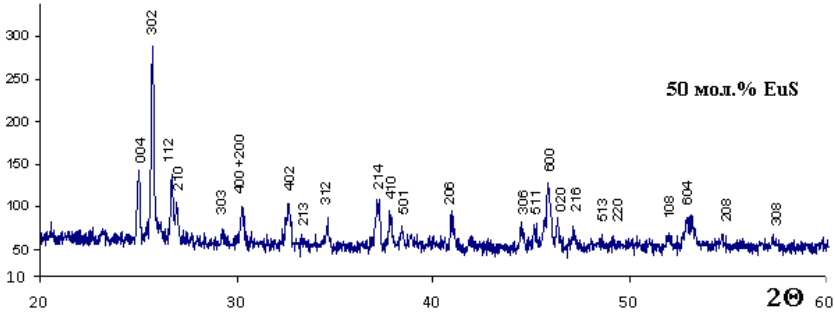


Рис. 1. Дифрактограмма образца системы Dy_2S_3 - EuS. Условия съемки на дифрактометре ДРОН 7: Cu K_α – излучение, Ni – фильтр. Обозначения: hkl – $EuDy_2S_4$.

Микротвердость образцов фазы $EuDy_2S_4$ составляет 3400 МПа (усредненное значение из 20 измерений). Изучение 24 образцов как охлажденных из расплава, так и отожженных, взятых из областей двух-

фазности (рис. 2): ТР на основе γ-Dy_2S_3 - фаза $EuDy_2S_4$ и фаза $EuDy_2S_4$ - ТР на основе EuS, позволили сделать заключение об инконгруэнтном характере плавления сложного сульфида $EuDy_2S_4$. По данным ВПТА ориентировочная температура плавления составляет 1850 К.

На основе γ-Dy_2S_3 образуется ТР, который изучен по изотермическим сечениям при 1250 К и 1770 К. Кристаллохимическая формула ТР на основе γ-Dy_2S_3 имеет вид $\gamma - \left[\left(Ln_{III}\right)_{\frac{8-2x}{3}} \left(A_{II}\right)_x \square_{\frac{1-x}{3}} \right] S_4, \quad 0 < x < 1.$

Вычислен параметр э.я. и построен график зависимости x – a. Изменение параметра э.я. в области ТР подчиняется закону Вегарда и согласуется с соотношениями радиусов атомов rDy^{3+}(КЧ=8)=1.027 Å, rEu^{2+}(КЧ=8) = 1.250 Å, Δ = 0.233 Å.

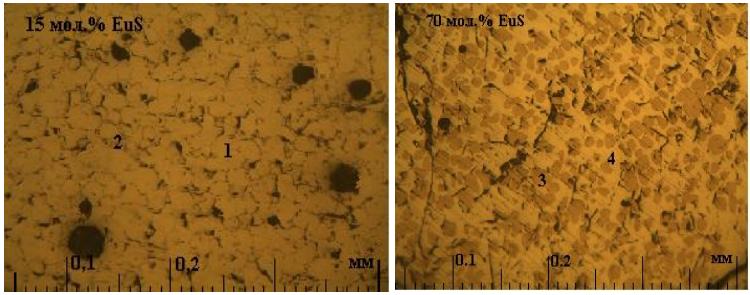


Рис. 2. Фотографии микроструктуры. Обозначения: 1 – γ - фаза; 2 – эвтектика; 3 – первичные зерна EuS; 4 – поле фазы $EuDy_2S_4$.

ОПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР СИСТЕМЫ CdS – PbS

Форостяная Н.А., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Преимуществом твердых растворов в системе PbS-CdS является возможность регулирования ширины запрещенной зоны путем изменения состава, а, следовательно, оптических и электрофизических свойств.

В данной работе рассматривается возможность получения твердых растворов $Pb_xCd_{1-x}S$ методом модификации гидрохимически осажденных пленок сульфида кадмия в водном растворе соли свинца, который не требует сложного оборудования, применения глубокого и сверхглубокого вакуума. Исследовались состав и оптические свойства

полученных тонких пленок с использованием рентгеноспектрального метода анализа и спектрофотометрии.

Объектами исследования являлись тонкие пленки сульфида кадмия, полученные из цитратно-аммиачной реакционной системы методом гидрохимического осаждения. Осаждение вели в течение 120 мин при температуре 353 K на предварительно обезжиренные ситалловые подложки марки СТ-50. Для оптических исследований были использованы стеклянные подложки.

Модифицирование поверхности сульфида кадмия осуществляли путем выдерживания гидрохимически осажденной пленки CdS в растворе соли свинца(II), в качестве которой использовали ацетат $Pb(CH_3COO)_2$. При этом варьировали продолжительность выдержки синтезированных слоев CdS в водном растворе $Pb(CH_3COO)_2$ от 1 до 9 часов при температуре 368 K.

Исходя из данных элементного анализа, был сделан вывод о том, что увеличение продолжительности ионного обмена приводит к росту содержания свинца и уменьшению содержания кадмия в пленке, содержание серы при этом меняется незначительно, в пределах ошибки анализа. При увеличении времени контакта тонкой пленки CdS с раствором соли свинца с 60 до 540 мин., содержание свинца в составе пленки возросло более, чем в пять раз. Максимальное количество свинца в составе тонкой пленки, соответствующее времени модификации 540 мин. При температуре процесса 368 K, составило 42,6 ат.%.

Исследование оптических свойств модифицированных тонких пленок выполнено на спектрофотометре ПЭ – 5300ВИ в диапазоне длин волн 325–1000 нм. С использованием соотношения Бардина $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$, где $n = 0.5$ для ширины запрещенной зоны с прямым переходом в случае CdS, графически были определены величины оптической ширины запрещенной зоны для исследуемых образцов. Для пленки сульфида кадмия, выдержанной в растворе ацетата свинца в течение 540 мин., величина ΔE_g заметно уменьшилась по сравнению со значением для исходной пленки CdS с 2.38 эВ до 1.58 эВ. Изменение ширины запрещенной зоны при увеличении содержания свинца в составе тонкой пленки может быть связано с преобразованием ее структуры из гексагональной, характерной для чистого сульфида кадмия, в кубическую *B*1 свойственную сульфиду свинца, формируя при этом твердый раствор $Cd_xPb_{1-x}S$ в качестве промежуточной фазы. Допуская, что величина запрещенной зоны линейно зависит от состава твердого раствора системы CdS – PbS, можно предположить, что образцу, модифицированному в растворе ацетата свинца в течение 540 минут соответствует соединение состава $Cd_{0.59}Pb_{0.41}S$.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ГИДРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ НА ТОЛЩИНУ ТОНКИХ ПЛЕНОК $Cu_{2-x}Se$

Федорова Е.А., Маскаева Л.Н.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

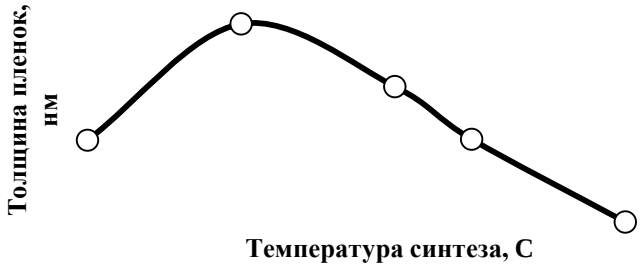
Возрастающий интерес к исследованию тонких пленок селенида меди (I) вызван тем, что они обладают особыми фотоэлектрическими и термоэлектрическими свойствами, имеющими большое практическое применение. Так, например, результаты работы [l] свидетельствуют о том, что селениды с избытком меди являются перспективным термоэлектрическим материалом для положительных ветвей полупроводниковых термоэлементов, а также находят широкое применение при изготовлении быстродействующих переключателей, датчиков излучения, пленочных элементов.

Для получения тонких пленок $Cu_{2-x}Se$ применялся метод гидрохимического осаждения [2], который был разработан в середине прошлого столетия. Оценивая преимущества метода, нельзя не отметить его высокую производительность, простоту технологического оформления, возможность нанесения пленок на поверхность сложной формы и различной природы.

Гидрохимическое осаждение пленок селенидов меди (I) осуществляли на предварительно обезжиренные ситалловые подложки марки СТ-50-1 из реакционной смеси, содержащей хлорид меди (II), гидроксиламин солянокислый и селеносульфат натрия в качестве халькогенизатора. Температура синтеза варьировалась от 50 до 85 °С.

Толщина полученных полупроводниковых слоев оценивалась с помощью микроинтерферометра Линника МИИ–4М, принцип действия которого основан на явлении интерференции света.

Графическая зависимость толщины пленки от изменения температуры химического осаждения представлена на рисунке.



Из рисунка отчетливо видно, что максимальное значение толщины (384,5 нм) тонкой пленки $Cu_{2-x}Se$ соответствует температуре гидрохимического осаждения, равной 60 °С, при этом понижение или повышение последней приводит к утоньшению синтезированных на ситалл полупроводниковых слоев.

1. Ибрагимов Н.А., Мамедов М.Ш., Хакимов К. Механические свойства соединений Cu_2S и Cu_2Se при различных температурах // Докл. Академии наук Азерб. ССР. 1979. Т. 35, № 3. С. 24–27.

2. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 218 с.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ CNT С ПОВЕРХНОСТЯМИ Co (0001) и Ni (111)

Ковалева Е.А., Николаева К.М.
Сибирский федеральный университет
660041, г. Красноярск, пр. Свободный, д. 79

Прогресс микроэлектроники связан с развитием спинтроники, которая базируется на процессах переноса спинового тока между элементами электронных устройств. Углеродные нанотрубки (CNT) могут быть использованы в качестве элементов-проводников спинового тока. Целью настоящего исследования является выявление закономерностей взаимодействия CNTs с поверхностями переходных металлов, обладающих ферромагнитными свойствами, в частности, Co и Ni, а также определение возможности возникновения спиновой поляризации в данных системах.

Расчеты проводились при помощи программного пакета VASP в рамках теории функционала плотности (DFT). Для исследований были

выбраны пластины 3d-переходных металлов, обладающих ферромагнитными свойствами: Co с поверхностью (0001) и Ni с поверхностью (111) и углеродные нанотрубки (CNT) различной хиральности: (9,0) и (10,0).

Для выявления стабильности полученных интерфейсов были рассчитаны энергии связи нанотрубки с поверхностью согласно уравнению:

$E_b = (E_{t(CNT/Me\ slab)} - E_{t(CNT)} - E_{t(Me\ slab}\ )/l,$

где E_b – энергия связи нанотрубки с поверхностью пластины металла, $E_{t(CNT/Me\ slab)}$ – полная энергия гибридной структуры *CNT/Me slab*, $E_{t(CNT)}$ – полная энергия нанотрубки, $E_{t(Me\ slab)}$ – энергия металлической пластины, l – длина вектора трансляции, Å.

В настоящей работе рассмотрены различные возможные конфигурации структур CNT/Me slab: top:fcc и top:hcp. Энергии и длины связей атомов нанотрубок с атомами пластинки представлены в таблице. Во всех случаях наблюдаются значительно более низкие энергии связи CNT с кобальтом по сравнению с никелем. Разница по энергии между конфигурациями top:fcc и top:hcp не превышает 0.05 эВ/Å. Различия в длинах связей также несущественны и не превышают 0.01 Å. Показано также, что энергии связи для CNT(9,0) выше, чем для CNT(10,0), что, по-видимому, объясняется различием в проводящих свойствах данных нанотрубок.

Энергии и длины связей исследуемых структур

Тип трубки	Металл	top:fcc		top:hcp	
		Eb, эВ/Å	z, Å	Eb, эВ/Å	z, Å
CNT(9,0)	Co	-1.116	1.939	-1.134	1.944
	Ni	-0.615	1.922	-0.561	1.929
CNT(10,0)	Co	-1.087	1.944	-1.048	1.949
	Ni	-0.534	1.921	-0.546	1.931

С целью выявления возможности спиновой поляризации в исследуемых системах изучено пространственное распределение спиновой плотности. Установлено, что как для CNT(9,0), так и для CNT(10,0) имеет место значительная спиновая поляризация нанотрубок на поверхности Co(0001), в то время как в случае Ni(111) наблюдается лишь слабая поляризация атомов, находящихся в непосредственной близости от поверхности металла.

Таким образом, в ходе работы выявлены закономерности взаимодействия углеродных нанотрубок различной хиральности с поверхно-

стями Co(0001) и Ni(111), а также установлено наличие спиновой поляризации в данных системах.

ГЕТЕРОНАНОТРУБКИ С ДВОЙНЫМИ СТЕНКАМИ

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

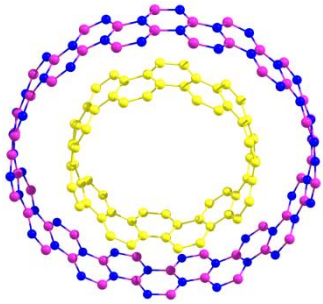
В настоящее время большое внимание уделяется изучению наноматериалов, среди которых нанотрубки всегда вызывали особый интерес. В 2013 году авторы статьи [1] опубликовали результаты о получении гетеронанотрубок с двойными стенками. Такие трубки могут послужить хорошим материалом для создания наноустройств.

Нами были рассмотрены барьеры вращения и скольжения внешней трубки относительно внутренней для трубок C(8,8)@BN(13,13) и C(9,0)@BN(18,0). Квантовохимические расчеты проводились в лицензионном программном пакете VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) в рамках метода функционала плотности (Density Functional Theory) с использованием базиса плоских волн и PAW формализма. Вычисления проводились в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA) – обменно-корреляционого функционала PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof).

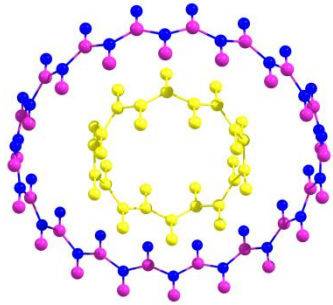
На первом этапе исследования проводили подбор внешней трубки из нитрида бора для углеродной трубки с хиральностью (8,8). При этом в качестве внешних трубок были рассмотрены трубки BN(11,11), BN(12,12), BN(13,13) и BN(14,14). Результаты расчетов показали, что наиболее энергетически выгодной является трубка, состоящая из C(8,8) и BN(13,13), с межтрубным расстоянием 3,6 Å.

Трубка	$E = E_{C(n,n)@BN(m,m)} - E_{C(n,n)} - E_{BN(m,m)} E = E_{C(n,n)@BN(m,m)} - E_{C(n,n)} - E_{BN(m,m)}$, эВ
C(8,8)@BN(11,11)	3,986
C(8,8)@BN(12,12)	-1,471
C(8,8)@BN(13,13)	-1,805
C(8,8)@BN(14,14)	-1,005

Для трубки-zigzag была подобрана пара с аналогичным межтрубным расстоянием (C(9,0)@BN(18,0), *E=-2,13 эВ*).



C(8,8)@BN(13,13)



C(9,0)@BN(18,0)

Атомные конфигурации гетеронанотрубок.

Далее оценивали барьеры вращения и скольжения трубок. Расчеты показали, что барьеры вращения трубок малы (0,010 эВ для трубки C(8,8)@BN(13,13) и 0,001 эВ для трубки C(9,0)@BN(18,0)), что говорит о том, что трубки могут легко вращаться друг относительно друга. То же самое и с барьерами скольжения (0,012 эВ для трубки C(8,8)@BN(13,13) и 0,066 эВ для трубки C(9,0)@BN(18,0)). Результаты исследования дают предпосылки использования гетеронанотрубок, состоящих из внутренней углеродной нанотрубки и внешней нанотрубки из нитрида бора, для создания нанодвигателей.

1. Nakanishi R., Kitaura R., Warner J.H. et al. Thin single-wall BN-nanotubes formed inside carbon nanotubes // Scientific Reports. 2013. № 3. P. 1–6.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ФОСФАТА ОЛОВА (II), МОДИФИЦИРОВАННОГО АЦЕТАТОМ МЕДИ

Федорова Л.С., Димова Л.М.
Иркутский государственный университет
664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, д. 1

Сравнительно молодое, но интенсивно развивающееся направление в химии – химия ионообменных материалов. В последние годы наблюдается всплеск в области химии сорбентов.

Целью данной работы является синтез фосфата олова (II), исследование его структуры и сорбционных свойств комплексом физико-химических методов.

Для достижения поставленной цели были синтезированы образцы модифицированного фосфата олова (II) и изучены их ионообменные и физико-химические свойства. Синтез осуществляли методами прямого осаждения. В качестве модификатора был использован ацетат меди.

Полученные образцы исследованы ИК спектроскопией, рентгеноструктурным и термогравиметрическим методами.

Рентгеноструктурный метод анализа показал, что образцы являются как рентгеноаморфными так и кристаллическими

Выявлены ряды селективности исследуемых образцов по отношению к щелочным и переходным металлам соответственно: $Rb^{+}>K^{+}>Na^{+}>Li^{+}$; $Fe^{2+} > Cu^{2+} > Mn^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+}$.

Существенное влияние на показатели сорбции ионов щелочных металлов оказывают величины отношения твердой фазы к жидкой (Т:Ж).

Результаты представлены в таблице.

Зависимость ионообменной активности
от соотношения твердой фазы к жидкой

Соотношение твердой фазы к жидкой	Сорбент без модификатора	Модифицирован $[C_6H_5NH_3]Cl$	
	E,%, (образец 1)	E,%, (образец 3)	E,%, (образец 6)
1 : 25	82	51	64
1 : 50	52	21	29
1 : 100	34	14	23
1 : 150	36	9	11
1 : 200	30	11	13

Из таблицы видно, что целесообразнее проводить сорбцию щелочных металлов при отношении Т: Ж 1:25

Синтезированные образцы могут быть использованы для очистки сточных вод.

ИЗУЧЕНИЕ И СРАВНЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ФОСФАТА ОЛОВА (IV) И ФОСФАТА ТИТАНА (IV), МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГЕКСАНИТРОКОБАЛЬТАТОМ (III) НАТРИЯ

Фефелова А.А., Димова Л.М.
Иркутский государственный университет
664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, д. 1

Получение новых материалов, используемых при решении задач по разделению и концентрированию элементов, остаётся перспективным направлением в науке. Особый интерес в данной области представляют различные сорбенты на основе фосфатов металлов IV группы.

Целью данной работы явилось получение модифицированных фосфатов олова (IV) и титана (IV), изучение и сравнение их сорбционных характеристик.

Были синтезированы две группы сорбентов по четыре образца со следующими соотношениями Me:модификатор: 1:0; 1:0,25; 1:0,5; 1:1. Синтез фосфатов осуществлялся методом прямого осаждения ортофосфорной кислотой из растворов хлоридов Sn (IV) и Ti (IV) соответственно. В качестве модификатора был использован гексанитрокобальтат (III) натрия. Модификатор вводился в систему в момент синтеза.

Все полученные образцы для установления их структуры были исследованы комплексом физико-химических методов: ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ и термогравиметрический анализ. По результатам ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа было установлено, что все полученные сорбенты имеют аморфную структуру. По результатам термогравиметрического анализа установили, что обе группы сорбентов одинаково устойчивы в термическому воздействию: перестройка структур идет при температуре свыше 800ºС

Для всех образцов была определена сорбционная способность методами эмиссионной фотометрии пламени и атомной адсорбции. По результатам проведенных анализов ряды селективности для сорбентов имеют следующий вид: $Li^+<Na^+<Rb^+<K^+$ и $Ni^{2+}<Co^{2+}<Zn^{2+}<Mn^{2+}<Fe^{2+}$ - для фосфатов титана; $Li^+<Na^+<Rb^+<K^+$ и $Co^{2+}< Zn^{2+}<Ni^{2+}< Mn^{2+}<Fe^{2+}$ - для фосфатов олова.

Как видим, ряды селективности имеют практически идентичный вид. Однако, по сравнению с фосфатами титана, проценты сорбции и коэффициенты распределения для фосфатов олова в 1,5-2 раза выше.

Для обеих групп образцов, по мере увеличения количества вводимого модификатора, улучшаются сорбционные характеристики. Введение модификатора нарушает упорядоченность структуры, за счет чего

сорбция на модифицированных образцах гораздо выше. Для сорбентов с лучшими обменными свойствами (соотношение Ме:модификатор=1:1) определили оптимальные условия сорбции. Для модифицированного фосфата олова оптимальное время контактирования с раствором равно 5 часам, для модифицированного фосфата титана - 8 часам. Оптимальное соотношение объёма сорбента с объёмом раствора для фосфата олова составило 1:100, для фосфата титана же это соотношение в 2 раза ниже – 1:50. Рабочая область pH находится в интервале 3,5-4,2 для обеих групп сорбентов. Как видим, при одинаковых условиях для фосфата олова требуется меньшее время контакта с раствором для установления равновесия в системе. К тому же, при одинаковом объёме раствора, фосфата олова требуется в 2 раза меньше для эффективной сорбции ионов, чем фосфата титана. Таким образом, можем говорить о фосфатах олова, как о наиболее эффективной группе сорбентов в случае введения в матрицу данного модификатора.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НИТРИЛОТРИАЦЕТАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА (II) И ОКСОВАНАДИЯ (IV) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Яровикова А.А., Мустафина А.Р., Щеглова Н.В.
Марийский государственный университет
424000, г. Йошкар-Ола, пл. Ленина, д. 1

В работе проведен синтез и исследование нитрилотриацетатных комплексов кобальта (II) и оксованадия (IV) в водных растворах с использованием в качестве исходных солей переходных металлов хлорида кобальта (II) и сульфата ванадила, полученного восстановлением метаванадата аммония гидразином в сернокислой среде. Изучение процессов комплексообразования кобальта (II) и оксованадия (IV) в водных растворах нитрилотриуксусной кислоты (nta) выполнено спектрофотометрическим методом, который позволяет не только идентифицировать различные комплексные частицы в растворе, но и подобрать оптимальные условия формирования координационных частиц с разным мольным соотношением компонентов. Установлено, что для системы Co(II)-nta наличие хелатирующего реагента в растворе обеспечивает гиперхромное изменение светопоглощения аквакоординированного кобальта (II) с сохранением максимума поглощения на длине волны 515 нм. В электронных спектрах поглощения растворов оксованадия (IV) в присутствии nta наблюдается расщепление синглетной полосы светопоглощения (λ_{max}=770 нм) и формирование дуплетного спектра с характе-

ристическими максимумами на 610 и 810 нм. При варьировании кислотности среды в системе Co(II)-nta в условиях избытка лиганда происходит последовательное образование темно-розовых моно- и бискомплексонатов, устойчивых при ΔpH=3,0-7,1 и 9,2-11,2 соответственно. Для атома ванадия в оксоформе характерна высокая электрофильность, что позволяет отнести катион оксованадия (IV) к группе «жестких кислот» теории ЖМКО Пирсона и обуславливает склонность этого комплексообразователя к О-координации комплексообразующих реагентов с образованием термодинамически устойчивых комплексов. Поэтому хелатирование оксованадия (IV) анионами nta происходит даже в сильнокислых средах (pH=0-1,4) с формированием координационно насыщенного интенсивно голубого бискомплексоната, существующего в интервале pH растворов от 1,4 до 7,2. Последующее увеличение щелочности растворов, приводит к гидролитическому разложению хелата с выделением в твердую фазу гидроксоформ ванадила. Мольное соотношение комплексообразователь:лиганд в координационной сфере исследуемых нитрилотриацетатов кобальта (II) и оксованадия (IV) установлен с применением метода насыщения. Для моделирования процессов комплексообразования и расчета характеристик реакций и образующихся в растворе координационных частиц использовали метод Россотти. Численные значения логафмов констант устойчивости депротонированных комплексных ионов составов $[Conta]^-$, $[Co(nta)_2]^{4-}$ и $[VO(nta)^2]^{4-}$ составили соответственно 10,48, 14,3 и 11,65. Полученные величины хорошо согласуются с литературными данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Марий Эл (грант № 13-03-97059)

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЙ С ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ $La_{1-x}Bi_xCoO_{3\pm\delta}$

Барыкина Ю.А., Каймиева О.С., Морозова М.В.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д.19

Электродные материалы должны обеспечивать электронную проводимость и высокую каталитическую активность по отношению к топливному окислению и восстановлению кислорода, обладать подходящей микроструктурой для того, чтобы избежать транспортных ограничений. Более того, все компоненты электрохимической ячейки должны быть химически и термодинамически совместимы, стабильны в условиях их производства и работы, должны иметь минимальную разницу термиче-

ского расширения между электродом и электролитом. Такими свойствами обладают соединения на основе кобальтита лантана $LaCoO_3$.

Целью настоящей работы является синтез, исследование структурных и транспортных свойств подобной системы $La_{1-x}Bi_xCoO_{3\pm\delta}$, где в качестве допанта на позицию лантана выбран Bi^{3+}.

Образцы $La_{1-x}Bi_xCoO_{3\pm\delta}$ (x=0.0-0.5) синтезированы по стандартной керамической технологии и с использованием цитратно-нитратного метода. В качестве исходных веществ брали Bi_2O_3, La_2O_3, Co_3O_4, $Bi(NO_3)_3*5H_2O$, $Co(NO_3)_2*6H_2O$. Конечная температура синтеза составила 1100-1200°C. Методом РФА установлены области гомогенности синтезированных образцов. Кристаллическая структура соединений описана в рамках ромбоэдрической модификацией (Пр. гр. *R*-3*C*). Рассчитаны параметры элементарных ячеек. Построены их концентрационные зависимости.

Методом лазерной дифракции (SALD-7101 Shimadzu) выполнено определение размеров зерен порошков. Размеры зерен находится в пределах 0.5-50 мкм. Средний размер частиц составляет 5-10 мкм для растворного метода синтеза, 10-15 мкм – цитратно-нитратного. ТГ/ДСК исследование (STA 409 Luxx NETZSCH) проведено в температурном интервале 25-1000°C.

Для дальнейшего изучения свойств синтезированных образцов порошки были спрессованы и спечены в брикеты. Объемная плотность брикетов определена методом гидростатического взвешивания. Исследование морфологии поверхности спеченного брикета и локального химического состава $La_{0.8}Bi_{0.2}CoO_{3\pm\delta}$, полученного через жидкие прекурсоры, выполнено с использованием РЭМ JEOL JSM 6390LA и энергодисперсионного анализатора JEOL JED 2300.

Электропроводность образцов исследована методом импедансной спектроскопии, в режиме охлаждения в температурном интервале 800-200°C. Построены температурные зависимости электропроводности в координатах $lg(\sigma T) - 1/T$.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-03-00953-а.

ПОЛУЧЕНИЕ ФЕРРИТА ВИСМУТА

Левина А.А.[(1)], Каймиева О.С.[(1)], Петрова С.А.[(2)]
[(1)] Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
[(2)] Институт металлургии УрО РАН
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101

Перспективным направлением исследований в настоящее время является получение мультифункциональных материалов, в которых два и более свойства комбинируются в одном соединении. Мультиферроидные материалы обладают ферромагнитным, ферроэлектрическим и/или ферроэластичным упорядочением. К таким соединениям относится феррит висмута. Приготовление однофазного поликристаллического $BiFeO_3$ является трудной задачей, так как он имеет ограниченную область фазовой стабилизации. Было найдено, что магнитное поведение образцов зависит от наличия примесей, присутствия каких-либо допантов и смешанно-валентного состояния ионов железа. К примесным фазам чаще относят $Bi_2Fe_4O_9$, $Bi_{12}Bi_{0.5}Fe_{0.5}O_{19.5}$ и $Bi_{25}FeO_{40}$. Наличие таких примесей приводит к высокой нестабильности образцов, а, следовательно, к плохим ферроэлектрическим характеристикам. Поэтому в настоящее время актуальной задачей является поиск новых условий получения однофазного феррита висмута и повышение его стабильности.

Целью настоящей работы является синтез феррита висмута различными методами, их аттестация и сравнение полученных результатов.

Образцы феррита висмута получали с помощью твердофазного синтеза с использованием закаливания и без него, с помощью механоактивации, растворными методами синтеза: цитратно-нитратным, полимерно-солевых композиций (ПСК). В качестве исходных соединений были взяты: Bi_2O_3, Fe_2O_3, $Fe(NO_3)_3*9H_2O$. Твердофазный синтез проводился ступенчато в температурной области 550-800°С с промежуточными перетираниями через 50°С в агатовой ступке с использованием этилового спирта в качестве гомогенизатора. При этом изменялись условия получения требуемого продукта: время отжига и температура конечной стадии. Полученные образцы были аттестованы с помощью РФА. Определен состав и количество примесных фаз. При твердофазном синтезе с механоактивацией и без нее состав промежуточных продуктов аналогичен: образуются $Bi_2Fe_4O_9$ и $Bi_{25}FeO_{40.}$ Они же присутствуют в качестве примесей в конечном продукте. Возможные пути стабилизации $BiFeO_3$ лежат в варьировании параметров механоактивации, параметров проведения растворных синтезов и изменения скоростей процессов.\

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $La_{1-x}Bi_xMnO_{3\pm\delta}$

Чистякова А.А., Каймиева О.С., Морозова М.В.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В настоящее время актуальной является задача поиска новых электродных материалов, инертных по отношению к висмутсодержащим электролитам. В качестве таковых часто предлагаются твердые растворы на основе перовскитоподобных соединений. Например, манганит лантана.

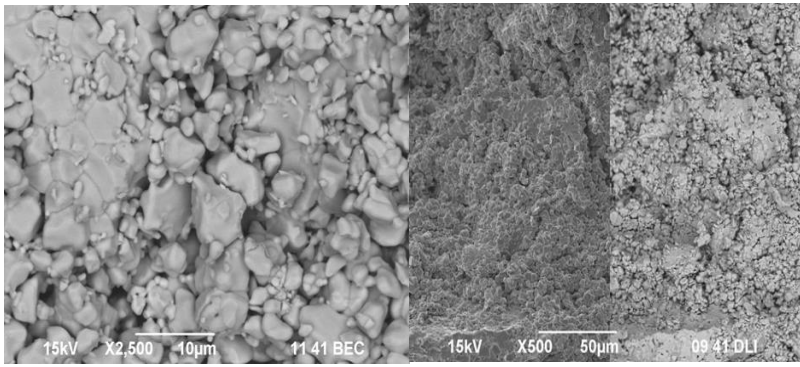
Целью настоящей работы является получение и изучение структурных и транспортных особенностей системы $La_{1-x}Bi_xMnO_{3\pm\delta}$, где в качестве допанта на позицию лантана был выбран Bi^{3+}.

Образцы $La_{1-x}Bi_xMnO_{3\pm\delta}$ (x=0.0-0.5) были синтезированы по стандартной керамической технологии и с использованием цитратно-нитратного метода. Аттестацию полученных порошкообразных образцов проводили с помощью РФА. По данным рентгенограмм было определено, что соединения обладают ромбоэдрической (пр. гр. *R*-3*C*) и/или орторомбической (пр. гр. *Pbnm*) симметрией при увеличении содержания висмута в образцах. Были рассчитаны параметры элементарных ячеек и построены их зависимости от состава.

Методом лазерной дифракции найдено, что распределение частиц порошков по размерам при цитратно-нитратном методе синтеза находится в узкой области 1-10 мкм, а для твердофазного метода - 15-20 мкм. С помощью ДТА (25-1000°С) зафиксирована убыль массы образцов выше 700°С. КТР образца $La_{0.8}Bi_{0.2}MnO_{3\pm\delta}$ найден с использованием дилатометрического анализа. Объемная плотность определена методом гидростатического взвешивания.

Исследование морфологии поверхности спеченного брикета и локального химического состава $La_{0.9}Bi_{0.1}MnO_{3\pm\delta}$, полученного твердофазным методом, выполнено с использованием РЭМ JEOL JSM 6390LA и энергодисперсионного анализатора JEOL JED 2300. Микроизображения показали, что образец гомогенный, пористый (см. рисунок). Анализ локального химического состава показал, что содержание металлических элементов в образце составляет La:Bi:Mn=0.88:0.09:0.97.

Изучение электропроводящих характеристик было выполнено с помощью импедансной спектроскопии в режиме охлаждения в интервале температур 800-200°С.



Микроизображения поверхности (слева) и скола (справа) спеченного брикета $La_{0.9}Bi_{0.1}MnO_{3\pm\delta}$.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-03-00953-а.

ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $La_{1-x}Bi_xMn_{1-y}Fe_yO_{3\pm\delta}$ (x=0.1-0.2, y=0.1-0.5)

Данилова В.В., Каймиева О.С.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Актуальным на сегодняшний день является поиск новых катодных материалов. Среди них особое место занимают перовскитоподобные соединения на основе $LaMnO_3$. Допируя манганит лантана подходящими элементами, можно добиться улучшения его электропроводящих характеристик и химической стабильности по отношению к материалу электролита.

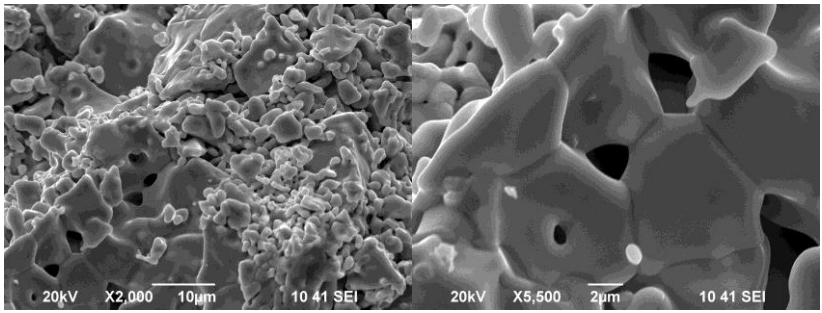
Целью настоящей работы является синтез, исследование структурных и транспортных свойств твердых растворов $La_{1-x}Bi_xMn_{1-y}Fe_yO_{3\pm\delta}$, где в качестве допанта на позицию лантана был выбран Bi^{3+}, на позицию марганца – Fe^{3+}.

Образцы $La_{1-x}Bi_xMn_{1-y}Fe_yO_{3\pm\delta}$ (x=0.1-0.2, y=0.1-0.5) были получены твердофазным синтезом и с использованием растворного метода. Аттестацию полученных порошкообразных образцов проводили с помощью РФА. Было определено, что соединения обладают ромбоэдрической (Пр. гр. *R-3C*) и/или орторомбической (пр. гр. *R-3C*) структурой при увеличении содержания допанта в В позиции. Рассчитаны кристаллографические характеристики соединений. Построены концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки.

При помощи высокотемпературной рентгенографии для некоторых составов в интервале температур 25-1200°С исследовано изменение параметров элементарной ячейки с температурой. Методом лазерной дифракции найдено, что частицы порошков при растворном методе синтеза меньше и их размер находится в области 1-10 мкм, а для твердофазного метода - 15-20 мкм. С помощью ДТА определена убыль массы образца $La_{0.8}Bi_{0.2}Mn_{0.7}Fe_{0.3}O_{3\pm\delta}$ выше 600°С на 1%, что связано с потерей кислорода образцом. КТР а $La_{0.8}Bi_{0.2}Mn_{0.7}Fe_{0.3}O_{3\pm\delta}$ найден с использованием дилатометрии и равен $11.6*10^{-6}$ K^{-1}. Объемная плотность определена методом гидростатического взвешивания.

Исследование морфологии поверхности спеченного брикета и локального химического состава, полученного твердофазным методом, выполнено с использованием РЭМ JEOL JSM 6390LA и энергодисперсионного анализатора JEOL JED 2300. Микроизображения показали, что образец гомогенный, пористый, средний размер зерна составляет 2-3 мкм (см. рисунок).

Электропроводность исследована методом импедансной спектроскопии в режиме охлаждения в интервале температур 800-200°С. По полученным годографам построены температурные зависимости проводимости.



Микроизображения скола брикета $La_{0.8}Bi_{0.2}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O_{3\pm\delta}$ при различном увеличении

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-03-00953-а.

МОЛИБДАТЫ ВИСМУТА $Bi_{13}Mo_5O_{34\pm\delta}$, ЗАМЕЩЕННЫЕ ВАНАДИЕМ И ЦИРКОНИЕМ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА

Еремина К.С., Михайловская З.А.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Молибдаты висмута $Bi_{13}Mo_5O_{34\pm\delta}$ и твердые растворы на их основе, содержащих в структуре колончатые фрагменты $[Bi_{13}O_{14}]n^{8n+}$, тетраэдры MoO_4 и изолированные ионы Bi, обладают кислородно-ионной проводимостью, причем перенос заряда в структуре осуществляется анизотропно, вдоль колонок.

Работа посвящена исследованию возможности получения и анализу свойств замещенных ванадием и цирконием молибдатов висмута с общими формулами $Bi_{13}Mo_{5-x}V_xO_{34}$ (x=0.05; 0.1 – 1 с шагом 0.1) и $Bi_{13}Mo_{5-x}Zr_xO_{34}$ (x=0.05; 0.1 – 0.5 с шагом 0.1), установлению специфики данных соединений.

Образцы были синтезированы по стандартной керамической технологии. В качестве исходных веществ были использованы следующие оксиды: Bi_2O_3, MoO_3, ZrO_2, V_2O_5. Исходные оксиды были взяты в стехиометрических соотношениях. Исходная смесь была тщательно перетерта в агатовой ступке с использованием этилового спирта в качестве гомогенизатора. После чего прессовалась таблетки, которые были подвержены термообработке при температуре 550°С с последующим закаливанием. Затем таблетки снова подвергались диспергированию, заново прессовались, отжигались и закаливались при температуре 850°С. Фазовый состав контролировали посредством РФА. Установлены области гомогенности твердых растворов замещения и границы существования полиморфных модификаций. Рассчитаны параметры элементарной ячейки. Морфология порошков и брикетов исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии.

Электропроводность твердых растворов изучена методом импедансной спектроскопии. Подобраны эквивалентные схемы, моделирующие процессы переноса. По результатам импедансных измерений построены температурные и концентрационные зависимости проводимости. Выявлены составы, обладающие максимальной электропроводностью.

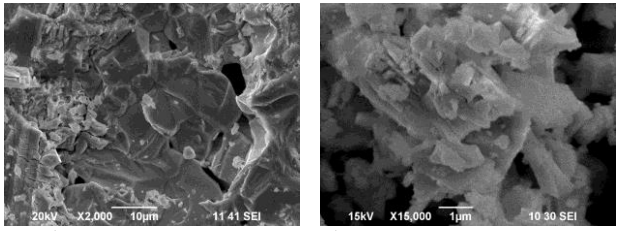
Работа выполнена при финансовой поддержке молодых ученых УрФУ в рамках программы развития УрФУ; гранта РФФИ № 12-03-00464.

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И АТТЕСТАЦИЯ НИЗКОСИММЕТРИЧНЫХ МОЛИБДАТОВ ВИСМУТА $Bi_{13-x}Mn_xMo_5O_{34\pm\delta}$, $Bi_{13}Mo_{5-x}Fe_xO_{34\pm\delta}$, $Bi_{13-x}Mn_xMo_{5-y}Fe_yO_{34\pm\delta}$

Аришина К.В., Михайловская З.А.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Работа посвящена исследованию возможности получения, установлению специфики структуры и свойств кислородно-ионных проводников на основе молибдата висмута $Bi_{13}Mo_5O_{34\pm\delta}$, замещенного марганцем и железом. Матричное соединение $Bi_{13}Mo_5O_{34\pm\delta}$ содержит в своей структуре колончатые фрагменты $[Bi_{12}O_{14}]_n^{8n+}$, ориентированные вдоль оси у, и окруженные кислородно-молибденовыми полиэдрами и изолированными ионами висмута. $Bi_{13}Mo_5O_{34\pm\delta}$ проявляет себя как перспективный одномерный кислородно-ионный проводник: перенос заряда в структуре осуществляется анизотропно, вдоль колонок. Замещение в $Bi_{13}Mo_5O_{34\pm\delta}$ возможно в позиции молибдена и изолированных атомов висмута.

В данной работе были исследованы возможности замещения $Bi_{13}Mo_5O_{34\pm\delta}$ марганцем и железом, общие формулы исследуемых твердых растворов можно выразить как: $Bi_{13-x}Me_xMo_5O_{34\pm\delta}$, где Me=Mn, $x\leq0.5$; $Bi_{13}Mo_{5-x}Me_xO_{34\pm\delta}$, где Me = Fe, $x\leq0.35$ и $Bi_{13-x}Mn_xMo_{5-y}Fe_yO_{34\pm\delta}$, где $x\leq0.3$; $y\leq0.3$.



Изображения поверхности образца $Bi_{12.8}Mn_{0.2}Mo_5O_{34,5}$, полученные во вторичных и электронах: скола таблетки (слева); порошка (справа).

Образцы были синтезированы по стандартной керамической технологии, фазовый состав контролировали посредством РФА. Определены области гомогенности и границы существования структурных модификаций синтезированных соединений. Показано увеличение симметрии элементарной ячейки твердых растворов от триклинной до моноклинной с возрастанием концентрации допанта. Рассчитаны параметры элементарной ячейки всех синтезированных образцов. Проведенный химический анализ показал соответствие состава синтезированных по-

рошков номинальному составу. Методом сканирующей электронной микроскопии изучена морфология поверхности и скола керамических образцов полученных молибдатов висмута, определена их низкая пористость и высокая плотность спекания. С использованием рентгеновского микроанализа с дисперсией по энергиям (20 keV, ZAF standardless) показана идентичность состава поверхности и объема брикетов. Избранные образцы аттестованы методом импедансной спектроскопии. Показано существенное увеличение электропроводности по сравнению с матричным соединением.

Работа выполнена при финансовой поддержке молодых ученых УрФУ в рамках программы развития УрФУ; гранта РФФИ № 12-03-00464.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ $Sr_{6-x}Pb_xM_2O_{11}$ (M – Nb, Ta)

Богдашова С.Ю., Пермякова К.А., Подкорытов А.Л.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Сложные ниобаты и танталаты могут быть использованы во многих областях техники: в устройствах, где тугоплавкость, механическая прочность, химическая устойчивость сочетаются с особыми электрическими свойствами. Они могут также найти применение и в качестве электродноактивных веществ мембран ионоселективных электродов [1].

Целью данной работы явилось синтез свинецсодержащих ниобатов и танталатов, изучение их физико-химических свойств.

В работе проанализирована возможность изоморфизма в системах SrO-PbO-M_2O_5 и построены фазовые поля устойчивости твердых растворов со структурой криолита. Рассчитанные значения фактора толерантности и относительной электроотрицательности катионов в А и В позициях структуры перовскита (криолита) свидетельствуют о возможности существования твердых растворов $Sr_{6-x}Pb_xM_2O_{11}$ (M – Nb, Ta).

Образцы синтезированы по стандартной керамической технологии в интервале температур от 600^0C – 1300^0C. В качестве исходных реагентов использовали PbO (чда), Nb_2O_5, Ta_2O_5, $SrCO_3$ (ос.ч). Твердофазный синтез проводили по уравнению реакции:

$$(6\text{-}x)\ SrCO_3 + x\ PbO + M_2O_5 = Sr_{6-x}Pb_xM_2O_{11} + (6\text{-}x)\ CO_2,$$

где M = Nb, Ta; x = 0; 0.1; 0.3; 0.5; 1.

После заключительной стадии синтеза для всех составов проведен РФА, результаты которого свидетельствуют об однофазности полученных образцов.

Для проверки химической устойчивости изучаемых материалов в кислых средах в растворах с различным временем выдержки проводили качественное обнаружение ионов стронция и свинца (II). По результатам анализа после недельной выдержки катионы Sr^{2+} и Pb^{2+} в растворе не были обнаружены, следовательно, ниобаты и танталаты достаточно устойчивы в кислых средах.

Установлен размер частиц полученных образцов методом лазерной дифракции на анализаторе дисперсности SHIMADZU SALD - 7101. На основе полученных зависимостей сделан вывод, что кривые распределения частиц по размерам близки к гауссовскому распределению, и доминирующий размер частиц составляет 5-50 мкм.

Изучены температурные зависимости электропроводности свинецсодержащих ниобатов и танталатов. Установлено, что с увеличением соединения свинца электропроводность незначительно уменьшается. Так, при температуре 1000^0 С электропроводность образца состава $Sr_5PbNb_2O_{11}$ на полпорядка ниже проводимости матричной фазы.

1. Подкорытов А.Л., Штин С.А., Кудакаева С.Р. Сложные оксиды на основе ниобатов двухвалентных металлов. Saarbrucken : LAP Lambert Academic Publishing, 2012. 163 с.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЦИНКОСОДЕРЖАЩИХ ФАЗ СО СТРУКТУРОЙ КРИОЛИТА

Галиев П.Р., Подкорытов А.Л.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Цинкосодержащие танталаты со структурой криолита недостаточно изученный класс сложных оксидов. Эти танталаты имеют отличную от всех других танталатов структуру, так как основой является структура криолита. Криолит — минерал класса галогенидов, $Na_3[AlF_6]$. Теоретически содержит 12,8% Al, 32,9% Na и 54,3% F. Примеси: Si, Fe, Mg, K, Sr, Th. Кристаллизуется в моноклинной сингонии. В структуре криолита октаэдры AlF_6 — в вершинах и центре кубической ячейки, между ними — ионы Na^+, из которых 1/3 находится в шестерной координации (полиэдры NaF_6), а 2/3 имеют координацию 12 (NaF_{12}). Образует ксеноморфные зёрна, зернистые агрегаты, прожилки, мелкие линзо-

видные скопления и гнёзда, редко крупные (размером более метра) мономинеральные скопления. Кристаллы псевдотетрагонального и псевдокубического облика весьма редки.

Синтез твёрдых растворов $Sr_{6-x}Zn_xTa_2O_{11}$ (x=0; 0.05; 0.1; 0.3; 0.5; 1; 2)осуществляли твердофазным методом.

Температура,°С	Время,час
600	8
750	8
850	8
1000	8
1100	8
1300	8

После заключительной стадии синтеза при температуре 1300°С (τ=8 час) был проведен рентгенофазовый анализ. Оборудование: ДРОН-2.0 в Cu-K_α излучении.

В работе проведено исследование ИК спектров образцов твёрдых растворов $Sr_{6-x}Zn_xTa_2O_{11}$ (x=0; 0.05; 0.1; 0.3; 0.5; 1; 2). Оборудование: ИК-Фурье спектрометр Nicolet 6700, НПВО.

Анализ распределения частиц по размерам выполнен на анализаторе дисперсности SALD-7107 Shimadzu. В основе измерения на данном приборе используется метод лазерного светорассеяния. Схема расположения фотосенсоров с широким углом охвата даёт возможность улучшить разрешение в субмикронном диапазоне.

Для контроля химической устойчивости образцы обрабатывали 0.01М раствором HNO_3 в течение различного времени (от двух часов до нескольких недель). Все образцы оказались устойчивыми к воздействию кислоты.

В настоящее время ведутся работы по измерению электропроводности двухконтактным методом. Для измерения электропроводности использовали комплекс, включающий измерительную ячейку, вольтметр В7-40/3 и измеритель RLC P5030.

Цинкосодержащие танталаты планируется использовать в качестве ионселективных электродов. Это один из разделов аналитической химии, позволяющей количественно определять ионы тяжелых металлов в растворах различной природы. Много полезной информации по исследованию ионселективных электродов на основе сложных оксидов содержится в монографии [1].

1. Подкорытов А.Л., Штин С.А., Кудакаева С.Р. Сложные оксиды на основе ниобатов двухвалентных металлов. Saarbrucken : LAP Lambert Academic Publishing, 2012. 163 с.

СВОЙСТВА ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $Ni_{4-x}Zr_{x/2}Nb_2O_9$

Тимофеев А.Л., Юровская Н.Л., Подкорытов А.Л.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Ранее в лаборатории синтеза сложных оксидов были получены различные твёрдые растворы на основе $Ni_4Nb_2O_9$.

Этот ниобат никеля имеет отличную от всех других ниобатов структуру. Элементарная $Ni_4Nb_2O_9$ ячейка состоит из 480 атомов. Она может быть представлена в виде сложного пространственного восьмигранного каркаса, в котором октаэдры NiO_6 соединяются как гранями, так и ребрами. Пустоты заполняются октаэдрами NbO_6, и образуется так называемый октаэдроблок. Наличие туннельных мест в структуре $Ni_4Nb_2O_9$ способствует большей подвижности ионов никеля в отличие от других ниобатов, что подтверждено экспериментально [1].

Синтез твёрдых растворов $Ni_{4-x}Zr_{x/2}Nb_2O_9$ (x=0,05; 0,1; 0,15; 0,2) осуществляли твердофазным методом в интервале температур 700-1350°С. Суммарное время синтеза 50 часов.

После дополнительного синтеза при температуре 1350°С (τ=10 час) рентгенофазовый анализ (ДРОН-2.0 в Cu-K_α излучении) показал однофазность образцов с $0 \le x \le 0{,}15$. Образец с x=0.2 содержит следовые количества примесной фазы $NiNb_2O_6$.

Исследована возможность протекания фазовых переходов. Для этого изучался коэффициент термического расширения с помощью дилатометра L75. Ранее показано, что для недопированного образца $Ni_4Nb_2O_9$ и твёрдых растворов, содержащих галлий и титан, фазовых переходов не наблюдается. Аналогичный вывод получен и для исследованных цирконий-содержащих твёрдых растворов.

В работе проведено исследование ИК спектров образцов твёрдых растворов $Ni_{4-x}Zr_{x/2}Nb_2O_9$ (ИК-Фурье спектрометр Nicolet 6700, НПВО).

Сконструированы ионоселективные электроды и проведена их первичная электрохимическая аттестация. Для некоторых цирконий-содержащих твёрдых растворов показано наличие области линейности основной электродной функции.

В настоящее время проводится синтез новых твёрдых растворов $Ni_{4-x}Zn_xNb_2O_9$ для дальнейшего исследования и сопоставления перспек-

тивности изо- и гетеровалентного замещения никеля в структуре $Ni_4Nb_2O_9$.

1. Подкорытов А.Л., Пантюхина М.И., Штин С.А. и др. Синтез и свойства никельсодержащих ниобатов // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44, № 5. С. 855–858.

СИНТЕЗ И ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Bi(Cr,Fe)VOX и BiCrVOX

Майер Ж.Ю., Михайловская З.А., Буянова Е.С.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Ванадаты висмута, объединенные в семейство BiMeVOX, являются перспективными кислородно-ионными проводниками, а также катализаторами в процессах полного и неполного окисления углеводородов. Тщательное исследование соотношения состав-структура-свойство необходимо для понимания механизмов и закономерностей поведения материалов и их последующего целенаправленного модифицирования. В связи с этим, комплексный подход к исследованию возможностей получения, структуры, размеров частиц в порошкообразных образцах, морфологии поверхности и объема спеченных образцов, а также электропроводящих характеристик является весьма актуальным.

В данной работе путем замещения ванадия другими металлами получены материалы с общей формулой $Bi_4V_{1-x-y}Cr_xFe_yO_{11-\delta}$, где $(x+y)\leq 0.7$ и $Bi_4V_{2-x}Cr_xO_{11-\delta}$ по стандартной керамической технологии. В качестве исходных соединений использовали: Bi_2O_3, V_2O_5, Fe_2O_3, Cr_2O_3. После взятия навесок смесь перетирали в агатовой ступке и смеси отжигали при следующих температурах: 550, 600, 650, 700, 750°С. Рентгенографической аттестацией установлены области гомогенности твердых растворов и границы существования структурных модификаций. Определен размер частиц полученных порошков методом лазерной дифракции.

Для экспериментального изучения электропроводности все порошкообразные вещества прессовали в таблетки диаметром около 10 мм и спекали при температуре 770°С в течение 12-ти часов. Для улучшения контакта электродов с образцом, торцевые поверхности таблеток покрывали платиной. Для этого на поверхность таблеток наносили гексахлорплатинат амония $(NH_4)_2PtCl_6$. Покрытые таблетки отжигали при температуре 550°С в течение 2-х часов. Исследование электропроводно-

сти проведено с использованием метода импедансной спектроскопии. Измерения проводили двухконтактным методом в ячейке с платиновыми электродами. Измерения проводились в режиме охлаждения, на каждой температуре образец выдерживался до достижения состояния равновесия. Температурный интервал исследования 750-325°С. Показания снимались через каждые 25°С Подобраны эквивалентные схемы ячеек для низкотемпературных и высокотемпературных областей. Построены температурные и концентрационные зависимости электропроводности, определены составы с наибольшей проводимостью.

ХАРАКТЕРИСТИКИ МОЛИБДАТА ВИСМУТА $Bi_{13}Mo_5O_{34\pm\delta}$, ДОПИРОВАННОГО ЭЛЕМЕНТАМИ IIA ПОДГРУППЫ

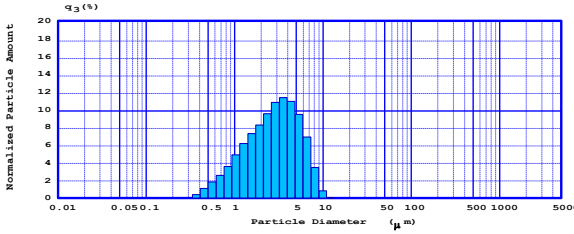
Тимофеева А.А., Михайловская З.А., Буянова Е.С.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Настоящая работа посвящена исследованию кислородно-ионных проводников на основе молибдатов висмута, содержащих специфические структурные колончатые фрагменты $[Bi_{12}O_{14}]_n$. Данные электролиты еще мало исследованы и представляют собой альтернативу уже известным кислородным ионикам. Особенностями колончатых молибдатов висмута являются низкая симметрия кристаллической решетки, её анизотропия, и, как следствие, анизотропия свойств; малая пористость образцов и относительная легкость выращивания кристаллов. Общие формулы исследованных твердых растворов можно выразить как: $Bi_{13}Mo_{5-x}Me_xO_{34-\delta}$, и $Bi_{13-y}Me_yMo_5O_{34-\delta}$, где Me-металлы IIA подгруппы (ЩЗ).

Образцы были синтезированы по стандартной керамической технологии путем гомогенизации и последующего отжига стехиометрических количеств исходных оксидов и карбонатов. Фазовый состав контролировали посредством РФА. Выявлено, что происходит образование ограниченных твердых растворов при введении в подрешетку висмута атомов металлов IIA подгруппы (до x=0.6). При замещениях в подрешетку молибдена возможно образование твердых растворов с допантами барием, кальцием, магнием (до x=0.6). Рассчитаны параметры элементарных ячеек.

Определен размер частиц образцов (см. рисунок), морфология и состав поверхности брикетов. Элементным анализом доказано соответствие состава исходной шихты и полученных составов. Определена

пикнометрическая плотность, рассчитана пористость керамики полученных электролитов.



Дифференциальная кривая распределения частиц по размерам для образца $Bi_{12.8}Ca_{0.2}Mo_5O_{34\pm\delta}$

Образцы керамики термически устойчивы, не испытывают фазовых переходов при варьировании температуры. Электропроводность твердых растворов изучена методом импедансной спектроскопии. $Bi_{13}Mo_5O_{34}$ проявляет кислородно-ионный характер проводимости, причем перенос заряда осуществляется анизотропно, вдоль колонок $[Bi_{12}O_{14}]_n^{8n+}$. Изученные молибдаты показывают существенное увеличение электропроводности по сравнению с матрицей. Температурная зависимость проводимости в аррениусовских координатах имеет линейный вид.

Благодаря малой пористости (5-2 %), отсутствию фазовых переходов, приемлемой величине проводимости в средней области температур (500-300˚С) соединения могут представлять интерес как материалы мембран для электрохимических устройств.

Работа выполнена при финансовой поддержке молодых ученых УрФУ в рамках программы развития УрФУ; грантов РФФИ № 12-03-00464.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ $Bi_4Fe_xV_{1-x/2}O_\delta$ (x=0.25-0.325)

Крылов А.А., Вылков А.И., Буянова Е.С.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Среди ванадатов висмута большой интерес вызывает семейство BIMEVOX, для которого характерен кислородно-ионный характер проводимости. Введение различных легирующих добавок с низшей степенью окисления на позиции ванадия в $Bi_4V_2O_{11}$ приводит к увеличению

количества кислородных вакансий и может успешно стабилизировать высокопроводящую γ-модификацию BIMEVOX при комнатной температуре.

Составы из семейства $Bi_4V_{2-x}Fe_xO_{11-\delta}$ (BIFEVOX), где x=0.25-0.325 получены по стандартной керамической технологии и с помощью растворного синтеза. Аттестацию порошкообразных образцов проводили с помощью РФА. Установлено, что все рефлексы на рентгенограммах хорошо описываются в тетрагональной установке с пространственной группой *I4/mmm*, т.е. отвечают высокотемпературной γ-модификации твердого раствора. Определены параметры элементарной ячейки соединений.

Исследование транспортных характеристик полученных материалов в зависимости от термодинамических параметров среды проведено методом импедансной спектроскопии. Электропроводность образцов как функцию температуры и парциального давления кислорода исследовали в интервале температур 800-200°C и давлений кислорода lgP_{O2} от -0.68 до -10 Па в режимах охлаждения и нагревания – охлаждения. Оценены параметры импеданса, подобраны эквивалентные схемы ячеек для различных температурных областей. По данным импедансной спектроскопии построены температурные и барические зависимости общей проводимости образцов.

ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ТОТЭ НА ОСНОВЕ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ И КЕРАМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

Меньщикова А.В.[(1)], Калинина Е.Г.[(2)], Осинкин Д.А.[(3)], Буянова Е.С.[(1)]
[(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
620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) обладают широким диапазоном перспективных применений, а их привлекательность обусловлена высокой эффективностью преобразования химической энергии топлива в электрическую. Для улучшения эксплуатационных характеристик ТОТЭ используют тонкие газоплотные пленки твердых электролитов, нанесенные на электроды. Методы электрофоретического осажде-

ния (ЭФО) и керамических технологий не требуют дорогостоящего оборудования, индеферентны к форме покрываемой поверхности и просты в исполнении, что делает их наиболее привлекательными.

В работе использовали нанопрошок ZrO_2, стабилизированный 9,8 мольн.% Y_2O_3 (YSZ), полученный методом испарения – конденсации при нагреве мишени излучением импульсного CO_2-лазера. С помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM 2100 было обнаружено, что частицы порошка имеют сферическую форму со средним геометрическим диаметром 11 нм. Удельная поверхность нанопорошка YSZ была определена методом БЭТ по низкотемпературной равновесной сорбции паров азота из смеси с гелием на вакуумной установке Micromeritics TriStar 3000 и составила 54.6 $м^2/г$.

Для получения пленок ТОТЭ методами ЭФО и керамическими технологиями были приготовлены два типа седиментационно-устойчивых суспензий в смешанной дисперсионной среде изопропанол/ацетилацетон 50/50 об.%. Исходная суспензия (концентрация 10 г/л) была приготовлена методом ультразвуковой обработки (УЗО) с помощью ультразвуковой ванны (УЗВ-10/150-ТН) в течение 125 минут. Дезагрегированная суспензия (концентрация 6 г/л) была приготовлена УЗО и центрифугированием (Hermle Z383) в режиме 10000 об./мин. в течение 3 минут. Для предотвращения растрескивания пленок ТОТЭ использовали полимерный модификатор (связующее) БМК-5 (сополимер бутилметакрилата с метакриловой кислотой) концентрацией 2-10 г/л.

В результате проведенного эксперимента были получены неспеченные тонкие пленки YSZ. Как показали данные оптической микроскопии, полученные пленки были однородными, без трещин. Опробованы различные варианты сушки покрытий и выбран наиболее оптимальный: сушка в центрифуге; сушка на воздухе в чашке Петри при медленном удалении растворителя; вакуумная сушка. Был проведен сравнительный анализ пленок, полученных методами ЭФО и керамических технологий из исходной и дезагрегированной суспензии, и показано, что пленки, полученные из дезагрегированной суспензии (метод ЭФО), имеют более плотную однородную микроструктуру (сканирующий электронный микроскоп LEO 982).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ «Мой первый грант» № 14-00-31030 и 13-03-96098 р_урал_а.

ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ СОБИРАТЕЛЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУД

Амерханова Ш.К., Уали А.С., Шауенова Д., Омирзак С.
Карагандинский государственный университет
100028, г. Караганда, ул. Университетская, д. 28

На данный момент количество разработанных месторождений медных и медно-колчеданных руд возрастает, причем некоторые из них являются труднообогатимыми и в основном представлены вкрапленными минералами, либо сростками. В связи с этим вопрос обогащения такого типа руд является комплексным и требует рассмотрения большого количества факторов и особенностей поведения реагентов в составе пульпы. Так в работе [1] изложен материал, касающийся оценки физико-химических свойств комплекса «пузырек -частица», показана роль физической адсорбции при флотации руды.

Целью работы является определение сорбционной способности фосфорсодержащих собирателей на образцах полиметаллических руд. Оценка сорбционных свойств фосфорсодержащих собирателей по отношению к образцам полиметаллической руды проводилась по методике [2].

В результате проведенных иследований установлена величина сорбции, константы сорбции, а также равновесная концентрация адсорбата (дибутилдитифосфата натрия) на поверхности медной и колчеданно-медно-цинковой. Показано, что величина сорбции достигает максимума при соотношении собиратель:вода равном 1:1 для всех типов руд. Однако, наибольшая величина сорбции характерна для Нурказганской и Акбастауской руды, что обусловлено присутствием сульфидов меди и железа. Получены кривые сорбции, которые указывают на ионообменный характер формирования монослоя собирателя [3]. Показано, что относительная величина адсорбции для руды месторождения Нурказган ниже, чем для руды Акбастауского месторождения. Это связано с более высоким сродством собирателя и активных центров поверхности руды. Следовательно, дибутилдитифосфат натрия может быть выбран в качестве реагента при флотации медьсодержащих руд.

1. Кондратьев С.А. Оценка флотационной активности реагентов-собирателей // Обогащение руд. 2010. № 4. С. 24–30.

2. Гельфман М.И., Кирсанова Н.В., Ковалевич О.В. и др. Практикум по коллоидной химии. СПб. : Лань, 2005. 256 с.

3. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М. : Химия, 1989. 464 с.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВЫБОРА СУЛЬФГИДРИЛЬНЫХ СОБИРАТЕЛЕЙ ДЛЯ ФЛОТАЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУД

Амерханова Ш.К., Шляпов Р.М., Уали А.С.
Карагандинский государственный университет
100028, г. Караганда, ул. Университетская, д. 28

В горно-перерабатывающей промышленности одной из ключевых задач является увеличение выходов и качества концентрата, за счет создания реагентов с выраженными избирательными свойствами по отношению к определенному типу руды, разработки технологических режимов с корректировкой расхода собирателей, регуляторов среды и других флотореагентов, а также использованием различных комбинаций как традиционных, так и альтернативных реагентов.

В связи с обеднением основных крупных месторождений рудных минералов на первый план выходит усиление переработки труднообогатимого сырья, что требует использования новых технологических приемов и реагентных режимов.

Целью работы является повышение селективности реагентных режимов при флотации сульфидных минералов за счет использования в качестве собирателей органических соединений, либо сочетаний собирателей. Оценка сорбционных свойств фосфорсодержащих собирателей по отношению к образцам полиметаллической руды проводилась по методике [1], флотация образцов проводилась по методике [2].

Рассчитаны термодинамические характеристики связывания ионов тяжелых металлов дибутилдитиофосфат-анионом, выявлена высокая роль энтальпийного слагаемого в процессе формирования твердой фазы для ионов никеля (II), энтропийного для ионов меди (II).

По результатам исследований сорбционных свойств сульфгидрильных собирателей установлено, что величиной, определяющей прочность адсорбционного комплекса, является теплота адсорбции, максимум которого достигается для дибутилдитиофосфата калия и дибутилдитиофосфата натрия [3, 4]. Согласно теории Штерна это указывает на формирование двойного электрического слоя с высокой плотностью. Указанные выше закономерности эмпирических и теоретических исследований использованы для решения практических задач по

разработке селективных схемных режимов с использованием сочетаний собирателей.

Далее были изучены флотационные характеристики собирателей по отношению к образцам полиметаллической руды. Показано, что при флотации медной руды с использованием дибутилдитиофосфата натрия в индивидуальном состоянии и дибутилдитиофосфата калия и бутилового ксантогената калия увеличивает извлечение металла в концентрат.

1. Гельфман М.И., Кирсанова Н. В. Практикум по коллоидной химии. СПб. : Лань, 2005. 256 с.

2. Брагина В.И., Брагин В.И. Флотационные методы обогащения : Практикум. Красноярск : ИПК СФУ, 2010. 104 с.

3. Толмачев А.М. Феноменологическая термодинамика сорбции // Успехи химии. 1981. Вып. 5. Т. L. С. 769–791.

4. Mielczarski J.A., Mielczarski E., Cases J.M. Interaction of Amyl Xanthate with Chalcopyrite, Tetrahedrite, and Tennantite at Controlled Potentials. Simulation and Spectroelectrochemical Results for Two-Component Adsorption Layers // Langmuir. 1996. V. 26, № 12. P. 6521–6529.

ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ МАКРОЦИКЛИЧЕСКОГО АЗОТСОДЕРЖАЩЕГО ЛИГАНДА ПО ОТНОШЕНИЮ К ВОЛЬФРАМАТ- И МОЛИБДАТ-ИОНАМ

Уали А.С., Амерханова Ш.К., Шаймерденова М.К., Копжасарова А.Б.
Карагандинский государственный университет
100028, г. Караганда, ул. Университетская, д. 28

Комплексные соединения ионов металлов с азотсодержащими лигандами циклического строения в последнее время стали объектами интенсивных исследований [1]. В связи с этим весьма актуальным являются поиск и разработка новых высокоэффективных органических соединений, использование которых позволит существенно повысить степень извлечения редкоземельных металлов.

В литературе приводятся сведения [2] о том, что в результате взаимодействия вольфрамата и молибдата натрия с винной кислотой образуется продукт присоединения с соотношением компонентов 1:1. Показано, что при pH = 3,8-7,5 в растворе преобладает комплекс состава $[C_4H_2O_6WO_2]^{2-}$.

В данной работе pH – метрическим методом определены константы равновесия реакций вольфрамата и молибдата натрия с азотсодер-

жащим лигандом (5,5,7,12,14,14-гексаметил-1,8-диаза-4,11-диазонияциклотетрадека-4,11-диен дитиоцианат дигидрат). Показано, что молибдат ион взаимодействует с аминогруппами органического лиганда и проявляет стабилизирующую функцию, связанную с образованием прочных водородных связей [3]. Для вольфрамат - ионов аналогичный процесс протекает с замещением протонов, которые стабилизированы ионами фонового электролита. Однако при высоких ионных силах возможно протекание процесса замещения вольфрамат – иона на нитрат ион.

Рассчитаны термодинамические параметры процессов взаимодействия вольфрамата и молибдата натрия с тетраазатиоцианолигандом. Далее были рассчитаны изменения температурно-зависимых и температурно-независимых составляющих энергии Гиббса реакций комплексообразования.

1. Bohari M. Yamin, Wafiuddin Ismail and Jean-Claude Daran. catena-Poly [[(5,5,7,12,12,14-hexa- methyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-1,7-diene)copper(II)]-l-chlorido- [dichlorocuprate(II)]-l-chlorido] // Acta Cryst. 2012. E68. P. 886–887.

2. Пятницкий И.В., Кравцова Л.Ф. Исследование виннокислых и лимоннокислых комплексов вольфрама // Украин. хим. журн. 1968. Т. 34. С. 706–713.

3. Ballie M.J., Brown D.H. Tung state and molybdate ComplexescoithTartaric, Malicand Succin-icAcid // J. Chem. Soc.1961. P. 3691–3695.

ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ ИОНОВ Ca^{2+} С МЕТИОНИНОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Амерханова Ш.К., Шляпов Р.М., Шаймерденова М.К., Абдикен Ф.С.
Карагандинский государственный университет
100028, г. Караганда, ул. Университетская, д. 28

Проблемы изучения межмолекулярных взаимодействий и комплексообразования в системах, содержащих сольватированные биомолекулы и макроциклические лиганды, актуальны для фундаментальной химии и представляют значительный практический интерес [1].

В настоящей работе методом потенциометрического титрования определены константы устойчивости комплексов кальция (II) с метионином при нескольких значениях ионной силы (I = 0,075; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75), создаваемых хлоридом натрия и T = 298-318 K. Рассчитаны термодинамические константы устойчивости образующихся комплексов

при нулевой ионной силе [2]. Установлено, что наличие дополнительной функциональной группы приводит к увеличению прочности комплекса состава CaHL, а увеличение длины цепи лиганда и расстояния между дополнительной группой и карбоксилат ионом, расположенного у α-атома углерода, – к уменьшению оказываемого влияния и дестабилизации протонированного комплекса.

Анализ зависимости констант устойчивости от температуры показал что, в интервале ионных сил от 0,075 до 0,25 происходит резкое изменение констант устойчивости с явными экстремумами, т.е. процесс формирования комплексов метионина с ионами кальция протекает в две и более стадии. Для ионных сил 0,5-0,75 изменения констант устойчивости незначительны и лежат в области ошибок эксперимента. Следовательно, в данном интервале ионных сил очень велико влияние фонового электролита. При ионной силе 0,075 комплекс кальция с метионином разрушается при повышении температуры до 318 К. Повышение ионной силы до 0,1 изменяет характер взаимодействия и происходит замещение лиганда во внутренний сфере ионов кальция. При этом наиболее стабильной областью является температура в интервалах 303-308 К.

В целом температура оказывает дестабилизирующее влияние на структуру комплекса. Далее при ионной силе 0,5 структура комплексов кардинально изменяется. Выявлено, что в интервале температур от 303 до 313К комплексы кальция не стабильны, что способствует росту бактерий и других микроорганизмов. Также рассчитаны термодинамические параметры [3]. Показано, что при низких ионных силах и низких температурах определяющим является энтальпийный вклад, тогда как при высоких ионных силах и высоких температурах наибольшее влияние оказывает энтропийная составляющая энергии Гиббса.

1. Буков Н.Н. Координационная химия d- и f-элементов с полидентатными лигандами: синтез, строение и свойства. Краснодар, 2007. 324 с.

2. Курочкин В.Ю., Черников В.В., Лыткин А.И. Комплексообразование L-аспарагина, L-глутамина с ионом кальция в водном растворе // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53, № 11. С. 6–9.

3. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М. : Высш. шк., 1982. 320 с.

ФЛОТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СОБИРАТЕЛЕЙ В ПРИСУТСТВИИ И ОТСУТСТВИИ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ

Шляпов Р.М., Амерханова Ш.К., Дюсенбаева А.К., Аманжолова А.С.
Карагандинский государственный университет
100028, г. Караганда, ул. Университетская, д. 28

Условия образования полезных ископаемых (генезис) определяют их строение, характер кристаллизации, изоморфизм, скорость и степень окисления и электронные свойства минералов. Например, сульфидные руды, образующиеся в результате раскристаллизации расплавленных магм или осаждения сульфидных минералов из горячих водных растворов, отличаются плотностью, крупнокристаллическим строением и не имеют пор [1].

От генезиса месторождения зависят соотношение концентраций электронов и дырок, и характер изменения уровня Ферми у полупроводниковых минералов. Исследование влияния их на флотируемость сульфидных минералов показало, что изменение концентрации электронов в поверхностном слое минералов не требует изменения установленных ранее соотношений концентраций реагентов в граничных условиях флотации минералов, но может существенно повлиять на максимально возможное извлечение минералов в концентрат.

К минералам с электронным типом проводимости относятся пирит, пирротин, халькопирит, которые содержатся в железных и железомарганцевых рудах. Марганцевые и железные руды относятся к слабомагнитным магнитная восприимчивость которых лежит в интервале $(750\text{-}10)\cdot10^{-8}$ $м^3/кг$ и извлекаются в сепараторах с сильным полем. Однако, использование только магнитной сепарации неэффективно, поскольку железные и марганцевые руды содержат и медные минералы, которые могут быть извлечены только в присутствии сульфгидрильных собирателей в процессе пенной флотации [2].

В связи с этим в работе проведены исследования флотационной способности сульфгидрильных собирателей в присутствии и отсутствии воздействия магнитного поля. Полученные концентраты подвергались выщелачиванию смесью азотной и соляной кислот (1:3) и анализировались атомно-адсорбционным методом.

Показано, что в результате мокрого совместного электрического и магнитного обогащения марганцевой руды, соотношение Т:Ж равно 1:1, содержание железа в концентрате снижается в 4 раза, следовательно хвосты являются богатыми. В случае пенной флотации с использованием дибутилдитиофосфата натрия степень извлечения металла увеличи-

вается в 1,5 раза. Далее проведена совместная электромагнитная флотация с использованием дибутилдитиофосфата которая показала увеличение содержания железа в 4 раза. Полученные результаты свидетельствуют о высоком влиянии типа проводимости, а следовательно окислительно-восстановительных свойств на процесс закрепления собирателя и содержания металла в концентрате.

1. Справочник по обогащению руд. М. : Недра, 1982–1983.
2. Деркач В. Г. Специальные методы обогащения полезных ископаемых. М. : Недра, 1968. 110 с.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРГАНО-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ

Амерханова Ш.К., Шляпов Р.М., Дастанова Д.Б.
Карагандинский государственный университет
100028, г. Караганда, ул. Университетская, д. 28

В настоящее время в разных областях науки и техники и в быту широкое применение находят теплоаккумулирующие материалы (ТАМ) на основе фазовых превращений [1]. Их используют в приборостроении для снятия тепла при больших тепловых нагрузках, для защиты электронных приборов от перегрева, для стабилизации температур в помещении. В теплоэнергетике они служат для рационального использования тепловой энергии и аккумулирования солнечного тепла, для сглаживания суточных и сезонных пиков потребления энергии, снижения энергетических затрат, в аккумуляторах тепла для хранения и транспортировки медицинских препаратов и пищевых продуктов, для поддержки температуры в кабинах автомобилей и железнодорожных локомотивов и др.

Целью работы является определение удельной теплоты плавления органических кислот и композитов с РЗЭ. Поэтому весьма актуальным является оценка скрытой теплоты плавления органических веществ и модификация РЗЭ.

Определение удельной теплоты плавления композитов проводилась по методике [2]. В работе электрохимическим методом определены теплота плавления пальмитиновой кислоты. Показано, что процесс плавления сопровождается выделением теплоты. В течение всего времени термоциклирования ход кривой сохраняется. Установлено, что для смеси пальмитиновой кислоты и РЗЭ процесс плавления сопровождается изменением структуры комплекса и ионных пар. Выявлено,

что теплота плавления композита пальмитиновой кислоты с хлоридом цезия выше, чем для органической кислоты, за счет формирования центров кристаллизации с высокой температурой плавления. Следовательно, смесь органической кислоты, содержащая ионы цезия может быть рекомендована в качестве теплоаккумулирующего материала.

В результате проведенных исследований определена температура плавления пальмитиновой кислоты и его смеси с хлоридом цезия. Рассчитаны удельные теплоты плавления смеси пальмитиновая кислота: РЗЭ, показано, что процесс плавления смеси включает несколько стадий, а система имеет тип «сплав-раствор». Теплота плавления смеси с хлоридом цезия выше, чем для пальмитиновой кислоты, следовательно, добавление хлорида цезия усиливает теплоаккумулирующие свойства органического вещества. Поэтому введение добавок с более высокой температурой плавления либо непосредственный синтез в процессе расплава смеси является методом увеличения термоаккумулирующей способности материалов [3].

1. Коричевская Т.В. Теплоаккумулирующие материалы с фазовым переходом // Материалы конф. молодых ученых СММТ. Киев : Ин-т техн. теплофизики НАН Украины, 2003. С. 47–52.

2. Волков А.Ф., Лумпиева Т.П. Лабораторный практикум по физике. Донецк : ДонНТУ, 2011. 389 с.

3. Мирная Т.А., Яремчук Г.Г. Мезофазообразование в тройной взаимной системе Na^+, $Pb^{2+}|(CH_3)_2CHCOO^-$, $C_{15}H_{31}COO^-$ // Укр. хим. журн. 2008. Т. 74, № 11. С. 16–21.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ НОНВАРИАНТНОЙ ТОЧКИ ДВОЙНЫХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ЭКСТРАПОЛЯЦИЕЙ ПОЛИНОМАМИ ВТОРОЙ СТЕПЕНИ

Капорцев В.С., Мощенская Е.Ю., Слепушкин В.В.
Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

Обычно для прогнозирования нонвариантной точки двойных эвтектических систем используется уравнение Шредера–Ле-Шателье, которое подразумевает знание такого важного термодинамического параметра как энтальпия плавления ($\Delta H_{пл}$).

В данной работе представлен расчетно-экспериментальный метод прогнозирования координат (состава и температуры) эвтектики двойной эвтектической системы. Для получения корректного уравнения кривой,

соответствующей линии ликвидуса, необходимо иметь не менее двух экспериментальных точек с каждой стороны от тройной точки. Температура плавления чистого компонента выбирается в качестве третьей точки для каждой из частей ликвидуса. Методом наименьших квадратов находят уравнения правой и левой ветвей ликвидуса. Решая полученную систему полиномиальных уравнений второй степени, находят температуру и состав эвтектической точки.

Метод был апробирован на ряде исследованных ранее систем [1].

Система	Координаты эвтектики, $NaNO_3$ % мол.					
	Справочные данные [1]		Ур-е Шредера-Ле-Шателье		расчет	
$Ca(NO_3)_2$-$NaNO_3$	состав	t,ºC	состав	t,ºC	состав	t,ºC
	70,2	232	80,5	270,0	69,4	232,5
Абс. погрешность по составу, относит.по температуре			10,3	16,39	0,8	0,22
Система	Координаты эвтектики, CaF_2 % мол.					
	Справочные данные [1]		Ур-е Шредера-Ле-Шателье		расчет	
CaF_2-NaF	состав	t,ºC	состав	t,ºC	состав	t,ºC
	32,5	810	35,9	834,6	32,6	810,7
Абс. погрешность по составу, относит. по температуре			3,4	3,03	0,1	0,08
Система	Координаты эвтектики, KCl % мол.					
	Справочные данные [1]		Ур-е Шредера-Ле-Шателье		расчет	
KCl-K_2SO_4	состав	t,ºC	состав	t,ºC	состав	t,ºC
	73,4	690	72,3	676,7	73,3	689,9
Абс. погрешность по составу, относит.по температуре			1,1	1,93	0,1	0,01
Система	Координаты эвтектики, Na_2SO_4 % мол.					
	Справочные данные [1]		Ур-е Шредера-Ле-Шателье		расчет	
NaCl-Na_2SO_4	состав	t,ºC	состав	t,ºC	состав	t,ºC
	48,1	628	48	616,7	48,0	626,7
Абс. погрешность по составу, относит. по температуре			0,1	1,81	0,1	0,21

Погрешность расчетных данных по сравнению с экспериментальными составила менее 5 % относительных по температуре и абсолютных по составу.

1. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Т.1. Двойные системы / под ред. Воскресенской Н.К. М. : Изд-во Академии наук СССР. 845 с.

СЕКЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11-x}F_{2x}$

Баскакова С.А., Белова К.Г., Анимица И.Е.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Протон, как носитель заряда, характеризуется высокими значениями подвижности, тем самым обеспечивая значимый уровень транспортных свойств. Такие соединения, проявляющие селективный протонный транспорт, представляют большой интерес как электролитические мембраны для топливных элементов, водородных насосов и сенсоров, электролизеров для получения водорода, мембранных реакторов (де)гидрирования углеводородов.

Среди сложнооксидных соединений, проявляющих протонную проводимость, перспективными являются фазы со структурой перовскита или производной от нее. Например, соединение $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ имеет структуру двойного перовскита с 1/12 незанятыми кислородными позициями, что способствует возможности диссоциативного поглощения паров воды во влажной атмосфере при температурах ниже 500^{o}C. Поэтому в сухой атмосфере $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ проявляет доминирующий кислород-ионный тип проводимости, а во влажной он становится преимущественно протонным проводником. С целью увеличения ионной проводимости
(кислородно-ионной и протонной) в настоящей работе проведено гетеровалентное анионное допирование $F^- \rightarrow O^{2-}$ ниобата бария-кальция $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$. Поскольку подвижность протонов определяет динамика кислородной подрешетки, поэтому можно полагать, что введение в анионную подрешетку F^--ионов значительным образом повлияет на подвижность кислорода и, как следствие, протонов.

Образцы $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11-x}F_{2x}[V_O]_{1-x}$, где $0 \le x \le 1{,}0$ были синтезированы по керамической технологии при ступенчатом повышении температуры (800-1300^{o}C) и многократных перетираниях. Их однофазность подтверждена результатами рентгенографических исследований, составы характеризуются кубической структурой двойного перовскита.

Возможность внедрения воды из газовой фазы в структуру $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11-x}F_{2x}$ изучена методами термогравиметрии и масс- спектро-

скопии. Установлена концентрационная зависимость предела гидратации.

Исследование температурных зависимостей общей электропроводности проведено в атмосферах различной влажности (сухая атмосфера $pH_2O = 10^{-5}$ атм, влажная атмосфера $pH_2O = 0{,}02$ атм).

Для детального изучения типа проводимости проведены измерения зависимости электрических свойств от содержания кислорода в газовой фазе (сухая атмосфера $pH_2O = 10^{-5}$ атм, влажная атмосфера $pH_2O = 0{,}02$ атм, парциальное давление кислорода $pO_2 = 0{,}21 \div 10^{-20}$ атм).

На основании полученных результатов проведено обсуждение влияния анионного допирования на транспортные свойства $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11-x}F_{2x}$.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ ГИДРОКСИДА ЦИНКА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Ваганова Ю.В., Миролюбов В.Р., Катышев С.Ф.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Гидроксид цинка является прекурсором для получения оксида цинка, важного функционального материала, применяемого в современной электронике. Одним из методов получения гидроксида цинка является его осаждение из водных растворов с использованием органических осадителей. При этом одним из важнейших параметров изучения процесса осаждения является скорость его протекания и зависимость кинетики осаждения от различных факторов.

В эксперименте были приготовлены растворы соли цинка с добавлением щелочи до полного растворения осадка, в который далее вводился N-N'- диметилформамид (ДМФА) в качестве осадителя. Через определенные промежутки времени раствор анализировался трилонометрически на остаточное содержание цинка в растворе. В опытах менялся избыток «свободной» щелочи, который обеспечивал устойчивость исходного щелочного раствора цинка.

Согласно основным положениям теории химического осаждения, процесс осаждения представляет собой сложный процесс, включающим в себя несколько стадий:

1. Стадию гидролиза ДМФА со связыванием «свободной» щелочи до создания определенного пересыщения по цинку;
2. стадию зародышеобразования;
3. стадию осаждения.

Первые две стадии вместе составляют видимый индукционный период осаждения.

Кинетическая кривая процесса осаждения представляла собой явно выраженную сигмоидную кривую, характерную для гетерогенных, топохимических и автокаталитических реакций. Поэтому для его обработки использовалось уравнение Аврами-Ерофеева.

Уравнение Аврами-Ерофеева имеет следующий вид:

$-[\ln(1-\alpha)]^{1/n} = k\tau$, где:

α – степень превращения, выраженная через значения начальной и текущей концентрации цинка($\alpha = \frac{C_н - C_\tau}{C_н}$),

n – порядок реакции, k – константа скорости реакции.

Значения n и k можно определить, преобразовав данное уравнение в линейное выражение: ln[-ln(1-α)] = nln(kτ).

Используя уравнение Аврами-Ерофеева, возможно проследить влияние концентрации ДМФА и щелочи на кинетику процесса осаждения гидроксида цинка. Было установлено, что изменение концентрации ДМФА влияет только на значение константы скорости реакции (k), в то время как величина порядка реакции (n) не меняется. Изменение концентрации щелочи будет оказывать влияние на величину порядка химической реакции и продолжительность индукционного периода. Установлено влияние продукта реакции гидролиза ДМФА -диметиламина на кинетические характеристики процесса осаждения.

ОБЛАСТЬ ГОМОГЕННОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $CaV_{1-x}Mo_xO_3$, $CaV_{0,5}Mo_{0,5-x}Fe_xO_3$ И $CaV_{0,5}Mo_{0,5-x}Ti_xO_3$ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

Беляков С.А.[(1)], Шкерин С.Н.[(2)]

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

[(2)] Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Повышение ресурса работы твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) требует понижение их рабочих температур. Один из вариантов достижения этого – использование твердого электролита на основе галлата лантана (LSGM). Однако, никелькерметный анод, развитый для ТОТЭ на основе электролита YSZ (электролита на основе диоксида циркония), не может быть применен из-за его взаимодействия с LSGM. Поиск новых материалов анодов ТОТЭ с LSGM является актуальной задачей. Не меньший интерес представляет разработка новых анодных мате-

риалов и для ныне существующих и активно использующихся ТОТЭ. Решению подобных проблем и посвящено настоящее исследование. Ванадаты и молибдаты кальция со структурой перовскита проявляют высокую электропроводность, высокую каталитическую активность. Смешанные ванадаты/модибдаты кальция показывают повышенную стабильность перовскитной структуры к изменению давления, что позволило говорить о них, как о перспективных материала анодов.

Данная работа посвящена получению и аттестации $CaV_{1-x}Mo_xO_3$, $CaV_{0,5}Mo_{0,5-x}Fe_xO_3$ и $CaV_{0,5}Mo_{0,5-x}Ti_xO_3$ со структурой перовскита. Синтез данных соединений был выполнен методом Печини. Последними стадиями были ступенчатые отжиги при 900 °С и 1200 °С в восстановительной атмосфере с водородом. Полученные однофазные продукты были аттестованы при помощи РФА.

Для полученного соединения состава $CaV_{0,5}Mo_{0,5}O_3$ было проведено исследование взаимодействия с рядом электролитов: электролит на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (YSZ), протонный электролит на основе цирконата бария состава $BaZr_{0,95}Y_{0,05}O_3$ и электролит на основе галлата лантана состава $La_{0,88}Sr_{0,12}Ga_{0,82}Mg_{0,18}O_{2,85}$ (LSGM). Образцы $CaV_{0,5}Mo_{0,5}O_3$ смешивались с порошками электролитов, спрессованные таблетки отжигались при температурах от 900 °С до 1150 °С в атмосфере влажного водорода. Полученные образцы исследовались методом РФА. Температуры, при которых начинает наблюдаться взаимодействие $Ca(V_{0,5}Mo_{0,5})O_3$ с электролитами, находятся гораздо выше штатных температур эксплуатации ячеек ТОТЭ. Исходя из этих данных, материал может быть предложен, как перспективный анод для ТОТЭ, в первую очередь с электролитом на основе LSGM.

Была определена область гомогенности спектра составов $CaV_{1-x}Mo_xO_3$ и для ряда соединений (x=0,2–0,6) были изучены электрические свойства. В целях улучшения свойств $CaV_{0,5}Mo_{0,5}O_3$ было проведено исследование по допированию данного соединения Fe и Ti и определены границы существования твердых растворов $CaV_{0,5}Mo_{0,5-x}Fe_xO_3$ и $CaV_{0,5}Mo_{0,5-x}Ti_xO_3$. Были выбраны по одному граничному результату допирования для создания композиционных материалов совместно с LSGM для дальнейших исследований и возможности создания анодного материала ТОТЭ на базе данных соединений.

ТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$, ПОЛУЧЕННОГО РАСТВОРНЫМ МЕТОДОМ

Василенко Н.А., Вьюгин Н.А., Белова К.Г., Нохрин С.С., Шкода В.В.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В современном мире все большее значение приобретают функциональные материалы, применяемые во всех областях науки и техники от микроэлектроники до космических исследований. Основной задачей для синтеза новых материалов является направленность на определенные физико-химические свойства, а также возможность управлять этими свойствами. Обычно создание функционального материала сводится к повышению одних и подавлению других характеристик.

Варьирование, как режимов, так и методов синтеза позволяет получать материалы с различной площадью поверхности, в том числе дает возможность получать наноматериалы. Увеличение площади поверхности переводит материал в более активную форму, также дает возможность оптимизировать такие характеристики как проводимость, спекаемость и т.д.

В данной работе предпринята попытка получить сложный оксид $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ с помощью модифицированного метода Печини, использующегося для получения наноразмерных порошков.

Перовскит $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ является перспективным ионным проводником, поскольку в сухой атмосфере проявляет кислород-ионную проводимость, а во влажной, при температурах ниже 500^{o}C, интеркалирует воду и становится преимущественно протонным проводником.

Для проведения синтеза исходные реагенты $BaCO_3$, $CaCO_3$ и Nb_2O_5 были переведены в раствор. Для преобразования оксида ниобия в растворимую форму использовалась методика, разработанная на кафедре неорганической химии УрГУ.

Для растворения оксида ниобия использовалась смесь концентрированной H_2SO_4 и кристаллического $(NH_4)_2SO_4$ в результате чего происходило образование комплексов $NH_4[NbO(SO_4)_2]$ и $(NH_4)_3[NbO(SO_4)_3$; далее при добавлении аммиака до pH=3 происходило выпадение осадка “ниобиевой кислоты” $HNbO_3{\cdot}xH_2O$, которую в дальнейшем тщательно промывали дистиллированной водой до отсутствия качественной реакции на сульфат ионы (проба с $BaCl_2$). Свежеосажденную и промытую “ниобиевую кислоту” растворяли кипячением в 5 % растворе $H_2C_2O_4$, подкисленном HNO_3 в течение 2–5 часов с образованием $H_3[NbO(C_2O_4)_3]$. Точное содержание ниобия в растворе определяли гравиметрическим методом при прокаливании высушенной аликвоты. Не-

обходимые навески карбонатов бария и кальция растворяли в концентрированной азотной кислоте, а затем разбавляли дистиллированной водой. Рабочий раствор, содержащий все катионы, упаривали, а затем добавляли комплексообразователь. В качестве комплексообразователя использовался глицин, выступающий также в роли органического топлива. После упаривания образец подвергался дополнительной термообработке для выжигания органики и дожига образца.

Полученный образец ниобата бария кальция был аттестован комплексом физико-химичесих методов.

Работа выполнена при финансовой поддержке УрФУ в рамках реализации Программы развития УрФУ для победителей конкурса «Молодые ученые УрФУ».

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Ba_2InO_3F

Вахромеева А.Е., Тарасова Н.А., Анимица И.Е.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Оксифториды представляют собой обширный класс соединений, свойства которых активно изучаются специалистами по физико-химии твердого тела. Существуют исследования, описывающие фторсодержащие соединения как сверхпроводники, диэлектрики, пьезоэлектрики. Известны материалы, обладающие колоссальным магнитным сопротивлением, а также каталитическими и фотокаталитическими свойствами. Однако на сегодняшний день данные о получении перовскитоподобных оксифторидов, обладающих протонной проводимостью, немногочисленны.

В литературе описан класс оксифторидов $AX(ABX_3)$, характеризующихся структурой Руддлесдена-Поппера и относящихся к структурному типу K_2NiF_4. Данные фазы состоят из двумерных слоев октаэдров толщиной в одну элементарную ячейку, отделенных друг от друга слоями каменной соли. В полученной структуре атомы B имеют такое же окружение, как в перовските - 6 анионов в виде октаэдра, а координация атома A уменьшается с 12 (структура перовскита) до 9. Одним из примеров подобных соединений является Ba_2InO_3F, в котором один из апикальных анионов O^{2-} замещен на фторид-ион F^-. При этом ионы фтора расположены таким образом, что слои структуры каменной соли BaF чередуются со слоями BaO.

В данной работе методом твердофазного синтеза получен оксифторид Ba_2InO_3F, однофазность подтверждена рентгенографическими исследованиями. Методом термогравиметрии исследована возможность поглощения воды из газовой фазы. Проведено исследование температурных зависимостей общей проводимости в атмосферах различной влажности (сухая атмосфера $pH_2O=3.5\cdot10^{-5}$атм, влажная атмосфера $pH_2O=2\cdot10^{-2}$ атм).

Работа выполнена при финансовой поддержке УрФУ в рамках реализации Программы развития УрФУ для победителей конкурса «Молодые ученые УрФУ»

ВЛИЯНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОТЖИГА НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ SrS: Eu, Sm

Голота А.Ф.[(1)], Пивнева С.П.[(2)], Селезнев С.А.[(1)]
[(1)] Северо-Кавказский федеральный университет
355029, г. Ставрополь, пр. Кулакова, д. 2
[(2)] ЗАО «НПФ “Люминофор”»
355044, г. Ставрополь, пр. Кулакова, д. 8

Люминесцентные соединения на основе сульфидов щелочноземельных элементов в результате механической обработки подвергаются трибогашению. Ухудшение люминесцентных характеристик происходит в процессе измельчения корольков люминофоров за счет частичного разрушения кристаллов. Появление сколов, микротрещин нарушает целостность кристалла и обогащает поверхность кристалла дополнительным количеством разнозаряженных поверхностных дефектов, что приводит к увеличению уровня напряжений в кристалле. Наличие подобных дефектов может приводить к частичной потере кристаллом люминофора энергии возбуждения, следствием чего является снижение эффективности люминесцентного материала.

В настоящей работе проведено исследование влияния низкотемпературного отжига на эффективность ИК-стимулированной люминесценции SrS: Eu, Sm – люминофора. Полученный по отработанной методике светосостав измельчали в шаровой мельнице, а затем подвергали низкотемпературной термической обработке при 500-750°С в течение 10-30 минут. Отжиг порошка люминофора проводили в воздушной среде.

Проведенные эксперименты показали, что отжиг при температуре 500-550°С в течение 10-30 минут не приводит к заметному положительному результату, интенсивность излучения в данных условиях увели-

чивается в среднем на 5 % от исходного значения. Повышение температуры отжига до 700-750°С приводит к резкой потере соединением люминесцентной эффективности за счет окисления сульфида стронция кислородом воздуха – люминофор приобретает белый цвет и спекается, причем варьирование временного интервала при данной температуре неэффективно.

Лучшие результаты достигаются при отжиге 600±50°С в течение 30 минут. При этих условиях интенсивность люминесценции удалось повысить на 15-20% от исходного значения. Порошок люминофора при этом не изменял окраску, а спектральные характеристики излучения сохранялись на прежнем уровне.

Для того чтобы проверить влияние присутствия сульфидирующего агента на результат отжига, в измельченный люминофор добавляли элементарную серу в количестве до 5 мас.%. Однако присутствие серы не оказало существенного влияния на результаты низкотемпературного отжига люминофора. Полученные результаты по интенсивности ИК-стимуллированной люминесценции практически не отличались от полученных ранее. Вместе с тем, присутствие серы в смеси с люминофором создает дополнительно защитную атмосферу, препятствуя окислению последнего и, вероятно, участвует в процессе восстановления целостности кристалла, взаимодействуя с краевыми атомами стронция.

Таким образом, на основании данных по изменению интенсивности фотостимулированной люминесценции SrS: Eu, Sm – люминофора, подтверждено, что низкотемпературный отжиг сглаживает механические дефекты и уменьшает уровень напряжений в кристаллах этого типа люминофоров, восстанавливая их целостность и повышая эффективность люминесцентной композиции.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНО- И МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ ДЛЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ПРИМЕНЕНИЙ ПРИ ДЕГИДРАТАЦИИ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Гурова О.И., Голота А.Ф.
Северо-Кавказский федеральный университет
355029, г. Ставрополь, пр. Кулакова, д. 2

Данная работа посвящена одной из актуальных проблем, а именно разработке условий получения, исследованию некоторых свойств и фазового состава алюминатов щелочноземельных металлов, которые могут быть использованы в качестве высокоэффективных матриц при синтезе люминофоров. Как известно, гидроксид алюминия является пре-

курсором при синтезе мелкодисперсного Al_2O_3, используемого в люминесцентных матрицах различного назначения. Наиболее распространенным способом получения порошкообразного оксида алюминия является прокаливание гидроксида алюминия (гиббсита) при температурах 1100 ÷ 1300°С. Термообработка при столь высоких температурах неизбежно инициирует процесс массопереноса между отдельными кристаллитами, что ведет к их укрупнению (коалесценция) и спеканию микро – и нанокристаллов в агрегаты. Показано, что указанные эффекты существенно снижают физико-химические, механические и люминесцентные свойства синтезируемых материалов. Помимо повышенной температуры, на процессы спекания влияют так же различные примеси, содержащиеся в прекурсоре. Установлено, что постоянные примеси, содержащиеся в исходном гидроксиде алюминия могут оказывать влияние на процессы кристаллообразования и спекания микрокристаллов оксида алюминия и соответствующих люминесцирующих алюминатов. Постоянные примеси в гиббсите находятся в виде легкорастворимых алюминатов натрия и алюмосиликатных соединений, содержание которых уменьшается приблизительно в два раза при длительном отмывании образца в дистиллированной воде при температурах 60 ÷ 90°С. Рассмотрены вопросы воспроизводимости узкофункциональных свойств, что требует прецизионного изучения параметров формирования фаз, на основе которых возможно создание узкоцелевых и с широкой зоной отклика материалов в рамках одной исследуемой системы со строго нормированными характеристиками исходных компонентов и природы гетерофазных добавок. Реализация указанных вопросов непосредственно направлена на изучение условий взаимодействия в тугоплавких оксидных системах, содержащих оксиды щелочноземельных металлов и алюминия, определение состава образующихся фаз, выявление растворимости в данных системах, определение оптимальных условий синтеза реализующихся алюминатных фаз и изучение их люминесцентных свойств. В качестве исходных материалов для получения воспроизводимых по качеству матриц, использовали исходные соединения с содержанием примеси Fe не более 10^{-3}масс.% и Na не более 0,01 масс.%. В качестве источника алюминия используют α-Al_2O_3 со средним размером частиц $\geq$ 0, 9 мкм и удельным объемом не более 1,35 $см^3$/г, не содержащим примесных фаз и обладающим структурой, облегчающей формирование алюминатов с улучшенными светотехническими параметрами. Проведены экспериментальные исследования, направленные на оптимизацию состава и условий синтеза люминофоров $CaAl_2O_4$:Eu, Dy и $SrAl_2O_4$: Eu, Dy, температурно-временного режима прокаливания шихты и концентрации минерализатора. Показано, что постоянные примеси, содержащиеся в исходном гидроксиде алюминия могут оказывать влияние

на процессы кристаллообразования и спекания микрокристаллов α-корунда.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПАССИВАЦИЮ И ДЕПАССИВАЦИЮ МЕДИ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Данилова О.В., Рылкина М.В.
Удмуртский государственный университет
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д. 1

Влияние температуры на процессы, протекающие при пассивации и депассивации меди (М3, Cu 99,5%), исследовано потенциодинамическим и циклическим вольтамперометрическим методами. Эксперимент проводили в естественно аэрируемых боратных буферных растворах в интервале температур 22 - 60 °С при значениях pH от 6,97 до 9,17. Анионами-активаторами являлись хлорид-ионы, концентрация (C_{Cl^-}) которых в растворе составляла 50 мМ.

Переход меди в пассивное состояние во всем исследованном диапазоне температур и pH боратного буферного раствора обусловлен формированием на ее поверхности пассивной оксидной пленки, состоящей из внутреннего слоя Cu_2O и внешнего гидратированного CuO и/или $Cu(OH)_2$. Снижение кислотности фонового электролита затрудняет переход меди в пассивное состояние и приводит к ослаблению защитных свойств пассивной пленки из-за увеличения пористости пассивной пленки, уменьшения ее толщины и содержания в ней CuO, как отмечалось в [1]. При повышенных температурах пассивация меди затруднена. Увеличение температуры способствует дегидратации и утолщению пассивной пленки.

Рассчитаны энергии активации процессов, протекающих в областях активно-пассивного перехода ($E_{акт(п)}$) и пассивации ($E_{акт(пп)}$) меди. С ростом щелочности фонового электролита $E_{акт(п)}$ изменяется немонотонно, а $E_{акт(пп)}$ уменьшается. Предположено, что в области потенциалов активно-пассивного перехода электрохимические процессы на меди в фоновом электролите с pH 6,97, 7,38 и 8,79 протекают со смешанным диффузионно-кинетическим контролем, а при pH 7,80, 8,21 и 9,17 контролирующей стадией является диффузионная. В области потенциалов устойчивого пассивного состояния меди электродные процессы контролируются кинетической стадией, если pH среды составляет 6,97 и 7,38, тогда как с дальнейшим ростом pH процессы протекают с диффузионно-кинетическим контролем, а при pH 9,17 контролирующей является диффузионная стадия.

В хлоридсодержащем боратном буфере с pH 7,38 медь переходит в пассивное состояние, которое нарушается при потенциалах выше потенциала пробоя ($E_{пр}$). Однако образование первых репассивирующихся питтингов на меди отмечается уже при потенциале коррозии ($E_{кор}$). При C_{Cl^-} = 50 мМ $E_{пр}$ уменьшается с повышением температуры, что обусловлено изменением структуры и толщины пассивной пленки на меди.

1. Рылкина М.В., Андреева Н.П., Кузнецов Ю.И. // Защита металлов. 1993. Т. 29, № 2. С. 207–214.

СИНТЕЗ ФТОРИДА КАЛЬЦИЯ И ОПТИКА КОНДЕНСАТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Дотдаева Б.М., Голота А.Ф.
Северо-Кавказский федеральный университет
355029, г. Ставрополь, пр. Кулакова, д. 2

Необычные оптические свойства фторидов — это, главным образом, результат специфических свойств фтора: высокая электроотрицательность, малая поляризуемость и слабая ковалентность металл—фтор связей. Ими объясняется низкий показатель преломления, широкая область пропускания и сдвиг 4-*f* уровней на более низкие длины волн. Оптические свойства фторидов используются для превращения энергии, передачи сигналов, дисплеях, информационных запоминающих устройствах, регистрации жестких излучений, в сложных лазерных системах, в том числе с перестраиваемой частотой генерации и др. Кристаллы фторидов кальция и бария, обладая достаточно низким показателем преломления, характеризуются широким диапазоном спектральной прозрачности, для фторида кальция — 120—10000 нм и для фторида бария до 14000 нм Край фундаментального поглощения фторида кальция — ионного соединения с широкой запрещенной зоной, находится в области вакуумного ультрафиолета ≈12 эВ. Условия получения фторида кальция для тонкослойной оптики таковы, что в нем могут содержаться как вакансии, так и примеси ионов кислорода, проявляющиеся при замещении атомов фтора на близкие по ионному радиусу атомы кислорода. При этом наличие ионов O^{2-} сдвигает край оптического поглощения до энергии порядка 5—5,6 эВ. Исследованиями примесного поглощения в CaF_2 показано, что полосы поглощения могут принадлежать как ионам O^{2-}, так и компенсирующим заряд вакансиям. Поэтому представляет интерес теоретическое изучение энергетической структуры этого соединения

при наличии вакансий и ионов O^{2-}Кластерные расчеты CaF_2 проводили X_α-методом рассеянных волн и дискретного варьирования с различными способами учета кристаллического окружения, начиная от простого ведения заряженной сферы Ватсона или учета электростатического потенциала Маделунга для точечных ионов до наиболее адекватного подхода «внедренного» кластера с псевдопотенциальными граничными условиями. Поскольку энергетическое положение валентных 3*d*-состояний кальция существенно более чувствительно к учету правильного окружения, чем положение заполненных 2*p*-состояний фтора, для расчета был выбран кластер $[CaF_8]^{6-}$, учитывающий ближайшие к иону Ca^{2+} атомы фтора, расположенные в углах куба. В кластере $[Ca_4F_7]^{+}$ни один из ионов Ca^{2+} не имеет правильного окружения из атомов фтора. Для расчета электронной структуры кластеров в решетке CaF_2, в данной работе использовался X_α-метод дискретного варьирования. В базис численных атомных орбиталей включались 1*s*-, 2*s*-, 2*p*-состояния нейтрального атома фтора и 1*s*-, 3*d*-, 4*s*-, 4*p*-орбитали кальция. Исследование дефектов решетки CaF_2 на край поглощения проводилось на основании сравнительного анализа энергетической диаграммы свободнго кластера в идеальном фториде кальция — $[CaF_8]^{6-}$, кластера с одной вакансией в окружении фтора $[CaF_7]^{5-}$ и системы с вакансией и одним замещенным ионом кислорода, расположенным на диагонали куба — $[CaF_6O]^{6-}$. Появление примеси кислорода, как следует из расчета кластера $[CaF_6O]^{6-}$, приводит к дальнейшему сдвигу края поглощения: переходы из валентной 2*p*-полосы на нижний вакантный уровень имеют энергию до 7,5 эВ. Теоретические расчеты подтверждаются данными спектров пропускания в ВУФ-области. Прокаленный в защитной атмосфере *HF* фторид кальция не имеет поглощения в области от 130 до 240 нм. Дефектный фторид кальция имеет четкий пик поглощения в области 160—155 нм.

УСОВЕРШЕНСТВОВАННАЯ ГАЗОФТОРИДНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ

Елагин А.А., Григорьев В.В., Шишкин Р.А., Бекетов А.Р., Баранов М.В.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Нитрид алюминия является уникальным материалом по своим физико-химическим свойствам. AlN обладает высокой теплопроводностью – до 300 Вт/(м·К), высокими удельным электрическим сопротивлением (10^{13} Ом·см) и относительной диэлектрической проницаемостью (8,8), имеет высокий показатель твёрдости - 9 по шкале Мооса и низкое

значение температурного коэффициента линейного расширения ($4{,}6 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} при 20 – 500 °С). Эти свойства позволяют предположить о перспективности его применения в электронной, электротехнической, металлургической, машиностроительной и атомной промышленности, как в виде спеченного материала на основе нитрида алюминия, так и при создании композиционных материалов.

Сдерживающим фактором широкого применения этого материала является низкая эффективность существующих промышленных способов получения нитрида алюминия, которые не могут обеспечить требуемую чистоту конечного продукта, а также не позволяют получать нитрид алюминия готовый к спеканию, исключая стадию введения спекающей добавки путем механического смешения. В процессе смешения в порошок неизбежно попадает нежелательная примесь кислорода, которая заметно ухудшает характеристики конечных изделий. В свою очередь методики, позволяющие получать высокочистый нитрид алюминия, являются очень энергоемкими и высокозатратными. В связи с этим, исследования, направленные на модернизацию и совершенствование технологий получения высокочистого нитрида алюминия являются на сегодняшний день актуальной задачей.

В течение 2-х последних лет на кафедре редких металлов и наноматериалов Физико-технологического института УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина разработана усовершенствованная технология получения нитрида алюминия газофторидным способом, позволяющая получать дисперсный порошкообразный AlN в одну технологическую стадию. При этом определена возможность введения добавки фторида редкоземельного металла на стадии получения нитрида алюминия, что позволяет снизить содержание примеси кислорода в получаемом материале. При взаимодействии добавки с кислородом образуется оксид редкоземельного металла, повышающий спекаемость порошкообразного нитрида алюминия, а введение данной добавки именно на стадии получения нитрида алюминия способствует его равномерному распределению в порошкообразном AlN.

Использование распространенных и широкодоступных исходных материалов, возможность осуществления процесса при атмосферном давлении, а также применение графита марки ГМЗ в качестве конструкционного материала реакционной зоны установки для получения нитрида алюминия по усовершенствованной технологии позволяет снизить себестоимость получаемого материала. Это открывает широкие перспективы для внедрения данной технологии в промышленном масштабе и дальнейшего использования получаемого нитрида алюминия в различных отраслях науки и техники.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ЭПР ДЛЯ ОЦЕНКИ СОДЕРЖАНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В ОТРАБОТАННОМ ОКСИДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА

Зайцева Е.А.[(1)], Шарафутдинова А.А.[(1)], Марков А.А.[(2)], Меньшиков С.Ю.[(3)]

[(1)] Уральский государственный горный университет
620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, д. 30
[(2)] Институт химии твердого тела УрО РАН
620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91
[(3)] Институт органического синтеза УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Известно, что окисление метанола до формальдегида в формокс-процессе протекает в две стадии при температурах 270-380ºС по уравнениям реакций (1) и (2) с выделением большого количества тепла ($\Delta H \geq -159$ кДж/моль) и выходом реакции близким к 100%.

$$CH_3OH_{(г)} + К_{окисл} \rightarrow CH_2O_{(г)} + H_2O_{(г)} + К_{восстан}. \quad (1)$$

$$К_{восстан} + O_2 \rightarrow К_{окисл} \quad (2)$$

Согласно данным, представленных в литературе [1] в интервале температуры 380-470 ºС протекает побочная реакция (3) окисления формальдегида до CO и H_2O.

$$CH_2O + ½\ O_2 \rightarrow CO + H_2O \quad \Delta H = -215 \text{ кДж/моль}$$

(3) Эта реакция является также двухстадийной. Образование CO также является функцией температуры и парциального давления формальдегида.

В этой связи мониторинг содержания CO позволяет оценить нежелательную побочную реакцию окисления формальдегида и минимизировать потери целевого продукта. Состав газовой фазы контролировали на двух промышленных установках получения формальдегида и карбамидо-формальдегидного концентрата (КФК) на предприятии ОАО “Уралхимпласт”. Более высокое содержание CO при мониторинге состава газовой фазы на установке получения КФК коррелирует с большим содержанием Fe^{3+} в отработанном оксидном железомолибденовом катализаторе. Об этом свидетельствуют как данные магнитной сепарации образцов отработанного катализатора (см. таблицу) , так и данные спектроскопии ЭПР, для этих образцов катализатора.

Массовое распределение образцов отработанного железомолибденового катализатора под действием магнитной сепарации

Отработан. Катализатор	Немагнит	Сред.магнит	Сильн.магнит
Формалин	31.355 г (94.81%)	1.043 г (3.15 %)	0.674 г (2.04 %)
КФК	30.465 г (89.53 %)	2.222 г (6.53%)	1.339 г (3.94%:)

Причиной этого явления может быть как испарение MoO_3 с поверхности катализатора, при температурах приближающихся к 400 ºС и выше, так и осаждение на поверхности катализатора ионов железа во время периодических остановок процесса окисления, сопровождаемых конденсацией паров в реакторе с образованием коррозионно-активных веществ (муравьиная кислота) и их контакт со стенками реактора.

Авторы выражают признательность проф. Важенину В.А. за регистрацию спектров ЭПР

1. Ullmans Encyklopadie der technischen Chemie. 1976. Bd. 11. P. 693–694.

Работа выполнена при финансовой поддержке ОАО "Уралхимпласт".

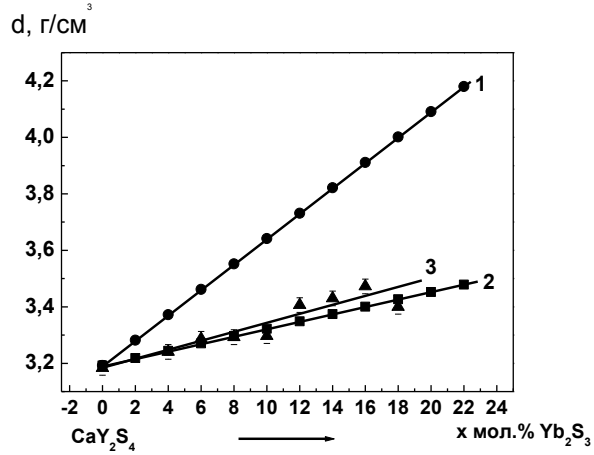
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЪЕМНОЙ И ПИКНОМЕТРИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТИ СУЛЬФИДПРОВОДЯЩИХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ CaY_2S_4 - x мол.% Yb_2S_3

Зобнин Р.М., Кошелева Е.В., Калинина Л.А., Ушакова Ю.Н.
Вятский государственный университет
610000, г. Киров, ул. Московская, д. 36

К настоящему времени известно, что фазы на основе тиоиттрата кальция, допированные сульфидом иттербия являются сульфидпроводящими твердыми электролитами. Практическое использование этих фаз возможно в качестве ионселективной мембраны, входящей в состав электрохимического сенсора чувствительного к H_2S и SO_2. Однако для подобного применения необходимо, чтобы пористость образцов была минимальной, а объемная плотность близка к теоретической (рентгенографической). Также важной характеристикой любого керамического электролита являются пикнометрическая плотность, сравнение значений

которой с рентгенографической плотностью позволяет судить о механизме дефектообразования.

Определение пикнометрической плотности (d_o, г/см^3) порошка проводили согласно ГОСТ 2211-65. В качестве пикнометрической жидкости выбран толуол, т.к. он хорошо смачивает порошок, является химически инертным к нему, обладает стабильной плотностью. Для порошка проводилось не менее 4-5 определений пикнометрической плотности, после чего полученные значения сравнивали с рентгенографической плотностью, рассчитанной в соответствии с различными механизмами дефектообразования (см. рисунок).



Зависимость плотности образцов от состава для CaY_2S_4- *x* мол. % Yb_2S_3, где *1* и *2* – значения рентгенографической плотности, рассчитанные с учетом междоузельного и вакансионного механизмов, соответственно; *3* – пикнометрическая плотность

Плотность и пористость полученных керамических образцов определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 2409 – 95 (ИСО 5017 – 88). В качестве жидкости для гидростатического взвешивания использовали керосин, плотность которого измеряли с помощью ареометра.

Значения объемной плотности при увеличении количества допанта изменяются от 2,84 до 3,14 г/см^3. Значения пикнометрической (порошковой) и объемной плотности достаточно хорошо согласуются между собой, при этом объемная плотность несколько меньше, что связано с наличием в образце незначительной открытой пористости.

ИССЛЕДОВАНИЕ МАССОПЕРЕНОСА ПРИ АНИОННОЙ ЛОКАЛЬНОЙ АКТИВАЦИИ НИКЕЛЯ В РАСПЛАВЕ КАРБОНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Казаковцева Н.А., Никитина Е.В.
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

В чистом карбонатном расплаве потенциалопределяющими ионами являются ионы кислорода O^{2-}. В начальный момент времени их концентрацияу поверхности электрода C_S= 0, следовательно, выполняется равенство:

$$i_a \cdot l = 2zFDC_0$$

где C_0– концентрации потенциалопределяющих ионов в объеме расплава, соответственно, i_a – плотность тока, z – заряд иона, F – число Фарадея, D – коэффициент диффузии, l – характерный размер (расстояние между электродами).

Поскольку коэффициент диффузии по порядку величины равен 10^{-9} $м^2/с$, а согласно критерию Барабошкина А. Н. максимальное возможное значение $C_0 \approx 10^3$ моль/$м^3$. Следовательно, для ионов Ni^{2+} имеем:

$$i_a \cdot l = 0{,}386$$

Коэффициент массопереноса будет принимать значения $5{,}18 \cdot 10^{-8}$м/с, а число Шервуда *Sh* = 2.

В опытах расстояние между электродами составляло 15 мм, следовательно, плотность токаi_a = 25,7 А/$м^2$.

Отсюда, толщина диффузионного слоя Нернста δ_N=7,5мм.

K_sи δ_Nне являются постоянными величинами, они зависят от потока электрохимически активных частиц или потенциала электрода.

Коэффициент массопереноса K_s, м/с, для данного конкретного опыта составит:

$$K_s = \frac{1{,}33 \cdot 10^{-7}}{\left| 1 - \exp(26.6\,\eta_d) \right|}$$

где η_d- диффузионное перенапряжение.

Максимальная интенсивность массопереноса при анодном процессе, учитывая критерий разбавленности расплава:

$$K_s = \text{К} \cdot \left(\frac{g \cdot a \cdot C_0}{\nu}\right)^n \cdot l^{3n-1} \cdot D^{1-n}$$

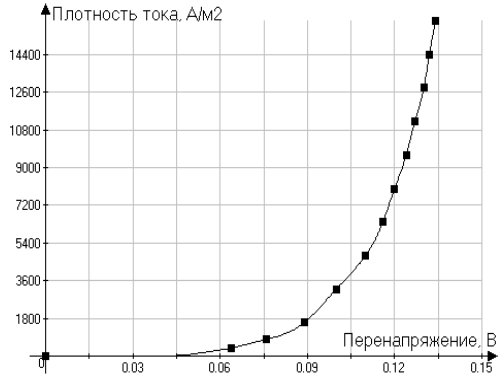
Где*К, n* – постоянные, зависящие от формы и размеров электродов и гидродинамической ситуации у поверхности электродов.

К = 0,89, *n*=0,25; *g*– ускорение свободного падения;$a = 10^{-4}$ - концентрационный коэффициент плотности, $м^3$/моль. Следовательно, $K_s = 2{,}53 \cdot 10^{-7}$, м/с.

Для описываемого опыта уравнение поляризационной зависимости будет иметь вид:

$$\eta = 0{,}0376 \cdot ln\left(1 + \left(\frac{i}{25{,}7}\right)^{0{,}55}\right).$$

Графически зависимость плотности тока от перенапряжения представлена на рисунке ниже.



РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ГРАНУЛЯЦИИ ФТОРГИПСА

Киселев М.С., Низов В.А., Катышев С.Ф.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Сульфат кальция техногенного происхождения до последнего времени в силу различных причин почти не используется. Те места, где он накапливается в огромных количествах, известны и степень его вовлечения в производство практически сводится к нулю.

Фторгипс техногенного происхождения мог бы с успехом использоваться в качестве модификатора цемента. Эта область его применения чрезвычайно перспективна. Единственным препятствием для использования фторгипса в качестве модификатора является то, что он по своим физическим свойствам (зависание в бункерах, пыление, трудность дозировки и т.д.) не подходит для использования в действующих технологиях.

Перевод его в комплексный вид, кусковой (гранулированием), мог бы стать ключевым моментом для использования фторгипса в качестве модификатора цемента.

Целью работы была разработка технологии грануляции фторгипса и получение гранулированного продукта с высокой начальной прочно-

стью гранул, с помощью введения различных добавок на карбонатной основе. Эти же добавки служат одновременно для нейтрализации избыточной кислоты.

Для исследований использовались образцы кислого фторангидрита различных производственных предприятий. В качестве добавок для проведения процесса грануляции, были взяты растворы четырех видов: Li_2CO_3, K_2CO_3, Na_2CO_3, H_2O.

В ходе работы, помимо разработки технологии грануляции фторгипса было исследовано влияние вида используемой добавки на карбонатной основе на прочность получаемых гранул, так как при транспортировке фторгипса необходимо сохранить структуру гранул, в противном случае он будет зависать в бункерах, пылить и его дозировка значительно осложняется, что не желательно. Прочность гранул определяли в различные сроки: 0, 30, 60, 120, 180, 240, 300 минут и через сутки после гранулирования.

В результате проведенных исследований в лабораторном масштабе была отработана и смоделирована технология производства гранулированного фторгипса, близкого по свойствам к продуктам, получаемым на основе природного гипса. Установлено также, что растворы карбонатов K, Li, Na, могут быть использованы в качестве нейтрализующих добавок избыточной кислотности отвального фторангидрита и позволяют получить однородные по размерам гранулы (10 – 20 мм), с высокой начальной прочностью.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕДЬ-ЗАМЕЩЕННОГО МАЙЕНИТА

Корякин К.Е.[(1)], Толкачева А.С.[(2)], Кузьмин А.В.[(2)], Шкерин С.Н.[(2)]
[(1)] Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
[(2)] Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

В настоящее время широкое применение находит соединение с уникальной каркасной структурой под названием майенит. Майенит – минерал, сложный оксид кальция и алюминия, состава $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$, состоящий из замкнутых камер – кейджей (от англ. “Cage” – клетка). Минерал имеет уникальные свойства, обуславливающие его перспективность в качестве анодного материала.

Однако возможность применения материала ограничивается его электрическими свойствами. В структуре майенита имеется некоторое

количество атомов кальция, которые могут быть замещены с целью улучшения электрических свойств материала. Кроме того, для этой цели также возможно создание композита в виде системы «замещенный майенит – оксид металла» и «замещенный майенит – металл».

В данной работе были исследованы возможности получения и свойства медь-замещенного майенита, состава $Cu_{0,24}Ca_{12}Al_{14}O_{33}$, а также композитных систем «$Cu_{0,24}Ca_{12}Al_{14}O_{33}$-CuO» и «$Cu_{0,24}Ca_{12}Al_{14}O_{33}$-CuO».

В данной работе был получен спектр образцов системы $Cu_{0,24}Ca_{12}Al_{14}O_{33}$-CuO с различной массовой долей CuO. Последующий обжиг в восстановительной атмосфере влажного водорода привел к восстановлению меди и образованию системы $Cu_{0,24}Ca_{12}Al_{14}O_{33}$-Cu.

Синтез материалов осуществлялся растворным методом с последующим обжигом при температуре 1000°C в течении 24 часов при обдувке кислородом. Далее образцы отжигали в восстановительной атмосфере влажного водорода. Все образцы были аттестованы с помощью РФА.

Также были проведены измерения пористости до и после обжига в атмосфере влажного водорода с целью подробного изучения процессов окисления/восстановления в изучаемых системах.

Проведены исследования электрических свойств материалов, в сухой и влажной атмосферах. Установлен резкий скачок проводимости при достижении перкаляционного предела. Порог перкаляции достигается при массовой доли Cu свыше 25%.

Также измерена зависимость электрических свойств от PO_2. Анализ зависимости проводимости от PO_2 показал повышение значений проводимости в области высоких значений PO_2 для всех образцов.

Работа была поддержана грантами РФФИ № 13-08-96020, РФФИ 14-03-31091, а также правительством Свердловской области.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПАССИВАЦИИ СИЛИЦИДОВ МЕТАЛЛОВ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА В СЕРНОКИСЛОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ, СОДЕРЖАЩЕМ ФТОРИД НАТРИЯ

Кузьминых М.М., Костров А.И., Пантелеева В.В., Шеин А.Б.
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15

Механизм и кинетика электродных процессов на силицидах переходных металлов в различных агрессивных средах исследуются уже в течение многих лет, что связано с широким использованием данных ма-

териалов в технике, в практике противокоррозионной защиты. Повсеместное использование данных материалов требует детального изучения их коррозионно-электрохимического поведения, кинетики и механизма протекающих на их поверхности электродных процессов.

Цель настоящего исследования – изучение анодной пассивации силицидов металлов триады железа ($FeSi_2$, FeSi, CoSi и NiSi) в растворе 0,5 М H_2SO_4, содержащем переменное количество NaF.

Измерения проводили с помощью потенциостата-гальваностата Solartron 1280C в стандартной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с разделенными пористой стеклянной диафрагмой катодным и анодным отделениями. Скорость развертки потенциала (ν) при измерении циклических вольтамперограмм варьировали в диапазоне ~ (5 ÷ 20) мВ/с. Диапазон используемых в импедансных измерениях частот – от 20 кГц до (0,01 ÷ 0,002) Гц. Амплитуда переменного сигнала – (10 ÷ 20) мВ.

Установлено, что высокая анодная стойкость силицидов $FeSi_2$, FeSi, CoSi и NiSi в растворе 0,5 М H_2SO_4 обусловлена формированием на их поверхности оксидной пленки, состоящей преимущественно из малорастворимого в кислых средах SiO_2 с небольшими включениями оксидов соответствующих металлов. Толщина и однородность оксидного слоя на поверхности исследуемых силицидов закономерно возрастают с повышением потенциала, достигая в области пассивации наибольших значений; в транспассивной области происходит частичное разрушение оксидной пленки. Уменьшение скорости развертки потенциала в вольтамперных измерениях приводит к снижению значений плотности тока: при низких *v* на поверхности электродов формируется большее количество SiO_2 в соответствии с данным значением *E*. При понижении анодной поляризации SiO_2 не восстанавливается и препятствует дальнейшей ионизации силицидов.

Исследование анодного поведения $FeSi_2$, FeSi, CoSi и NiSi в растворах 0,5 М H_2SO_4 + (0,005 ÷ 0,05) М NaF показало, что с увеличением в растворе концентрации NaF пассивирующее влияние кремния, связанное с формированием на поверхности силицидов барьерной пленки диоксида кремния, постепенно устраняется, чем обусловлены высокие значения плотности тока в анодной области и сдвиг потенциала коррозии в катодном направлении. Порядок реакции по NaF в области пассивного состояния равен ~ 1. Для объяснения растворения пассивирующей пленки SiO_2 в присутствии NaF предложен механизм замещения фтороводородной кислотой поверхностных гидроксильных групп, входящих в состав Si-OH. Вид спектров импеданса исследованных силицидов металлов указывает на заметную роль поверхностных пассивационных процессов даже в

присутствии NaF. Однако в данном случае пассивация силицидов обусловливается оксидами металлической составляющей сплавов.

Стойкость исследованных силицидов в растворе серной кислоты возрастает в порядке, в котором увеличиваются толщина и компактность оксидных пленок на их поверхности, а в растворе, содержащем NaF, в порядке повышения прочности связей атомов металла с атомами неметалла.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-31016 мол_а.

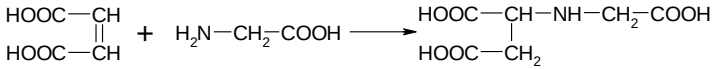
ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ И КОМПЛЕКСОНОВ

Логинова Е.С., Никольский В.М.
Тверской государственный университет
170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33

Тверской государственный университет, является участником технологической платформы "Технологии экологического развития". С целью реализации положений этой платформы мы ставим своей целью разработку способа комплексного экологически чистого обезвреживания и утилизации сточных вод различного происхождения с использованием электрохимического воздействия и разработанных нами экологически безопасных комплексонов, производных янтарной кислоты. Разработка этого способа позволит внести весомый вклад в стратегию платформы по внедрению экологически эффективных российских технологий и обеспечению экологической безопасности.

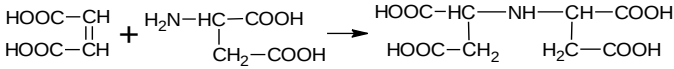
Электрохимическим путем удается эффективно очистить сточные воды как от неорганических (например, нитриты, нитраты, цианиды, соединения хрома и т.п.), так и от органических соединений, например, нефтепродуктов (углеводороды, ароматические соединения), производных анилина, фенолов и азокрасителей.

В сточных водах, как правило, содержатся и различные металлы, которые мы предлагаем извлекать из воды (в том числе и с использованием запатентованной делительной воронки [1]) в виде комплексов с биологически активными и экологически безопасными комплексонами, производными янтарной кислоты, например, карбоксиметиласпарагиновая кислота (КМАК, H_3X), которую мы получали по схеме:



малеиновая к-та глицин КМАК

или иминодиянтарная кислота (ИДЯК, H_4Z):



малеиновая к-та аспарагиновая к-та ИДЯК

Значения термодинамических констант образования комплексов КМАК и ИДЯК с некоторыми металлами (I=0; T=25°C).

Комплекс	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
MX^-	7,13	8,84	9,91	11,57	12,23	9,76
MX_2^{4-}	9,71	12,42	13,04	16,09	16,64	13,25
MHX^0	11,25	12,62	14,31	15,10	15,98	13,10
$M(OH)X^-$	7,57	8,87	10,63	11,95	14,70	9,60
MZ^{2-}	-	-	-	-	-	11.91
MHZ^-	-	-	-	-	-	15.39

Удаление загрязняющих веществ из сточных вод позволит уменьшить нагрузку на окружающую среду. Очищенная вода может быть сброшена в естественные водоёмы или систему «Водоканала», а выделенные из сточных вод комплексонаты металлов использованы, например, в виде микроэлементных удобрений.

1. Логинова Е.С., Никольский В.М. Делительная воронка для разделения несмешивающихся жидкостей. Решение о выдаче патента на полезную модель № 2013151279/05(079940) от 21.01.2014.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта фонда Бортника ("УМНИК").

ПОЛУЧЕНИЕ ГАЗОПЛОТНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНАТА БАРИЯ

Лягаева Ю.Г., Медведев Д.А., Демин А.К.
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Протонные материалы на основе цирконата бария обладают уникальными свойствами: высокой химической устойчивостью и ионной проводимостью. Наличие данных свойств открывает перспективы применения таких материалов в качестве протонных электролитов для ряда электрохимических устройств (ЭХУ), включая водородные сенсоры, электролизеры и твердооксидные топливные элементы. Тем не менее,

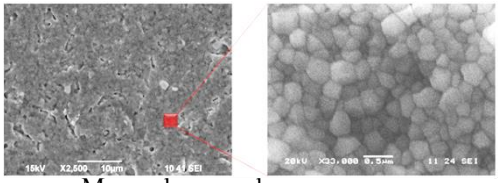
существуют проблемы получения газоплотной керамики стандартным твердофазным и растворными методами, препятствующие практическому использованию материалов на основе $BaZrO_3$ в ЭХУ, в особенности для тонкопленочных применений. Эти проблемы связаны с высокими температурами спекания (до 1800 °С) и длительные времена выдержки (32 ч), необходимыми для формирования газоплотной керамики.

В настоящей работе проведена оценка влияния спекающей добавки с целью получения газоплотных образцов $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ при температуре 1450 °С.

Синтез образцов осуществляли цитрат-нитратной технологии, а так же путем ее модификации с помощью добавления перед синтезом или спеканием оксида кобальта в количестве 1 мас.%. Полученные порошки синтезировали при температуре Т=1050 °С (5 ч), после чего проводили компактирование методом гидростатического прессования при 4 тонн/см^2 и спекание при 1450 °С (5 ч). Для спеченных образцов определяли усадку и относительную плотность. Однофазность образцов $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ установлена по результатам рентгенофазового анализа.

Показано, что относительная плотность и усадка керамики $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$, синтезированной по цитрат-нитратной технологии, составляет 67.4 % и 5%, соответственно. Тогда как введение Co_3O_4 оказывает существенное влияние на керамические свойства. Причем определяющую роль играет момент добавления спекающей добавки. При добавлении оксида кобальта перед спеканием (к синтезированному порошку) происходит увеличение относительной плотности керамики до 82.3% и ее усадки до 11.5%. Эти параметры становятся еще выше (90.2% и 16.3%, соответственно) в случае добавления оксида кобальта к исходным прекурсорам (перед цитат-нитратным сжиганием).

Таким образом, использование цитрат-нитратной технологии с введением спекающей добавки в небольшом количестве приводит к формированию керамики, характеризующейся сравнительно высокой плотностью (90,2%) средним размером зерен (0.25 мкм) и наличием небольшого (4%) количества открытых пор (см. рисунок).



Микрофотография керамики $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 13-03-00065-а), Совета по стипендиям Президента РФ (№ СП-44.2012.1), а также молодежных проектов УрО РАН (№ 14-3-НП-19).

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОТОНПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКИ $BaCe_{0.8-x}Zr_xY_{0.2}O_{3-\delta}$

Лягаева Ю.Г., Медведев Д.А., Демин А.К.
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Значительный научный интерес к изучению протонных твердооксидных электролитов обусловлен возможностью их применения в качестве основных компонентов современных электрохимических устройств, таких как электрохимические сенсоры, электролизёры, топливные элементы. Данные материалы должны обладать комплексом функциональных свойств: высокой протонной проводимостью, химической стабильностью, термостойкостью, адгезией к электродным материалам и низкой газопроницаемостью. Тем не менее в действительности, одним протонным материалам (например, на основе цератa бария) присуща высокая протонная проводимость и низкая стабильность по отношению к средам содержащим CO_2, H_2O, а другим материалам (например, на основе цирконата бария) – достаточная стабильность, но низкая активность к спеканию, что осложняет процесс получения материалов обладающих достаточной протонной проводимостью. Следовательно, получение протонного материала с оптимальными свойствами возможно при частичном замещении церия в цератe бария на цирконий.

Целью настоящей работы являлось получение газоплотной керамики состава $BaCe_{0.8-x}Zr_xY_{0.2}O_{3-\delta}$ (x=0;0,1;0,2….0,8) при 1450 °С и исследования ее свойств.

Образцы получали по цитрат-нитратной технологии с добавлением спекающих добавок в виде оксида меди или оксида кобальта к исходным прекурсорам. Подготовленные порошки синтезировали при 1050 °С (5 ч), после чего проводили компактирование методом гидростатического прессования и спекали при 1450 ° (5 ч). Для керамических материалов были исследованы фазовая природа (рентгенофазовый анализ, РФА), микроструктурные свойства (плотность, пористость, морфология поверхности), термодинамическая стабильность (выдержка в CO_2 с последующим анализом продукта РФА), термические (термический коэффициент линейного расширения) и транспортные свойства (проводимость в зависимости от температуры и парциального давления кисло-

рода). На основании проведенных исследований сделан вывод об оптимальном уровне замещения церия на цирконий.

Работа выполнена при финансовой поддержке молодежных проектов УрО РАН (№ 14-3-НП-19), гранта РФФИ (№ 13-03-00065-а) и Совета по стипендиям Президента РФ (№ СП-44.2012.1).

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ КАРБОНИТРИДА ЦИРКОНИЯ

Майорова Е.С., Шишкин Р.А., Григорьев В.В., Елагин А.А.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В настоящее время карбонитридам переходных металлов уделяют большое внимания благодаря их исключительным свойствам, которые могут быть полезными при использовании их при высоких температурах. Карбонитрид циркония представляет наибольший интерес среди других карбонитридов, так как обладает такими свойствами как высокая температура плавления, твёрдость, химическая стабильность, коррозионная и стойкостью к окислению, износостойкость. Существует ряд технологий получения карбонитрида циркония, такие как прямое нитрование в присутствии угля, карботермическое восстановление оксида циркония в азоте. Традиционно наиболее распространенным методом является метод карботермического восстановления, благодаря простоте проведения и экономической эффективности. Однако данный метод обладает определенными недостатками – длительность реакции и проведение ее при высоких температурах. Таким образом, возникает необходимость в создании нового усовершенствованного метода.

В результате исследований было выяснено, что данные проблемы позволяет решить использование металлического магния в качестве восстановителя. Термодинамический анализ показывает, что восстановление оксида циркония магнием может проходить с достаточной полнотой уже при достаточно низких температурах 1000 – 1200°С. Ввиду доступности, в качестве источника циркония был выбран его оксид.

В качестве углерод содержащего компонента может быть выбран уголь, органическое соединение (например, глюкоза), метан или карбонат щелочного металла. Благодаря термодинамическому анализу было выяснено, что карбонат щелочного металла является наилучшим источником углерода. Сода ЧДА является наиболее выгодным сырьем ввиду широкой доступности.

При проведении рентгенофазового анализа полученного продукта подтвердилось образование карбонитрида циркония.

Карбонитриды переходных металлов склоны образовывать твердые растворы внедрения, этот факт указывает на сложность синтеза карбонитридов. Таким образом, особое внимание должно быть уделено количеству внедрившегося в кристаллическую решётку карбонитрида азота.

Однако при решении выше изложенных проблем, возникает новая проблема - сложность в разделение продуктов реакции. В качестве решения данной проблемы была предложена промывка и последующая сушка в вакууме карбонитрида циркония. В качестве промывной жидкости был выбран разбавленный раствор соляной кислоты.

С помощью данного метода может быть получен наноразмерный карбонитрид циркония достаточной чистоты (более 99,9%) в промышленных объёмах.

ИМПЕДАНС Mn_5Si_3-ЭЛЕКТРОДА В РАСТВОРЕ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

Машаров М.Т., Меньшиков И.А., Шеин А.Б.
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15

Сплавы кремния с переходными металлами, в том числе и с марганцем, обладают необычным комплексом магнитных, электрических, механических свойств, а также высоким химическим сопротивлением, и поэтому являются перспективными электродными материалами. Указанные свойства сильно различаются в зависимости от природы металлического компонента и его содержания в сплаве. Поэтому анализ коррозионно-электрохимического поведения сплавов марганца с кремнием различного состава представляет безусловный интерес.

В настоящей работе методами поляризационных кривых и спектроскопии электрохимического импеданса исследовано анодное поведение силицида марганца Mn_5Si_3 в растворе гидроксида натрия от потенциала коррозии ($E_{кор}$) до области выделения кислорода. Потенциостатические и импедансные измерения проводили с помощью потенциостата-гальваностата Solartron 1280C. Диапазон частот – от 20 кГц до 0,01 Гц. Амплитуда переменного сигнала – 10 мВ.

Анодные кривые силицида марганца являются однотипными: при малых поляризациях наблюдается рост тока при повышении E, затем

начинается область слабой зависимости тока от E; начиная с E ≈ -0,04 В (по шкале стандартного водородного электрода) ток возрастает, проходя через максимальное значение при E=0,17 В (окисление Mn(II) → Mn(IV)); далее следует область вторичной пассивации и перепассивации, а при E > 0,87 В вновь начинается быстрое возрастание тока (область выделения кислорода).

В области потенциалов от -0,53 до – 0,04 В (до окисления Mn(II) → Mn(IV)) годографы импеданса представляют собой однотипные кривые. При высоких и средних частотах на графике Найквиста имеются две перекрывающиеся полуокружности. При низких частотах наблюдается почти вертикальный участок. Наличие вертикального участка на годографе импеданса говорит о накоплении заряда в пленке при электросорбции или других процессах, не сопровождающихся дальнейшим разрядом.

С увеличением анодной поляризации импеданс системы монотонно повышается, несмотря на то, что в начале области ток несколько возрастает с потенциалом.

Вследствие химической нестойкости кремния в щелочных средах поверхность силицида обогащается марганцем, и пассивация электрода в основном обусловлена протеканием процесса $Mn + 2OH^- \rightarrow Mn(OH)_2 + 2e$.

Наличие двух перекрывающихся полуокружностей на графике Найквиста указывает на то, что пассивирующая пленка $Mn(OH)_2$ имеет сложное строение и состоит из двух слоев - внутреннего тонкого плотного барьерного слоя и внешнего менее плотного гидратированного слоя. Такое строение пассивирующих пленок установлено для многих металлов в различных электролитах.

Годографы импеданса, описывающие поведение Mn_5Si_3-электрода в области потенциалов от 0,03 до 0,73В, охватывающих переход гидроксида марганца $Mn(OH)_2$ в диоксид марганца MnO_2, для всех интервалов концентраций NaOH состоят из двух сильно перекрывающихся полуокружностей емкостного типа. При низких частотах наблюдается наклонная прямая. Однако наклон низкочастотной прямой существенно увеличивается, что может быть связано со структурными изменениями пассивирующей пленки: ее разрыхлением, нарушением однородности.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ МОНОСИЛИЦИДА МАРГАНЦА В РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДНОГО ИМПЕДАНСА

Меньшиков И.А., Шеин А.Б.
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15

Создание материалов с высокими эксплуатационными характеристиками, в том числе коррозионностойких, является чрезвычайно актуальной задачей. Особый интерес в настоящее время вызывают металлоподобные соединения, являющиеся основой многих износо- и коррозионностойких сплавов.

Весьма перспективными в этом отношении являются силициды переходных металлов, отличающиеся широкой областью применения в технике (изготовление коррозионно-стойких материалов, составляющих композиционных материалов, использование в качестве коррозионно- и износостойких защитных покрытий, легирование сталей).

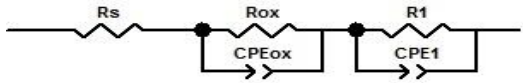
Расширение зоны использования силицидов переходных металлов в практике коррозионных процессов настоятельно требует детального изучения их коррозионно-электрохимического поведения, кинетики и механизма протекающих электродных процессов в различных средах.

Целью настоящей работы является изучение анодного растворения моносилицида марганца в сернокислой среде с помощью метода электрохимической импедансной спектроскопии.

Измерения импеданса исследуемой системы проводили с помощью потенциостата-гальваностата Solartron 1280C в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с разделенными пористой стеклянной диафрагмой катодным и анодным отделениями. Исследуемая область потенциалов – от 0.08 В до 0.4 В (с.в.э.) Диапазон частот – от 20кГц до 0.02 Гц. Амплитуда переменного сигнала – 20 мВ.

Установлено, что в условиях анодной поляризации при потенциалах области активного растворения моносилицид марганца отличается высоким химическим сопротивлением, что обусловлено формированием на поверхности электрода практически нерастворимой в кислой среде оксидной пленки диоксида кремния SiO_2. По мере увеличения потенциала толщина и однородность пленки закономерно возрастает, что приводит к затруднению выхода атомов металла из подрешетки силицида и объясняет высокое значение химического сопротивления моносилицида марганца в данной области (значения полного импеданса системы $|Z| \sim 10^5 – 10^6$ Ом·см^2).

Анализ импедансных данных показал, что поведение моносилицида марганца в сернокислой среде в области потенциалов активного растворения моделируется эквивалентной электрической схемой (рис.1), состоящей из последовательного соединения с двумя RCPE-цепями ($R_{ox}CPE_{ox}$-цепочка отвечает импедансу границы раздела оксидная пленка - раствор, а R_1CPE_1 - импедансу оксидной пленки) сопротивления раствора R_s и описывающей поведение электродов, содержащих на межфазной поверхности оксидную пленку.



Эквивалентная электрическая схема, описывающая поведение электродов, содержащих на поверхности оксидную пленку

Удовлетворительность описания представленной на рисунке схемой спектров импеданса в исследуемой области потенциалов подтверждается переменной χ^2, вычисляемой в ZView2 и принимающей значения $(3\text{-}5)\cdot10^{-4}$ (при использовании взвешивания data modulus).

СОСТАВ ФАЗ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ КРИОЛИТА С КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩИМИ КОМПОНЕНТАМИ

Мкртчян А.С., Голота А.Ф.
Северо-Кавказский федеральный университет
355029, г. Ставрополь, пр. Кулакова, д. 2

Учитывая очень незначительную растворимость фторидов ЩЗМ рассматривается вероятность получения новых фторалюминатов для оптики, обладающих высокой влагостойкостью и климатической устойчивостью. Соединения типа $Me^{II}Na_3AlF_6$ могут быть получены в водно-солевой системе $CaCl_2$—Na_3AlF_6—H_2O или путем твердофазного синтеза компонентов в системах $CaO(OH)$—Na_3AlF_6 Однако из-за высокой летучести фторида алюминия при температурах выше 1000°С образование фазы $CaNaAlF_6$ затруднительно. Установлено, что реакция обмена в водно-солевой системе $CaCl_2$—Na_3AlF_6—H_2O при температурах 60 и 80°С приводят к образованию новой фазы $CaNaAlF_6$.

Полученный продукт нерастворим в воде, растворим в минеральных кислотах, исключая серную. Пикнометрическая плотность равна 3,1 г/см^3. По результатам химического анализа найдено, %: *Ca* — 19,3; *Na* — 11,4; *Al* — 13,1; *F* — 55,88; вычислено для $CaNaAlF_6$, %: *Ca* — 19,6; *Na* — 11,2; *Al* — 13,23; *F* — 55,88. По нашим данным основная полоса

поглощения криолита в области 600 $см^{-1}$ расщеплена на две полосы с приблизительно равными поглощениями в области 580; 600; 630 $см^{-1}$. К деформационным колебаниям мы склонны отнести полосу поглощения в области 400 $см^{-1}$, которая расщепляется на две: 404 и 412 $см^{-1}$.Для $CaNaAlF_6$ полосы при 440 и 400 $см^{-1}$ предположительно можно отнести к валентным колебаниям связи *F–F*, а при 615 $см^{-1}$ — к валентным колебаниям связи *Al–F*. На дифференциальной кривой нагревания $CaNaAlF_6$ имеется два экзотермических эффекта. При 325°С наблюдается потеря массы 9,0 мас.%, что, вероятно, связано с потерей адсорбированной воды. Нагревание до температуры 765°С не сопровождается изменением массы и видимыми тепловыми эффектами. При 765±5°С на кривой ДТА наблюдается эндоэффект, соответствующий плавлению образца. Определена последовательность образования фаз при взаимодействии фторалюминатов натрия с частично гидратированным оксидом и гидроксидом кальция. Показано, что максимально возможная эффективность низкотемпературного взаимодействия с образованием первичного общего продукта CaF_2 при 200°С достигается в случае предельно гидратированного оксида кальция. Анионный обмен $OH^- \leftrightarrow F^-$ является первой стадией реакций, инициирует пирогидролиз фторалюминатов натрия и их взаимодействие с CaO и $Ca(OH)_n$. Возрастание скорости реакций при температурах выше 300°С связано с объемным разупорядочением компонентов в результате обезвоживания фторалюминатов натрия, распада $Na_5Al_3F_{14}$ и $Ca(OH)_2$. В этих же условиях частично образуется фаза $CaNaAlF_6$. Технологические исследования условий испарения $CaNaAlF_6$ в вакууме показали, что пленки фторалюмината кальция, натрия напыленные на аморфную подложку (коллодий) в режиме скоростей напыления 10; 20; 100 и выше Å/с — поликристаллические во всех режимах напыления. Фазовый состав пленок также зависит от режима напыления и при скоростях напыления выше 100 Å/с пленка состоит из одной фазы $CaNaAlF_6$. Однородные пленки $CaNaAlF_6$ получали при напылении на прогретые до 150—200°С стеклянные подложки со скоростью 100—200 Å/с. Дисперсию слоев рассчитывали в спектральной области 0,22—1,5 мкм. Показатель преломления для λ = 0,55 мкм равен 1,39±0,015. Области прозрачности пленок $CaNaAlF_6$ толщиной 1мкм лежат в пределах 0,22—11 мкм. Методами электронографического анализа установлены основные закономерности испарения и конденсации в вакууме сложных фторалюминатов.

РАЗРАБОТКА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОКСИДНЫХ ПРЕКУРСОРОВ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ПОЛУЧЕНИЕМ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ $CaYb_2S_4$-Yb_2S_3

Мякишев А.О., Пентин М.А., Ананченко Б.А., Калинина Л.А., Кошелева Е.В.
Вятский государственный университет
610000, г. Киров, ул. Московская, д. 36

Одним из наиболее значимых этапов при создании новых материалов является их синтез. Все большую актуальность приобретают химические методы подготовки оксидных прекурсоров, в том числе - золь-гель. Основное преимущество золь-гель метода заключается в высокой степени гомогенизации исходных компонентов, что достигается благодаря растворению оксидов исходных веществ в растворе. Частицы, полученные золь-гель методом, обладают высокой дисперсностью, что положительно сказывается на их реакционной способности. Кроме того, данный метод позволяет синтезировать вещества со строго заданным стехиометрическим составом.

Для получения оксидных прекурсоров использовали цитратно-нитратный метод. В качестве исходных веществ использовали соли $Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (ч.д.а.), $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (ч.д.а.), а в качестве вспомогательных веществ использовали лимонную кислоту (ос.ч.) и этиленгликоль (х.ч.).

Промежуточным полупродуктом являются прочные хелатные комплексы, при взаимодействий которых с этиленгликолем образуется разветвлённый сложный эфир. Таким образом получается, что катионы металлов равномерно распределены в резиноподобной полимерной матрице, при сжигании которой и дальнейшей термической обработке получают оксидный продукт.

Полученные оксидные прекурсоры аттестованы методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием порошкового дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu). РФА показал наличие рефлексов двух фаз: CaO и Yb_2O_3. Дополнительное исследование полученных оксидных прекурсоров проводили методом сканирующей электронной (JEOL JSM-6510 LV) и просвечивающей электронной микроскопией (JEOL 2100). Результаты исследования позволили определить, что частицы оксидного прекурсора состоят из большого количества мельчайших кристаллитов, средний размер который составляет 20-40 нм, т.е. золь-гель подготовка прекурсоров существенно уменьшает размеры кристаллитов оксидной шихты.

Полученная оксидная шихта подвергалась высокотемпературному сульфидированию в потоке аргона, насыщенного сероуглеродом. Все

синтезированные и отожженные образцы были также аттестованы методом РФА. Рентгенофазовое исследование образцов в области составов (100-x) CaS – x Yb_2S_3, где x- 50, 53, 60, 70, 80 мол.% Yb_2S_3, показало наличие одной фазы - $CaYb_2S_4$, которая кристаллизуется в орторомбической структуре типа Yb_3S_4, что указывает на образование твердого раствора $CaYb_2S_4$-Yb_2S_3.

Для сравнения свойств твердых электролитов, полученных как керамическим, так и золь-гель методом, использовался метод измерения электропроводности, который осуществляли двухэлектродным методом с помощью измерителя иммитанса Е7-20 на фиксированной частоте 100 кГц в интервале температур от 295 до 800 К. Электропроводность образцов, полученных методом золь-гель увеличивается, на 0,5 порядка по сравнению с образцами, полученными керамическим методом.

Таким образом определили, что для получения оксидных прекурсов наиболее оптимальным в плане экономичности, энергоемкости, высокой дисперсности, гомогенности полученных оксидов и простоты эксперимента является золь-гель метод.

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА $Ba_4Ca_2Nb_{2-x}P_xO_{11}$

Обрубова А.В., Фионина А.А., Анохина И.А., Белова К.Г.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Нестехиометрические оксидные фазы имеют большое значение в полупроводниковой технике, гетерогенном катализе, важны для понимания фотоэлектрических, термоэлектрических, магнитных и транспортных свойств. Многие из известных высокопроводящих ионных проводников – перовскитоподобные фазы. Одним из наиболее изученных соединений данного класса является сложный оксид $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}[V^o_s]_1$, который характеризуется высокими значениями протонной проводимости в области температур 300-500^{o}C. В данной работе изучено влияние на транспортные свойства введения в B-подрешетку оксо-анионной тетраэдрической группы $[PO_4]$.

Твердофазный синтез образцов $Ba_4Ca_2Nb_{2-x}P_xO_{11}$ ($0.0 \le x \le 1.0$) проводили из предварительно прокаленных карбонатов и оксидов соответствующих металлов по стандартной керамической технологии на воздухе при ступенчатом повышении температуры (700-1300^{o}C) и многократных перетираниях в среде этилового спирта. Рентгеновский анализ использовали как с целью контроля фазового состава полученной системы,

так и для определения структурных параметров. Установлена область гомогенности твердых растворов, характеризующихся кубической структурой двойного перовскита.

Изучены температурные зависимости общей электропроводности в атмосферах с различным содержанием паров воды (влажная атмосфера $pH_2O=2\cdot10^{-2}$атм.; сухая атмосфера $pH_2O=3.5\cdot10^{-5}$ атм.), показано, что образцы реагируют на смену влажности атмосферы, как результат появления протонной проводимости.

Используемый метод допирования позволил увеличить как кислородно-ионную, так и протонную проводимость. Обсуждены концентрационные зависимости общей электропроводности.

На основании полученных результатов проведено обсуждение влияния допирования на транспортные свойства $Ba_4Ca_2Nb_{2-x}P_xO_{11}$.

Коллектив авторов выражает благодарность Анимице И.Е. за помощь в постановке задачи и обсуждении результатов.

АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА МОНОСИЛИЦИДАХ МЕТАЛЛОВ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Пантелеева В.В., Костров А.И., Шеин А.Б.
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15

Силициды переходных металлов отличаются весьма большим разнообразием свойств и исключительно широкой областью применения в технике. Среди этих соединений встречаются проводники с высокой электропроводностью, полупроводники, парамагнетики. Разнообразны также их термодинамические и электрохимические характеристики. Силициды переходных металлов представляют несомненный интерес и как конструкционные материалы, поскольку обладают высоким химическим сопротивлением в широком диапазоне агрессивных сред.

Цель настоящей работы – исследование анодного поведения моносилицидов металлов триады железа (FeSi, CoSi и NiSi) в растворах (0,1 – 5) М NaOH методами стационарной и циклической вольтамперометрии, электрохимической импедансной спектроскопии.

Измерения проводили с помощью потенциостата-гальваностата Solartron 1280C в стандартной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с разделенными пористой стеклянной диафрагмой катодным и анодным отделениями. Скорость развертки потенциала при измерении циклических вольтамперограмм составляла $\nu = 10$ мВ/с. Диапазон частот в импеданс-

ных измерениях – от 20 кГц до 0,002 Гц. Амплитуда переменного сигнала – 10 мВ.

Анодные потенциостатические кривые FeSi, CoSi и NiSi в растворах (0,1 – 5) М NaOH имеют слабо выраженный участок активного растворения, за которым следует область пассивного состояния, характеризующаяся слабой зависимостью плотности тока от потенциала электродов. По мере повышения концентрации NaOH потенциалы коррозии и перепассивации смещаются в катодном направлении, отмечается заметное увеличение *i* в области транспассивного состояния.

Циклические вольтамперные кривые FeSi, CoSi и NiSi в растворе 1М NaOH на обратном ходе имеют катодные пики, соответствующие восстановлению высших оксидов (γ-FeOOH до $Fe(OH)_2$; CoO_2 до $Co(OH)_3$ и $Co(OH)_3$ до $Co(OH)_2$; NiOOH до $Ni(OH)_2$). Во втором и последующих циклах пики, присутствовавшие в первом цикле поляризации в области потенциалов активного растворения, не повторяются, что указывает на необратимость протекания в данных условиях процессов формирования поверхностных пассивирующих пленок: $Fe(OH)_2$, $Co(OH)_2$ и $Ni(OH)_2$ соответственно.

Спектры импеданса, описывающие поведение FeSi и CoSi в растворах NaOH в области активного растворения, переходной области и области пассивного состояния, представляют собой однотипные кривые, состоящие из полуокружности емкостного типа в области высоких частот и низкочастотной наклонной прямой. С увеличением анодной поляризации импеданс систем монотонно повышается. Смещение потенциала в транспассивную область приводит к существенному увеличению наклона низкочастотной прямой и последующему ее исчезновению. Спектры импеданса NiSi состоят из двух перекрывающихся полуокружностей, расположенных в емкостной полуплоскости. NiSi-электрод характеризуется значительно бóльшими значениями $|Z|$ по сравнению с FeSi- и CoSi-электродами.

Для моделирования поведения FeSi и CoSi использована схема, описывающая образование на поверхности электродов двухслойной пленки нерастворимых продуктов анодного окисления металлической составляющей сплава. В случае NiSi-электрода пассивирующая пленка имеет однослойное строение.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-31016 мол_а.

ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ НА КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЦИРКОНИЯ

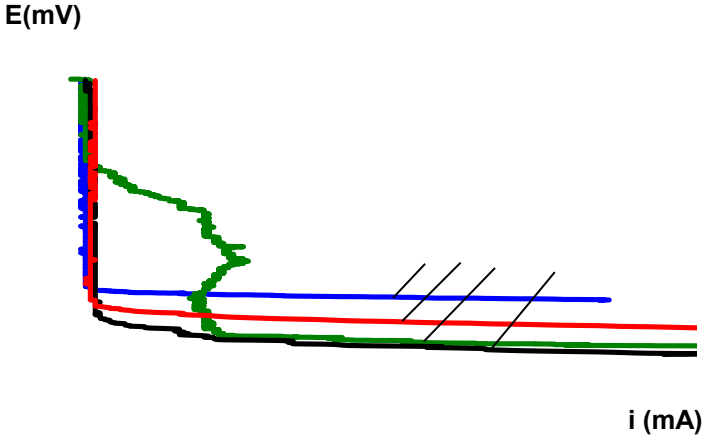
Папулов Д.В., Решетников С.М.
Удмуртский государственный университет
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д. 1

Цирконий и его сплавы являются одним из основных конструкционных материалов изделий активных зон атомных реакторов. Данное применение циркония связано с его коррозионной устойчивостью и с низким сечением захвата нейтронов.

Для увеличения сроков эксплуатации цирконий легируют, а его сплавы предварительно, перед началом эксплуатации, подвергают механической, либо химической обработке.

В нашей работе используется метод высокоэнергетической обработки поверхности, в частности, метод импульсного лазерного облучения.[1]

В процессе работы были экспериментально определены режимы обработки. Для определения антикоррозионных свойств поверхности проводились эксперименты по газовой и электрохимической коррозии. На рисунке предоставлены результаты изучения электрохимического поведения исследуемых образцов циркония в 0.1М. растворе NaCl.



Потенциодинамические кривые образцов, полученных при различной скорости сканирования лазерного луча (мм/с) 1 - без обработки; 2 - 200мм/с; 3 - 200мм/с; 4 - 100мм/с.
Мощность излучения (Вт/см^2): 2, 4 – 40; 3 – 50.

Из рисунка видно, что обработка циркония в выбранных режимах способствует повышению стойкости оксидного слоя. Это приводит к тому, что потенциал пробоя защитного оксидного слоя на обработанных образцах выше (положительнее)[2], чем на исходных образцах циркония. В особенности признаки улучшения коррозионной устойчивости наблюдается у образца №4 со скоростью сканирования лазерного луча 100 мм/с и мощностью излучения 40 Вт/см^2.

Данные электрохимической коррозии подтверждаются экспериментальными данными по газовой коррозии.

На основании изложенного можно придти к выводу, что высокоэнергетическая лазерная обработка является перспективным направлением повышения коррозионной устойчивости циркония.

1. Харанжевский Е.В., Кривилев М.Д. Физика лазеров и лазерные технологии : учеб. пособие. Ижевск : Изд-во Удмурт. ун-та, 2011. С. 187.

2. Никулин С.А., Рожнов А.Б., Белов В.А. и др. // Физикохимия поверхности и защита металлов. 2012. Т. 48, № 1. С. 77–86.

ПРОВОДИМОСТЬ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $NaLa(WO_4)_2$ И WO_3; $LaMeO_4$ И V_2O_5 (Me = V, Nb)

Партин Г.С., Смирнова А.П., Корона Д.В.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

На кафедре неорганической химии ИЕН УрФУ ранее был обнаружен композитный эффект в системах WO_3 (оксидный полупроводник с низкой поверхностной энергией)-$MeWO_4$ (Me=Ca, Sr, Ba; диэлектрик со структурой шеелита). Полученные композиты являются ионными проводниками по O^{2-} [1].

В данной работе исследована возможность образования композитов в системах:

- (100%-x)$NaLa(WO_4)_2$ (шеелит) - xWO_3, где x=0; 1; 5; 10; 25; 50 мол.%
- (100%-x)$LaVO_4$ (монацит) - xV_2O_5, где x=0; 1; 5; 10; 20 мол.%
- (100%-x)$LaNbO_4$ (шеелитоподобная структура фергюсонита) - xV_2O_5, где x=0; 5; 10; 20 мол.%.

Твердофазным синтезом получены композитные фазы в системах {(100%-x)$NaLa(WO_4)_2$-xWO_3}, {(100%-x)$LaVO_4$-xV_2O_5}, {(100%-x)$LaNbO_4$-xV_2O_5} и охарактеризованы методом РФА. Первые 2 системы

содержат 2 фазы и являются эвтектическими, а третья система содержит 4 фазы из-за протекания реакции:

$$5LaNbO_4 + 2V_2O_5 \rightarrow 4LaVO_4 + LaNb_5O_{14} \quad (1)$$

Измерены температурные зависимости общей электропроводности композитов. Полученные результаты по величине и характеру проводимости $\{(100\%-x)NaLa(WO_4)_2\text{-}xWO_3\}$ демонстрируют наличие композитного эффекта и ее практически полное сходство с поведением систем $\{WO_3\text{-}MeWO_4\}$. Измерения проводимости композитов $\{(100\%-x)LaVO_4\text{-}xV_2O_5\}$ дали следующие результаты: в интервале $0 < x < 20$ мол.% V_2O_5 проводимость увеличивается на 3 порядка и является ионной в интервале $0 < x < 5$ мол.%. В системе $\{(100\%-x)LaNbO_4\text{-}xV_2O_5\}$ композитный эффект отсутствует, так как протекает реакция (1).

Построены концентрационные зависимости проводимости. При незначительном повышении x (для первой системы: 1-10 мол.% WO_3, для второй системы: 1-5 мол.% V_2O_5) наблюдалось увеличение проводимости (соответственно, на 1,5 и на 2 порядка).

Измерены суммарные ионные числа переноса методом э.д.с. в ячейке aO_2' (Pt) |{композит}| (Pt) aO_2''. Доминирование ионной составляющей проводимости наблюдалось для композитов состава $\{(100\%-x)NaLa(WO_4)_2\text{-}xWO_3\}$, содержащих 1-10 мол.% WO_3 и для $\{(100\%-x)LaVO_4\text{-}xV_2O_5\}$, содержащих 1 мол.% V_2O_5.

1. Neiman A.Ya., Pestereva N.N., Sharafutdinov A.R. et al. // Russ. J. Electrochem. 2005. V. 41. P. 598.

СТРУКТУРА И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА $Ba_2In_{2-x}O_{5-2x}F_x$

Пильщикова Е.Д., Тарасова Н.А., Анимица И.Е.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Научно-технический прогресс привел к необходимости разработки методик синтеза новых неорганических соединений и создания материалов с различными свойствами на их основе. Среди соединений, для которых существует возможность целенаправленного изменения свойств за счет регулируемого изменения состава, особое место занимают фазы со структурой перовскита или производной от нее.

Соединения, обладающие дефицитом кислорода в анионной подрешетке, изучаются как кислородно-ионные и протонные проводники, которые могут быть использованы в качестве компонентов электрохи-

мических устройств. Известно, что уровень протонной проводимости определяется состоянием анионной (кислородной) подрешетки - ее динамикой и степенью разупорядочения. При этом введение второго подвижного аниона (F^-) приводит к активации кислородной подрешетки и увеличению подвижности как кислорода, так и протонов.

В работе осуществлен синтез составов $Ba_2In_{2-x}O_{5-2x}F_x$, проведена их рентгенографическая аттестация. Способность поглощения воды из газовой фазы подтверждена спектроскопическими и термогравиметрическими исследованиями. Проведено исследование температурных зависимостей общей электропроводности при варьировании термодинамических параметров внешней среды (T, pH_2O). Методом поляризационных измерений произведена дифференциация ионной проводимости в сухой атмосфере, рассчитаны числа переноса по ионам кислорода и фторид-ионам.

Работа выполнена при финансовой поддержке УрФУ в рамках реализации Программы развития УрФУ для победителей конкурса «Молодые ученые УрФУ».

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНОГО ПРОТОННОГО ЭЛЕКТРОЛИТА $La_{0.95}Sr_{0.05}ScO_{3-\delta}$ НА КАТОДНОМ СУБСТРАТЕ

Плеханов М.С.[(1)], Строева А.Ю.[(2)], Кузьмин А.В.[(2)], Горелов В.П.[(2)]
[(1)] Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
[(2)] Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

В настоящее время в качестве альтернативных источников энергии активно разрабатываются электрохимические генераторы на основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Основной задачей современных исследований является снижение рабочей температуры ТОТЭ до 400-600°С. В таких устройствах электролитный слой должен обладать достаточно высокой ионной проводимостью при относительно низких температурах. Применение тонкопленочных протонных электролитов может стать наиболее эффективным решением данной проблемы.

В ходе настоящей работы была отработана методика нанесения тонкопленочного электролита $La_{0.95}Sr_{0.05}ScO_{3-\delta}$, на несущие катодные подложки различной пористости. Изучено влияние морфологии подложки и параметров формирования пленок на их газоплотность, адге-

зию, фазовый состав и микроструктуру. Так же в рамках исследования изучены транспортные свойства пленок в зависимости от температуры, и состава газовой фазы.

Пленки из спиртовых растворов соответствующих солей наносили на несущие катодные подложки $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_{3-\alpha}$. Величину пористости (от 0 до 25%)задавали путем изменения температуры спекания. Пленки наносились с помощью метода центрифугирования с последующей термообработкой. В процессе получения пленок вирировали вязкость пленкообразующего раствора, температуру припекания и скорость нагрева.

В результате эксперимента были получены сплошные газоплотные покрытия. Толщина одного слоя составляет 50-100 нм. Фазовый состав пленки изучен методом рентгенофазового анализа с применением «скользящего пучка». По данным РФА в условиях эксперимента формируется однофазная пленка, взаимодействия электролита с материалом подложки не наблюдается. Микроструктура была исследована методом сканирующей электронной микроскопии(СЭМ). По данным СЭМ получены сплошные покрытия с размером зерна от 50 до 300 нм в зависимости от режима термообработки.

Исследование электропроводности велись методом импедансной спектроскопии в температурном диапазоне 200÷50^{o}C. Частотный диапазон измерений составлял – 0.1 Гц ÷ 800 кГц при амплитуде переменного напряжения 10÷30 мВ. Измерения проводились варьировании влажности атмосферы (pH_2O 0.04÷2.35 кПа), и парциальном давления кислорода (pO_2 10^{5}÷10^{-15} Па).

Разработанная методика формирования тонкопленочного электролита на катодных подложках различной пористости, является научной основой для создания твердооксидных топливных элементов с пленочным протонным твердым электролитом.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых МК-4462.2013.3. И проекта №12-С-3-1016 Президиума УрО РАН «Интерфейсная проводимость в твердых электролитах для топливных элементов».

МЕХАНИЗМ ДЕСТРУКЦИИ ГЕРТАНА И ТОЛУОЛА ПРИ МЕХАНОАКТИВАЦИИ С МАГНИЕМ, АЛЮМИНИЕМ И ТИТАНОМ

Пушкарев Е.В.[(2)], Лубнин А.Н.[(1)], Канунникова О.М.[(1)], Михайлова С.С.[(1)], Аксенова В.В.[(1)]., Дорофеев Г.А.[(1)]., Ладьянов В.И.[(1)]

[(1)] Физико-технический институт УрО РАН
426000, г. Ижевск, ул. Кирова, д. 132

[(2)] Ижевский государственный технический университет
426069, г. Ижевск, ул. Студенческая, д. 7

В области механохимии жидких углеводородов основными объектами исследований являются нефтепродукты и лишь единичные работы посвящены механостмулированным превращениям индивидуальных углеводородов. В данной работе исследованы структурно-химические превращения жидкой фазы в зависимости от времени механоактивации гептана и толуола с порошками магния, алюминия и титана. Методы исследования: рентгеновская дифракция, ИК- и УФ-спектроскопия, денсиметрия, рефрактометрия.

Установлено, что превращения в жидкой фазе на основе обоих углеводородов идут по механизму каталитического крекинга. При механоактивации в толуоле для всех металлов наблюдается отщепление атомов водорода от метильной группы и его абсорбция в частицах порошков металлов. С увеличением времени механоактивации происходит десорбция водорода из частиц металл, который взаимодействует с бензольным кольцом толуола с образованием циклогексана. Далее циклогексан деструктурирует с образованием жидких и газообразных низкомолекулярных алканов, водорода углерода. Реакции гидрирования-дегидрирования являются обратимыми, и смещение равновесия может быть достигнуто, например, образованием карбидов и гидридов металла. Уменьшение количества углерода и водорода, вступающих в реакцию с металлом, сопровождается ростом количества жидких промежуточных продуктов реакций дегидрирования и деструкции, которые определяют структурно-чувствительные свойства жидкой фазы.

При механоактивации алюминия и титана в среде гептана доминирующим процессом является деструкция гептана с образованием низкомолекулярных алканов и алкенов. Доминирующим процессом при механоактивация магния в гептане является изомеризация, деструкция выражена в меньшей степени.

Обсуждаются различия кинетики структурно-химических превращений толуола и гептана при механоактивации с титаном, алюмини-

ем и магнием, связанные с карбидо- и гидридообразующими свойствами металлов.

СТАБИЛИЗАЦИЯ СТРУКТУРЫ ДЕНДРИТНОГО ОСАДКА МЕДИ СТУПЕНЧАТЫМ ЗАДАНИЕМ ТОКОВОЙ НАГРУЗКИ

Резникова О.Г., Карпеев А.П., Даринцева А.Б., Мурашова И.Б.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Электролитические порошки металлов получают, как правило, при гальваностатическом режиме электролиза. При включении постоянного тока в несколько раз больше предельного диффузионного тока на поверхности электрода образуются микронеровности, которые затем превращаются в зародыши. Количество образующихся зародышей зависит от величины импульса тока в начальный момент времени. При дальнейшем электролизе не все из образующихся зародышей разовьются в дендриты. В ходе электролиза высота дендритов все время увеличивается. Слой вершин растущих дендритов образует фронт роста, следовательно, удлинение дендритов приводит к увеличению площади роста и как следствие к огрублению структуры кристаллизующихся дендритов. Таким образом, в ходе гальваностатического электролиза структура дендритного осадка изменяется от мелких тонких до более крупных округлых частиц. Для получения равномерного по структуре металлического порошка, получаемого электролизом водных растворов, предлагается использовать ступенчатое задание тока.

Экспериментальная часть работы состояла в исследовании динамики роста дендритного осадка меди. Изучали процесс восстановления меди из раствора, содержащего 23 г/л ионов меди и 150 г/л серной кислоты. В ходе лабораторного эксперимента проводили непрерывную видеозапись изменения диаметра электрода с осадком, потенциал электрода фиксировали относительно медного электрода сравнения. Начальный импульс тока задавали равный 3200 А/м^2, значение плотности тока, который используется в промышленном производстве медного порошка. Моментом окончания активного роста дендритного осадки считали достижение перенапряжения области значений 0,3 – 0,35 В.

При одноимпульсном электролизе в момент задания тока потенциал электрода смещается в область более отрицательных значений до 0,85 В. По мере роста дендритного осадка перенапряжение снижается Продолжительность одноимульсного электролиза составила 24 минуты. Полученный интервал времени, затем разбивали на 4 равных промежут-

ка по 6 минут. Через 6 минут от начала электролиза на электрод подавали новый импульс тока, равный начальному, при этом наблюдали сдвиг потенциала в область более отрицательных значений, затем перенапряжение постепенно снижалось. По истечению 6 минут от второго импульса тока снова на электрод подавали ток, равный начальной плотности тока, и так далее. Результаты обработки видеозаписи и хронопотенциограмм позволили установить следующие закономерности: в момент включения нового импульса тока потенциал электрода сдвигается в область более отрицательных значений, затем снижается; в момент переключения тока диаметр электрода с осадком начинает резко изменяться, более интенсивно происходит процесс совместного с металлом восстановления водорода. Структуру дендритного осадка, получаемого в ходе гальваностатического электролиза, определяли по модели гальваностатического электролиза [1]. Установлено, что изменение токовой нагрузки в ходе электролиза приводит к образованию более равномерных по структуре частиц.

1. Останина Т.Н., Мурашова И.Б., Кузьмина Е.Е. Динамика роста дендритных осадков свинца на цилиндрических электродах // Электрохимия. 1996. Т. 32, № 11. С. 1329–1333.

КОМПОЗИТНЫЙ ЭФФЕКТ В СИСТЕМЕ $Ba_2In_2O_5$ – Ba_2InNbO_6: ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ И/ИЛИ ОБРАЗОВАНИЯ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СМЕСИ

Санникова А.А., Белова К.Г., Алябышева И.В., Кочетова Н.А., Анимица И.Е.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В настоящее время одним из актуальных направлений химии твердого тела является поиск твердых электролитов с высокотемпературной протонной проводимостью, что обусловлено возможностью их практического использования в различных электрохимических устройствах (топливных элементах, газовых сенсорах и приборах дозированной подачи водородосодержащих газов).

В связи с этим интерес представляет сложный оксид $Ba_2In_2O_5$, имеющий структуру браунмиллерита (производная от структуры перовскита), характеризующийся большим числом вакансий кислорода $Ba_2In_2O_5[V_o^s]_1$, за счет которых во влажной атмосфере происходит поглощение молекул воды и появление протонных дефектов. Однако вы-

сокие значения проводимости достигаются для него при температурах выше 930°С, когда происходит переход от структуры браунмиллерита к структуре дефектного перовскита, сопровождающийся разупорядочением вакансий. Одним из способов стабилизации разупорядоченной структуры до более низких температур является введение инертной гетерогенной добавки, то есть создание на основе соединений композитных материалов. Данный метод широко применяется для низкотемпературных протонных твердых электролитов, однако для высокотемпературных протоников практически не описан.

Ранее полученные композиты в системе «$Ba_2In_2O_5$–Ba_2InNbO_6» показали отличные результаты – полученные значения электропроводности для композитов на 2-3 порядка величины превышали значения для фаз $Ba_2In_2O_5$ и Ba_2InNbO_6. При этом в сухой атмосфере их проводимость не уступала стабилизированному оксиду циркония, а во влажной – была сопоставима с электропроводностями известных протонных проводников – допированных цератов бария и стронция. Было показано, что причиной этому является наличие композитного эффекта, как результат формирования особой микроструктуры, обусловленной наличием эвтектики – обработка таблеток для электрических измерений велась при 1400°С, что на 50°С превышает установленную температуру эвтектики (Тэвт.~1350°С). Однако механизм композитного эффекта не был установлен.

Целью работы стало изучение электропроводности образцов $(1\text{-}x)Ba_2In_2O_5 \bullet xBa_2InNbO_6$ при малых значениях степени замещения (x = 0.02, 0.05, 0.08), а также при варьировании температуры спекания керамики относительно Тэвт. (1300°С-1350°С-1400°С). Синтез образцов проводился твердофазным методом, электрические свойства изучались с помощью метода электрохимического импеданса при варьировании температуры в сухой и влажной атмосфере.

Показано, что без обработки композитов выше Тэвт. эффект повышения проводимости не такой значимый, что подтверждает существенное влияние образования эвтектики на обнаруженный ранее композитный эффект. Однако уже небольшие добавки (x<0.10) кубической фазы Ba_2InNbO_6 приводят к росту электропроводности композитов ~ на 0.5 порядка величины, что, вероятно, также вносит свой вклад в проявление композитного эффекта в системе «$Ba_2In_2O_5$–Ba_2InNbO_6».

Работа выполнена при финансовой поддержке УрФУ в рамках реализации Программы развития УрФУ для победителей конкурса «Молодые ученые УрФУ».

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИФТОРИДОВ $Ba_{3-x}In_2O_5F_{2-x}$

Тарасова Н.А., Анимица И.Е.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Гетеровалентное допирование анионной подрешетки является одним из способов влияния на физико-химические свойства исходной матрицы. Для кислород-дефицитных перовскитоподобных оксифторидов установлено, что введение небольших концентраций фтора приводит к увеличению кислородно-ионной и протонной проводимости (полианионный эффект).

Помимо оксифторидов со структурой перовскита или производной от нее, в литературе описан класс оксифторидов, обладающих структурой Руддлесдена-Поппера. Данные фазы состоят из блоков структурного типа перовскита ABX_3 по n октаэдров в высоту, соединенных вершинами друг с другом и разделенных слоями структуры каменной соли AX. Одним из примеров подобных соединений является $Ba_3In_2O_5F_2$, структура которого описана, однако электрические свойства не изучены.

В данной работе методом твердофазного синтеза получены оксифториды $Ba_{3-x}In_2O_5F_{2-x}$, доказана из однофазность и установлена структура. Проведено комплексное исследование транспортных свойств. Доказано возникновение протонной проводимости. Изучены электрические свойства при широком варьировании термодинамических параметров внешней среды (T, pH_2O) и состава твердого раствора.

Работа выполнена при финансовой поддержке УрФУ в рамках реализации Программы развития УрФУ для победителей конкурса «Молодые ученые УрФУ».

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ АРМКО-ЖЕЛЕЗА

Тарасова Н.В., Давыдова Ю.М., Салтыков С.Н.
Липецкий государственный технический университет
398600, г. Липецк, ул. Московская, д. 30

Изучению вопроса влияния режимов термической обработки на электрохимическое поведение металлического материала посвящен ряд работ [1-3]. Так в работе [1] показано, что появление «двойников отжига» повышает электрохимическую активность железа, а в работах [2, 3]

показано преимущественное растворение железа в местах выхода дислокаций на поверхность кристалла. Учитывая, что электрохимическое растворение углеродистых сталей базируется на процессах окисления железа, актуальным является изучение влияния режимов термической обработки на электрохимическое поведение армко-железа.

Объектом исследования в работе являлось армко-железо в структурных состояниях после закалки (1050 °С) и отпуска в интервале температур 200-600 °С. Исследования проводили в сернокислых растворах (pH 1,8-6,4) потенциодинамическим методом. Состояние поверхности электрода фиксировали визуально с использованием оптической и атомно-силовой микроскопии.

Статистическая обработка значений потенциала свободной коррозии свидетельствует, что потенциал железа в различных состояниях принадлежит одному диапазону значений и не зависит от размера зерна и микроструктуры.

Результаты вольтамперометрии свидетельствуют, что при постоянном анодном перенапряжении, наблюдаются колебания тока, зависящие от состояния структуры материала. Установлено, что имеется «пороговое» значение pH, отвечающее смене механизма растворения, составляющее 3,6-4,2. Расчет тафелевых наклонов (b_a) для армко-железа после различной термической обработки выявил наличие значений b_a, лежащих в интервалах 54÷63 и 35÷42 мВ, а их связь с состоянием структуры требует дальнейшего исследования.

Рассмотрение АСМ-изображений поверхности железного электрода показало, что профиль участков поверхности на начальных этапах анодной поляризации характеризуется наличием точек с глубиной растворения до 300 нм, соответствующих растворению границ феррит/феррит и дефектных участков внутри зерна закаленного армко-железа. Сравнение топографии поверхности армко-железа в состояниях после отпуска 200-600 °С показало, что процесс растворения тела зерна феррита начинается на поверхности зерен с повышенной дефектностью, глубина растворения которых превышает данную величину для остальных участков поверхности железного электрода.

Таким образом, установлено, что значения тафелевых наклонов лежат в интервалах 54÷63 и 35÷42 мВ, появление которых связано с особенностями микроструктуры армко-железа. Характер электрохимического растворения армко-железа с различной микроструктурой определяется наличием границ феррит/феррит и дополнительных дефектов в теле зерна феррита.

1. Узлов И.Г., Калмыков В.В., Гречная И.Я. и др. Влияние термической обработки на коррозионную стойкость технического железа // Защита металлов. 1998. Т. 34, № 5. С. 507–510.

2. Халдеев Г.В., Волынцев А.Б. Дислокационные ямки травления вблизи границ зерен железа // Металлы. 1984. № 3. С. 134–135.

3. Тарасова Н.В., Салтыков С.Н. Электрохимическое растворение железоуглеродистых сплавов с различными типами структуры при высокой анодной поляризации в сернокислой среде // Коррозия: материалы, защита. 2007. № 8. С. 18–22.

ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД ТОНКИХ ПЛЕНОК CU_2S ТИОАЦЕТАМИДОМ

Туленин С.С., Марков В.Ф.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

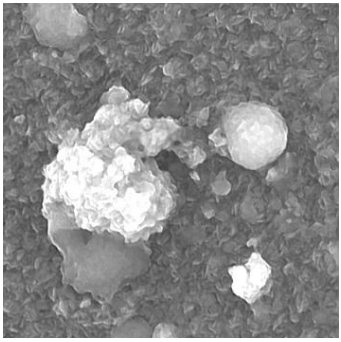
На сегодня сульфид меди(I) нашел широкое применение в областях микро- и оптоэлектроники в качестве диодов различного света, суперионных проводников, газовых сенсоров. Однако куда больший интерес к Cu_2S вызван использованием его при получении такого перспективного материала для солнечных преобразователей как $CuInS_2$. Метод химического осаждения из водных сред в значительной степени упрощает эту задачу, позволяя получать CIS совместным осаждением двух сульфидов Cu_2S и In_2S_3. Однако основной сложностью здесь остается подбор оптимальных условий и рецептур осаждения.

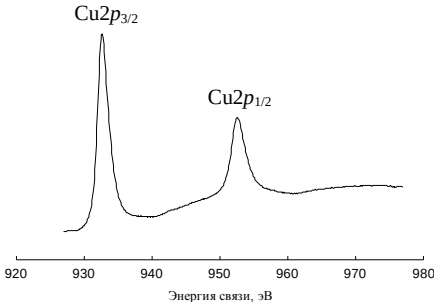
Ранее нами была показана возможность гидрохимического осаждения In_2S_3 тиоацетамидом. Базируюсь на полученных результатах и теоретических данных термодинамических расчетов, была подобрана рецептура осаждения сульфида меди(I), содержащая соль меди $CuSO_4$, тиоацетамид CH_3CSNH_2 и гидроксиламин солянокислый $NH_2OH{\cdot}HCl$. Последний необходим для восстановления Cu^{2+} до Cu^{+}.

Осаждение пленок проводилось в термостатируемых условиях при 353 K в течение 90 мин в реакторах из молибденового стекла, в которые помещались держатели с подложками. Материалом подложки выступал ситалл. В результате экспериментов были получены слои темно-зеленого цвета толщиной до 300 нм по измерениям МИИ-4М.

Для определения состава и идентификации основных форм соединений в пленке была проведена рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Она показала, что кислород и углерод присутствуют на поверхности в виде различных загрязнений, которые после

травления Ar^+-пучком на глубину 6 нм практически исчезают. Загрязнения и серповидная наноструктура пленки с размером агрегатов до 100 нм отчетливо видны на представленной микрофотографии.





Одновалентное состояние меди Cu^+ как на поверхности, так и в объеме образцов, подтверждается формой Cu2*p* энергетического уровня. Согласно литературным данным энергию связи O1*s* оболочки кислорода в спектрах пленок можно отнести к наличию на поверхности сульфат-ионов и следам отсорбированной воды. Высчитанные значения α-параметров дополнительно подтверждают формирование сульфида меди(I) в объеме пленок (1850.1 эВ) и оксидной (вероятно, и сульфатной) фазы меди(I) на поверхности (1849.4 эВ).

Рассчитанное содержание элементов после травления с учетом сечений фотоионизации составило: для меди 67.4 ат.%, для серы 28.6 ат.% и для кислорода 4 ат.%, что согласно литературным данным соответствует фазе Cu_2S с небольшой примесью кислорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-03-00063-а).

СИНТЕЗ НОВЫХ БРАУНМИЛЛЕРИТОВ $LaBa(MIn)O_5$ (M=Zn, Ca, Mg)

Устинова В.О., Обрубова А.В., Корякин К.Е., Анимица И.Е.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Соединения со структурой браунмиллерита $A_2B_2O_5$ характеризуются наибольшим кислородным дефицитом среди известных перовситоподобных структур – 1/6 позиций кислорода вакантна. Это предполагает, с одной стороны, возможность быстрого кислородно-ионного транспорта, а с другой – присутствие координационно-ненасыщенных полиэдров может обеспечить возможность поглощения воды из газовой фазы и появление протонной проводимости. С целью получения новых материалов с комплексом практически важных свойств осуществляют модифицирования матричной структуры, например, при создании многоподрешеточных структур, в том числе, при введении в А- и В-подрешетки разноразмерных или разнозарядных катионов.

В данной работе предпринята попытка получить новые сложнооксидные фазы на основе структуры браунмиллерита состава $LaBa(MIn)O_5$ (M=Zn, Ca, Mg) с помощью модифицированного метода Печини. Преимущества метода Печини состоят в том, что он обеспечивает хорошую однородность через смешение исходных компонентов на молекулярном уровне в растворе, позволяет контролировать стехиометрию синтезируемых образцов, а также не требует высокой температуры для реализации процесса.

Синтез осуществляли по глицин-нитратной технологии, глицин выступает в роли топлива и лиганда в реакциях комплексообразования. Исходные реагенты $BaCO_3$, $CaCO_3$, MgO, ZnO, La_2O_3, In_2O_3 были растворены в избытке концентрированной азотной кислоте при нагревании. Далее, в полученных растворах нитратов растворяли при нагревании навески глицина $C_2H_5O_2N$. Полученные растворы выпаривали в круглодонной выпарительной чашке на плитке при 200^{o}C до тех пор, пока не происходило самовозгорание упаренных растворов. В процессе горения происходит формирование частиц сложного оксида. После перетирания полученных порошков они подвергались дополнительной термообработке.

Полученные образы были аттестованы рентгенографически, установлено, что однофазные продукты образуются при температуре 1200°C. Термогравиметрический анализ показал, что полученные соединения способны к обратимой интеркалации воды в области температур 250-300^{o}C, проведены расчеты степеней гидратации.

Методом ИК спектроскопии подтверждено наличие ОН-групп в структуре сложных оксидов. В дальнейшем планируется изучение электрических свойств полученных соединений.

ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ, МЕЖФАЗНЫЙ ОБМЕН И ДИФФУЗИЮ КИСЛОРОДА КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ LSM—YSZ

Фарленков А.С.[(1,2)], *Ананьев М.В.*[(1,2)]
[(1)] Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
[(2)] Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Одним из перспективных направлений развития энергетики и энергосбережения является создание твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Для успешной эксплуатации в промышленных масштабах необходима стабильность компонентов и параметров ТОТЭ на протяжении как минимум 20 — 40 тыс. часов в рабочих условиях. Проблемы деградации функциональных материалов ТОТЭ на сегодняшний день сдерживают широкое коммерческое внедрение этих устройств. Целью работы является моделирование процесса огрубления микроструктуры катодных материалов LSM—YSZ ($La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$—$Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{1.975}$), приводящего к изменению их свойств при длительном, по сравнению с проведенным экспериментом, времени выдержки. Объектом исследования выбраны симметричные ячейки LSM—YSZ | YSZ | LSM—YSZ производства Riso (Дания).

Ранее нами [1] были показаны количественные взаимосвязи параметров микроструктуры (доля пор, фаз в составе композитов, функции распределения размеров пор и частиц твердых фаз, протяженность межфазных и трехфазных границ, факторы извилистости) с физико-химическими свойствами (скорость межфазного обмена, коэффициент диффузии кислорода, поляризационное сопротивление) функциональных материалов ТОТЭ. Используя полученные зависимости, методом клеточного автомата проведено моделирование процесса огрубления микроструктуры катодных композиционных материалов LSM—YSZ. Предложена физическая модель, описывающая поведение во времени скорости межфазного обмена, коэффициента диффузии кислорода и поляризационного сопротивления за счет огрубления микроструктуры исследуемых симметричных ячеек. Данная модель основана на решении диффузионной задачи с набором физико-химических параметров, не

зависящих от микроструктуры исследуемого материала (коэффициент диффузии по поверхности, коэффициенты самодиффузии и взаимное диффузии катионов и др.), что позволяет оценить возможности ее применения для катодных материалов LSM—YSZ с другой изначальной микроструктурой.

1. Фарленков А.С., Ананьев М.В. Моделирование электрохимических свойств электродных материалов на основе 3D-реконструкции микроструктуры // Тез. докл. XXIII Рос. молодеж. науч. конф. «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2013. С. 311–312.

Работа выполнена при финансовой поддержке УрФУ в рамках реализации Программы развития УрФУ для победителей конкурса «Молодые ученые УрФУ».

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ЭКСТРАКЦИЯ КОБАЛЬТА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Чернышев А.А., Останин Н.И.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Электролитическая экстракция кобальта используется для получения высокочистого кобальта марки К0 и К1 по ГОСТ 123-73, который невозможно получить пирометаллургическим путем. Кобальт широко применяется в производстве различных марок стали. Его используют в производстве легированных, конструкционных, инструментальных, нержавеющих сталей, жаропрочных сплавов, сплавов с медью и другими металлами, при кобальтировании металлических предметов.

Соединения кобальта применяются в качестве катализаторов, осушителей, пигментов, кормовых добавок и при синтезе лекарств и витаминов [1]. В последнее время наблюдается быстрый рост потребления кобальта для изготовления перезаряжаемых литий-ионных батарей, которые используются в портативных персональных компьютерах и мобильных телефонах [2]. Из-за высокого спроса на кобальт его производство в мире ежегодно увеличивается на 6-8% [3].

Основное количество кобальта в мире добывают в странах центральной Африки из медно-кобальтовых руд Заира и Замбии. Россия не располагает богатыми кобальтовыми рудами, однако она входит в число ведущих производителей кобальта из-за переработки больших объемов сульфидных медно-никелевых руд. В соответствии с действующей тех-

нологией переработки этих руд кобальт извлекается попутно при рафинировании никеля на стадии очистки никелевых растворов от примесей.

Электролитическую экстракцию кобальта в основном проводят из двух типов электролитов сульфатного и хлоридного.

В настоящее время большинство производителей катодного кобальта переходят на технологию электроэкстракции кобальта из водных хлоридных растворов.

Катодный осадок кобальта, полученный из хлоридных электролитов, является более чистым по сравнению с осадком, полученным из сульфатных электролитов. Это можно связать с тем, что в хлоридных электролитах применяются более совершенные аноды ОРТА, ОКТА и ОКРТА. В сульфатных же электролитах используют свинцовые аноды, легированные различными металлами, например оловом, серебром. Легирование свинцовых анодов не исключает их разрушение, вследствие которого частицы свинца могут включаться в катодный осадок кобальта. Также немаловажным фактором перехода на хлоридные электролиты является меньший расход электроэнергии на тонну катодного кобальта, по сравнению с кобальтом, полученным из сульфатных электролитов.

В работе проводится исследование процесса электроэкстракции кобальта в лабораторных условиях с целью определения оптимального режима электролиза методом планированного эксперимента.

1. Резник И.Д., Соболь С.И., Худяков В.М. Кобальт. Т. 2. М. : Машиностроение, 1995. 470 с.

2. UM raises oxide output for Battery secrtor // Metal bull. 1997. № 8171. P. 10.

3. Мониторинг рынка цветных металлов // Цветные металлы. 2004. № 7. С. 4–9.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ В АРОМАТИЧЕСКИХ СОЛЬВЕНТАХ В НОРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ: ФОКУС НА СЕНСОРНЫЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

Членова А.А.[(1)], *Сафронов А.П.*[(1,2)], *Лепаловский В.Н.*[(1)], *Zalbidea Arechaga I.*[(1)], *Савин П.А.*[(1)], *Курляндская Г.В.*[(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)] University of the Basque Country UPV-EHU
48940, Leioa, Spain

Магнитное биодетектирование представляет собой быстро развивающееся направление на стыке наук. Для создания магнитных биодатчиков используются различные эффекты: гигантский магниторезистивный, Холла, индуктивный, магнитоимпедансный эффект (МИ) и др. Существует два режима работы биосенсоров: детектирование с использованием маркеров и безмаркерное детектирование. Во многих случаях в качестве магнитных биомаркеров применяются суперпарамагнитные сферы типа «полимер-магнитные наночастицы», создаваемые на основе наночастиц оксидов железа. Один из самых трудно контролируемых параметров – это суммарный магнитный момент отдельного маркера. Поскольку магнитные наночастицы (МНЧ) имеют четко выраженную тенденцию к агрегированию, ключевая задача в решении данной проблемы состоит в создании устойчивых технологий получения деагрегированых композитов «полимер-МНЧ». В работе [1] описано явление, которое может послужить основой создания новых технологий получения композитов деагрегированных МНЧ - модификация поверхности металлов в ароматических сольвентах, приводящая к осаждению нерегулярных полициклических структур углерода. Это явление потенциально интересно и с точки зрения функционализации рабочей поверхности сенсорных элементов.

В данной работе методом ионно-плазменного распыления на стеклянные подложки были получены пленки Fe и FeNi толщиной 100 и 300 нм и многослойные пленочные МИ структуры типа $[FeNi/Cu]_x/Cu/[FeNi/Cu]_y$ в виде прямоугольных элементов 100 мм × 0,5 мм. Образцы исследовались как в исходном состянии, так и после выдержки в толуоле (от 1 недели до 1 года) для получения представления о кинетике процесса. Структурные и магнитные характеристики были иследованы методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, включая метод энергодисперсионной рентгеновской спектро-

скопии, магнитометрии и МИ спектроскопии. Поверхностные петли гистерезиса получены с помощью магнето- оптического эффекта Керра, а особенности шероховатости поверхности с помощью профилометрии. Установлено, что нерегулярные полициклические структуры на поверхности Fe и FeNi могут быть изначально обнаружены через одну неделю пребывания в толуоле в нормальных условиях. При этом статические магнитные свойства почти не изменились при обработке продолжительностью 120 дней.

1. Beketov I.V., Safronov A.P., Bagazeev A.V. et al. In situ modification of Fe and Ni magnetic nanopowders produced by the electrical explosion of wire // J. All. Comp. 2014. V. 586. P. S483–S488.

Работа выполнена при финансовой поддержке CRDF и УрО РАН в рамках гранта RUE2-7103-EK-13. Некоторые измерения проведены в ЦКП УрФУ. Selected measurements were performed at UPV-EHU SGIker services.

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ NI-P ПОКРЫТИЙ И КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

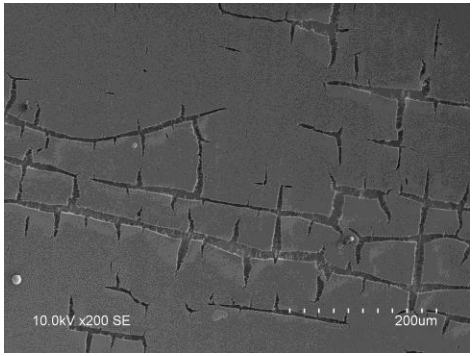
Ширяева И.А., Субакова И.Р., Петухов И.В.
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15

Покрытия Ni-P, полученные методом химического осаждения, имеют высокую коррозионную стойкость, твердость, износостойкость. При определенном составе и структуре покрытия характеризуются низким перенапряжением в реакции выделения водорода (РВВ). Для повышения электрохимической активности в РВВ Ni-P покрытия модифицируются дисперсными частицами TiO_2 и углеродными нанотрубками.

В работе исследована коррозионная стойкость Ni-P покрытий (содержание фосфора - 8,0% масс.) с добавками частиц TiO_2 (Degussa P25), многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и гидроксилированных многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ-ОН) в кислых и нейтральных сульфатных средах. Скорость коррозии оценивали гравиметрическим методом и методом поляризационного сопротивления.

Исходные Ni-P покрытия характеризуются низкой коррозионной стойкостью в 0,5 М растворе H_2SO_4, что обусловлено двухфазной структурой (смесь аморфной и кристаллической фаз) покрытий и высокими внутренними напряжениями, которые вызывают растрескивание

покрытий в ходе коррозионного процесса, что провоцирует дальнейшее ускоренное коррозионное разрушение покрытий (см. рисунок).



Микрофотография поверхности Ni-P покрытий после коррозионных испытаний в 0,5 М растворе H_2SO_4

Композиционные Ni-P-TiO_2, Ni-P-МУНТ и Ni-P-МУНТ-ОН покрытия имеют более высокую коррозионную стойкость в 0,5 М растворе H_2SO_4 по сравнению с Ni-P покрытиями. Скорость коррозии при этом снижается в 2-5 раз в зависимости от состава покрытий и продолжительности испытаний. Увеличение коррозионной стойкости вызвано тем, что добавки дисперсных частиц замедляют растрескивание покрытий при выдержке в коррозионной среде.

В 0,5 М растворе Na_2SO_4 коррозионный процесс протекает равномерно, растрескивания покрытий не происходит. Коррозионная стойкость Ni-P-МУНТ и Ni-P-МУНТ-ОН покрытий в 0,5 М растворе Na_2SO_4 близка к коррозионной стойкости исходных Ni-P покрытий.

МЕХАНИЗМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ ДО МЕТАЛЛОВ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ $CaCl_2$

Шуров Н.И., Зайков Ю.П., Суздальцев А.В.
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

В работе расширены представления о механизме восстановления оксидов до металлов и сплавов при электролизе расплавов на основе $CaCl_2$, активно осуществляемого в лабораторных электролизерах по-

следние 10-15 [1, 2]. Согласно этим работам, восстановление оксида металла (MeO_n) протекает по реакции:

$$MeO_n + 2ne = Me + 2nO^{2-} \quad (1)$$

при потенциале на 0.2-0.5 В меньше напряжения разложения $CaCl_2$ (3.28 В при 900 °С).

Согласно другой трактовке [3] сначала происходит разряд ионов Ca^{2+} на инертном катоде до кальция, который вторично восстанавливает оксид MeO_n до соответствующего металла по реакции:

$$MeO_n + nCa^0 \rightarrow Me + nCaO; \quad (2)$$

Учитывая хорошую растворимость кальция в $CaCl_2$ (3.16 при 900 °С [4]) по реакции $Ca + Ca^{2+} \leftrightarrow 2Ca^+$ [5] и возможное электрохимическое образование субинов Ca^+ в $CaCl_2$ на инертном катоде с деполяризацией в 0.1-0.6 В [6, 7] можно предположить, что оксид MeO_n может восстанавливаться до металла по реакции:

$$MeO_n + 2nCa^+ \rightarrow Me + 2nCa^{2+} + nO^{2-} \quad (3)$$

В пользу трактовки восстановления оксида MeO_n на катоде и в католите по реакции (3) можно привести следующие аргументы. Реальная площадь точек соприкосновения отдельных кристаллов оксида с поверхностью катода ничтожно мала, поскольку расплав $CaCl_2$ очень хорошо смачивает катодно поляризуемые металлы и кристаллы оксида. Отсюда следует, что:

- сила тока реакции (1) должна быть ничтожно мала;

- вследствие прохождения тока через пленку расплава на катоде обязан начаться процесс восстановления ионов Ca^{2+} до Ca^+ или Ca^0 на границе катод | пленка, а затем вторичного восстановления оксида на границе пленка | оксид металла по химическим реакциям (2) и/или (3):

Ионы Ca^+ способны восстанавливать любой оксид (точнее только катионы в его кристаллической решетке); в свою очередь для сохранения электронейтральности всего кристалла любой анион O^{2-} с его поверхности должен уйти в расплав, перенестись с потоками электролита к аноду и разрядиться на нем до CO, CO_2 или O_2.

Приведенные выше представления необходимы при разработке физико-химических основ технологии получения металлов и функциональных сплавов из соответствующих оксидов при электролизе расплавов на основе $CaCl_2$.

1. Chen G.Z., Fray D.J. // Nature. 2000. V. 407. P. 361–364.

2. Abdelkader A.M., Kilby K.T., Cox A. et al. // Chemical Reviews. 2013. V. 113. P. 2863–2886.

3. Suzuki R.O., Teranuma K., Ono K. // Met. & Mat. Trans. B. 2003. V. 34. P. 287–295.

4. Sharma R.A. // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. P. 3896–3900.

5. Dworkin A.S., Bronstein H.R., Bredig M.A. // Discuss. Farad. Soc. 1961. V. 32. P. 188–196.

6. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М. : Наука, 1976. С. 93–98.

7. Сычев А.Г., Никулин Н.А., Зайков Ю.П. и др. // Расплавы. 1992. № 6. С. 32–37.

Работа выполнена в рамках бюджетного финансирования.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДВУХСЛОЙНЫХ КАТОДОВ $La_{1.7}Ca_{0.3}NiO_{4+\delta}$ – $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ С ДОБАВКАМИ НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДА МЕДИ

Кольчугин А.А.[(1)], Богданович Н.М.[(2)], Пикалова Е.Ю.[(3)], Бронин Д.И.[(3)]

[(1)] Камчатский государственный университет
683032, г. Петропавловск-Камчатский, ул. Пограничная, д. 4

[(2)] Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

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

Настоящая работа выполнена в рамках концепции по разработке катодных материалов, устойчивых в CO_2 атмосфере. Для исследования в качестве функционального катодного слоя был выбран слоистый перовскит $La_{1.7}Ca_{0.3}NiO_{4+\delta}$, характеризующийся хорошей совместимостью по КЛТР с твердыми электролитами на основе CeO_2 и приемлемым уровнем ионной и электронной проводимости. В качестве коллекторного слоя использовали высокопроводящий $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_3$. Изучены особенности спекания и электрохимические характеристики двухслойных катодов в зависимости от количества наноразмерного CuO, введенного в электродные слои. Установлено, что спекающая добавка в количестве 1 - 3 мас. % позволяет существенно улучшить адгезию катода к электролиту и снизить температуру припекания электрода $T_{пр}$ на 200 - 400ºС. Существенное положительное влияние оксида меди проявилось также на величине удельного и слоевого сопротивления двухслойного электрода общей толщиной до 1 мм в контакте твердым электролитом $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$. Так, при температуре 700ºС удельное сопротивление электрода без меди ($T_{пр}$=1400ºС) и с 2% CuO ($T_{пр}$=1050ºС) составляет 0,1 и 0,008 Ом×см, соответственно. Поляризационные характеристики были исследованы методом импедансной спектроскопии на электрохимических ячейках с симметрично расположенными электродами. Максимум

электрохимической активности имеют катоды с 2 мас. % CuO при температуре припекания слоев 1000 ºС. Добавки меди снижают поляризационное сопротивление электродов при высоких температурах (750 - 900 ºС), вместе с тем при более низких температурах, где существенную роль играют обменные процессы на границе электрод – газовая фаза, поляризация увеличивается. Вместе с тем, ресурсные испытания в течение 300 часов продемонстрировали снижение поляризации образцов, содержащих медь и существенное ее увеличение, в 3-4 раза, для образцов без меди. Таким образом, введение незначительного количества активирующей добавки позволяет получить электроды с более высокими технологическими, электрическими характеристиками, устойчивыми во времени.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Свердловской области (проекты №№13-03-96098 р_урал_а, 14-03-00414_а).

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ ОБЪЕКТОВ НА ОСНОВЕ МОЛИБДЕНА (VI)

Котенёва Е.А., Астапова Д.В., Филиппова А.Д.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Актуальной проблемой современной химии твердого тела является формирование и обоснование фундаментальных представлений о межфазных процессах в твердофазных сложнооксидных материалах микро- и нанокомпозитной морфологии, поскольку надежно установлено, что величина и характер проводимости композитов формируются именно в интерфейсной зоне.

В данной работе предполагалось получить принципиальные фундаментальные сведения о транспортных свойствах компонентов системы $MeMoO_4|MoO_3$(Me-Ca,Ba).

На первом этапе была изучена величина и характер общей проводимости $MeMoO_4$и MoO_3(Me-Ca,Ba).

Общую проводимость определяли на RLC-метре P-5030 (f = 1kHz) и методом ипедансометрии. Зависимость σ(1/T) в интервале 450-780^{0}C состоит из 2-х участков с энергией активации Ea 0,9 эВ (T ≤ 545^{0}C) и 0,5 эВ (T ≥545^{0}C) для $CaMoO_4$, для $BaMoO_4$ Ea равна 0,62 эВ в исследуемом интервале температур, для MoO_3 Ea равна 0,92 эВ в интервале 440-600^{0}C.

Далее было изучено поведение $CaMoO_4$ и MoO_3, в широком диапазоне парциального давления кислорода.

Значения показателя 1/m для молибдата кальция лежат в интервале от -1/7 до -1/17, что указывает на смешанную, но преимущественно электронную проводимость в интервале температур 850-950^{0}C и для MoO_3 от -1/10 до -1/14 в интервале температур 500-600^{0}C.Увеличение парциального давления кислорода в исследуемых интервалах температур приводит к уменьшению электропроводности.

Природу ионных носителей, ответственных за перенос массы, определяли методом Тубандта при 720 и 765^{0}C с контролем изменения массы брикетов в 2-х и 3-х секционных ячейках. Через ячейки

$$(-)Pt|CaMoO_4|CaMoO_4|Pt(+) \quad (1)$$

пропускали заряд до 150 Кулон. Обнаружено, что масса (+) брикета уменьшается, а (-) брикета увеличивается, что указывает на положительный знак носителей заряда. Поскольку известно, что в $CaMoO_4$ D^*_{Mo} на 2 порядка выше D^*_{Ca}, то можно полагать, что наблюдаемый катионный перенос осуществляется Mo и O кооперативно, вероятно ионами молибденила [MoO_2^{2+}]. Вероятный механизм электродных реакций следующий:

$$(+)CaMoO_4 \rightarrow MoO_2^{2+} + CaO + 1/2O_2 + 2e \quad (2)$$

$$(-)MoO_2^{2+} + 1/2O_2 + 2e \rightarrow MoO_3 \quad (3)$$

Выделение MoO_3 на границе (-)Pt| $CaMoO_4$ по РФА не наблюдали, поскольку при Т эксперимента он полностью сублимировал. Фазовый состав прианодной области не менялся, поскольку CaO реагировал с Pt-электродом. Рассчитанные по закону Фарадея числа переноса иона MoO_2^{2+}, лежат в интервале от 0,1 до 0,2.

Авторы признательны А.Я.Нейману за постановку задачи работы и помощь в обсуждении её результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 11-03-01209-а. и при финансовой поддержке молодых ученых УрФУ в рамках реализации программы развития УрФУ.

ТРАНСПОРТНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ГРАНИЦЕ MoO_3 | $SrMoO_4$

Астапова Д.В., Котенева Е.А., Пестерева Н.Н.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В работе исследуется поликристаллический образец молибдата стронция, изоструктурный $CaWO_4$.

В 70-е годы проводились достаточно интенсивные исследования транспортных свойств и реакционной диффузии при синтезе $MeMoO_4$ (где Me=Ca, Sr, Ba) в связи с их перспективами для изготовления лазерных кристаллов с низким порогом накачки. Было показано, что $MeMoO_4$ обладают существенным вкладом ионного переноса, величина которого, как и значение общей проводимости, чрезвычайно чувствительны к керамической структуре данных объектов. Дальнейшие исследования природы ионных носителей не проводились. В последующие годы гораздо больше внимания было уделено изучению транспортных свойств базового структурного объекта – $CaWO_4$. Наиболее примечательным результатом оказалось обнаружение бианионного характера ионной проводимости в $CaWO_4$.

Базируясь на сказанном перед настоящей работой была поставлена следующая задача – используя доступные методы изучить величину и характер общей и ионной проводимости в $MeMoO_4$ и провести сопоставление обнаруженных закономерностей с характеристиками электро- и массопереноса в $CaWO_4$.

На рис. 1 представлены зависимости электропроводности молибдата стронция от парциального давления кислорода при различных температурах. Полученные зависимости наглядно демонстрирует, что $SrMoO_4$ является смешанным ионно-электронным проводником (*p-типа*) в широком интервале парциальных давлений кислорода.

Результаты зависимости проводмиости $SrMoO_4$ от температуры показаны на рис. 2. Следует отметить, что в ходе повторных высокотемпературных измерений было обнаружено, что проводимость керамики $CaMoO_4$ и $SrMoO_4$ значительно уменьшается. Поскольку ранее было известно, что керамика $MeMoO_4$ является микрогетерогенной, поверхность зерен спонтанно обогащается по содержанию MoO_3 (методом РФА не фиксируется, т.к. изменение состава невелико). Этот феномен был интерпретирован как образование поверхностной неавтономной фазы MeMo-s.

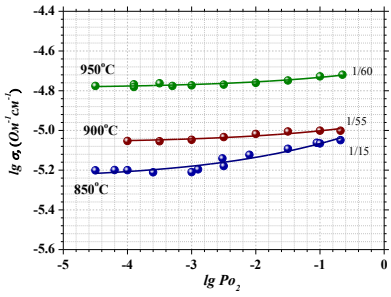


Рис. 1. Изотермические зависимости электропроводности

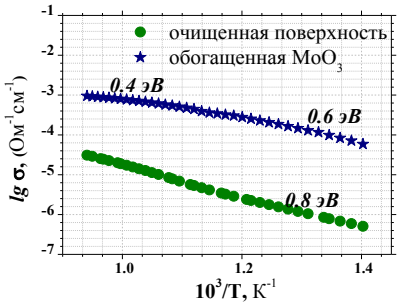


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости для $SrMoO_4$

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 11-03-01209-а и при финансовой поддержке УрФУ в рамках реализации Программы развития УрФУ для победителей конкурса «Молодые ученые УрФУ».

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ВОЛЬФРАМАТОВ $Ln_2(WO_4)_3$ (Ln = La, Sm) СО СТРУКТУРОЙ «ДЕФЕКТНОГО» ШЕЕЛИТА

Вяткин И.А., Пестерева Н.Н., Лопатин Д.А.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Поскольку структуры $Ln_2(WO_4)_3$ являются родственными структуре $Sc_2(WO_4)_3$, а, данные о транспортных свойствах и влиянии структуры на характер проводимости в $Ln_2(WO_4)_3$ практически отсутствуют в литературе, целью данной работы стало изучение характера проводимости и определения природы носителей заряда в образцах $Ln_2(WO_4)_3$.

Вольфраматы $Ln_2(WO_4)_3$ (Me = La, Sm) были получены по стандартной керамической технологии из оксидов металлов Me_2O_3 (Me = La, Sm) и оксида вольфрама WO_3. Однофазность полученных образцов контролировалась методом РФА.

На первом этапе были изучены температурные зависимости проводимости и рассчитаны эффективные энергии активации.

Для уточнения природы носителей заряда проведены эксперименты по измерению чисел переноса методом ЭДС. Числа переноса изу-

чены в интервале температур 650 - 1050 ^{0}C. В данном интервале температур наблюдается незначительное увеличение числа переноса с понижением температуры.

Методом Тубандта изучена природа ионных носителей в вольфраматах $Ln_2(WO_4)_3$, являющихся твердыми электролитами. Опыты проведены в ячейках

(-)Pt|$Ln_2(WO_4)_3$|$Ln_2(WO_4)_3$|Pt(+) в атмосфере воздуха при температуре 950^{o}C. Согласно литературным данным, основным носителем заряда, вносящим вклад в изменение массы, является ион $\{WO_4\}^{2-}$ а указаний на участие Me^{3+} на участие в $\sigma_{ион}$ не получено. Используя закон Фарадея и учитывая, что величина $\Delta m(-)$ равна массе WO_3, перенесенного током из (-) в (+) секцию, рассчитали число переноса ионов $\{WO_4\}^{2-}$, которые лежат в пределах $two_4^{2-} = 0{,}005\ldots0.02$.

Исходя из полученных данных о величине чисел переноса, можно предположить, что вольфраматы La и Sm являются O^{2-} – проводниками и в них фактически не наблюдается вклада $\{WO_4\}^{2-}$ в перенос, в отличие от вольфраматов семейства $Sc_2(WO_4)_3$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 11-03-01209-а и при финансовой поддержке УрФУ в рамках реализации Программы развития УрФУ для победителей конкурса «Молодые ученые УрФУ».

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ФАЗ НА ОСНОВЕ $CaWO_4$-V_2O_5

Заложук К.А., Пестерева Н.Н., Корона Д.В.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В работах ученых УрГУ, было обнаружено, что добавка 1% полупроводника n-типа WO_3 к диэлектрику $CaWO_4$, имеющего низкую проводимость, приводит к образованию композита Максвелловского типа и 2-х порядковому росту проводимости, которая в широком интервале концентрации WO3 становится ионной. Поскольку оба компонента композита сами по себе не являются твердыми электролитами (ТЭ), то эти композиты были отнесены к новому классу - «метакомпозитных» ТЭ. На сегодняшний день поиск метакомпозитного эффекта провели в следующей системе $CaWO_4$-V_2O_5. Композитная система $CaWO_4$-xV_2O_5 наиболее ярко проявляет мета-эффект проводимости. В интервале $0 < x < 40$ проводимость возрастает почти на 6 порядков, и в интервале $0 < x < 25$ является чисто ионной. Как показали данные РФА при комнатной темпе-

ратуре, все композиты данной системы были 2-х фазными и состояли только из $CaWO_4$ и V_2O_5. Отметим, что все синтезированные образцы – порошковые и спеченные имели оранжевую окраску, близкую к окраске V_2O_5. Уже этот факт дает основания полагать о том, что V_2O_5 легко распространяется по внутренней поверхности $CaWO_4$, образуя непрерывную перколяционную плёнку. Концентрационная зависимость общей проводимости композитов $CaWO_4$+xV_2O_5 (рис. 1) во многом уникальна: (i) это первая система, где скачок проводимости достигает 6 порядков величины; (ii) в интервале $0 < x < 25$ является чисто ионной; ионный характер проводимости надёжно подтверждён измерениями $\sigma(aO_2)$ – в указанном интервале общая проводимость не зависит от aO_2, что является одним из наиболее надёжных указаний на характер проводимости (рис. 2).

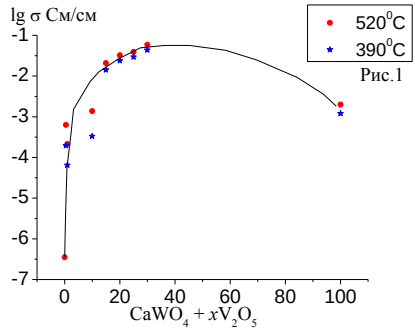


Рис. 1. Концентрационная зависимость общей проводимости композитов $CaWO_4$+xV_2O_5

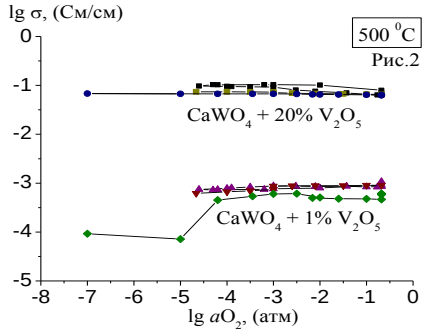


Рис. 2. Зависимость общей проводимости композитов $CaWO_4$+xV_2O_5 от парциального давления кислорода

Механизм генерации концентрационной зависимости составов данной системы видимо следующий: V_2O_5, имея низкую поверхностную энергию, и высокую поверхностную подвижность, распространяется по внутренней поверхности зёрен $CaWO_4$, образуя перколяционную связную матрицу CW:V-s, обладающую ТЭ свойствами. С увеличением концентрации V_2O_5, последний быстро распространяется по поверхности описанной CW:V-s, формируя вторую матрицу состоящую из V_2O_5. Поскольку последний является высокопроводящим проводником n-типа, то это приводит к превалированию проводимости обусловленной V_2O_5. В настоящее время продолжаются исследования в данной системе $MeWO_4$-xV_2O_5 (Me – Sr, Ba).

Работа выполнена при финансовой поддержке УрФУ в рамках реализации Программы развития УрФУ для победителей конкурса «Молодые ученые УрФУ», и гранта РФФИ_урал_а № 13-03-96-114.

СИНТЕЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА КАРБИДА ВАНАДИЯ

Красовская А.Е.[(1)]*, Николаенко И.В.*[(2)]
[(1)] Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
[(2)] Институт химии твердого тела УрО РАН
620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

Основным потребителем ванадия, до 95 % всего производимого металла, является черная металлургия. Ванадий используют при изготовлении быстрорежущей стали, ее заменителей, малолегированных инструментальных и некоторых конструкционных сталей. При введении 0,15-0,25 % ванадия резко повышаются прочность, вязкость и износоустойчивость стали. Карбиды ванадия, распределяясь в виде дисперсных включений, препятствуют росту зерна при нагреве стали или сплава. Широко используется ванадий в производстве титановых сплавов, где его содержание может достигать до 13 %, а также в авиационной, ракетной и других областях техники.

В данном докладе предлагается простой и надежный способ получения ультрадисперсного порошка карбида ванадия, включающий классическое жидкофазное осаждение на углеродном носителе и низкотемпературный микроволновый синтез.

Прекурсоры для синтеза карбида ванадия получали путем осаждения водных растворов ванадата аммония концентрацией 10 г/л (в пересчете на V_2O_5) неорганическими кислотами (HNO_3, HCl и H_2SO_4) до

pH от 0 до 4. Углерод вводили в исходные щелочные растворы ванадия до осаждения в расчете на оксид ванадия по соотношению $V_2O_5 \div C = 1 \div 7$. В качестве углеродной составляющей использовали ацетиленовую сажу с удельной площадью поверхности – 18,1 $м^2/г$. Процесс осаждения проводили при постоянном перемешивании. Установлено, что ванадий полностью выпадает в осадок при pH 2,5 для кислот HNO_3 и HCl и при pH 3,0 для H_2SO_4 в виде гидратированной пятиокиси ванадия, формируемой в орторомбической модификации. Получаемые прекурсоры представляли собой тесную механическую смесь частиц сорбента шарообразной формы, оплетенных нитеобразными частицами оксигидратов ванадия, величина которых находилась в диапазоне от 50 до 200 нм. Удельная площадь поверхности прекурсоров и микропористость менялись от 10 до 30 $м^2/г$ и от 0,5 до 3,5 $м^2/г$ соответственно, в зависимости от pH раствора.

Синтез карбида ванадия проводили в микроволновой муфельной печи фирмы “Урал-Гефест” мощностью 700 Вт и частотой 2,45÷3,00 ГГц в диапазоне температур 100-1200°C и выдержке 30 минут в токе аргона со скоростью 5-8 л/час. В процессе термообработки были зафиксированы все промежуточные соединения ванадия. На начальной стадии при температурах 100-250°C протекает процесс дегидратации, который сопровождается разрушением нитеобразных частиц гидратированной пятиокиси ванадия с формированием кристаллитов оксида ванадия V_2O_5 (*Pmn*21, a=11,5440(20), b=4,3830(10), c=3,5710(10) Å). Далее наблюдали процесс восстановления и карбидизации, который завершился при температуре 1200°C формированием карбида ванадия V_8C_7 кубической модификации (*P*4332, a=8,3323(6) Å). Удельная поверхность ультрадисперсного порошка карбида ванадия варьировалась в диапазоне 5-15 $м^2/г$ в зависимости от условий синтеза и качества прекурсора. Микропористости в конечном продукте не обнаружено.

Показана возможность синтеза нано- и ультрадисперсных материалов при достаточно простом аппаратурном оформлении эксперимента с низким потреблением энергии, коротким временем синтеза при низких температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке НШ-5669.2012.3.

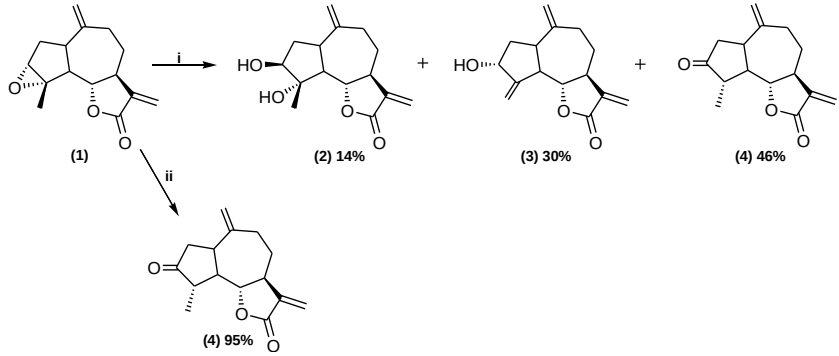
СЕКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

РЕАКЦИЯ (-)-ЭСТАФИАТИНА С КИСЛОТНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

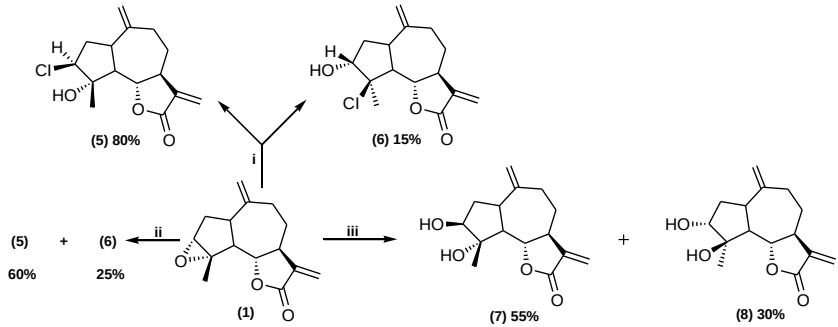
Абеуова С.Б., Омарова А.Т., Искандеров А.Н.,
Ибраева А.К., Мерхатулы Н.
Карагандинский государственный университет
100028, г. Караганда, ул. Университетская, д. 28

Исследованы реакции сесквитерпенового γ-лактона гваяновой структуры (-)-эстафиатина (1) с различными кислотными реагентами.

(-)-Эстафиатин выделен нами из тысячелистника благородного (Achillea nobilis L.).



i) $BF_3 \cdot Et_2O$, Et_2O, комн. темп. ii) $BF_3 \cdot Et_2O$, CH_2Cl_2, комн.темп.



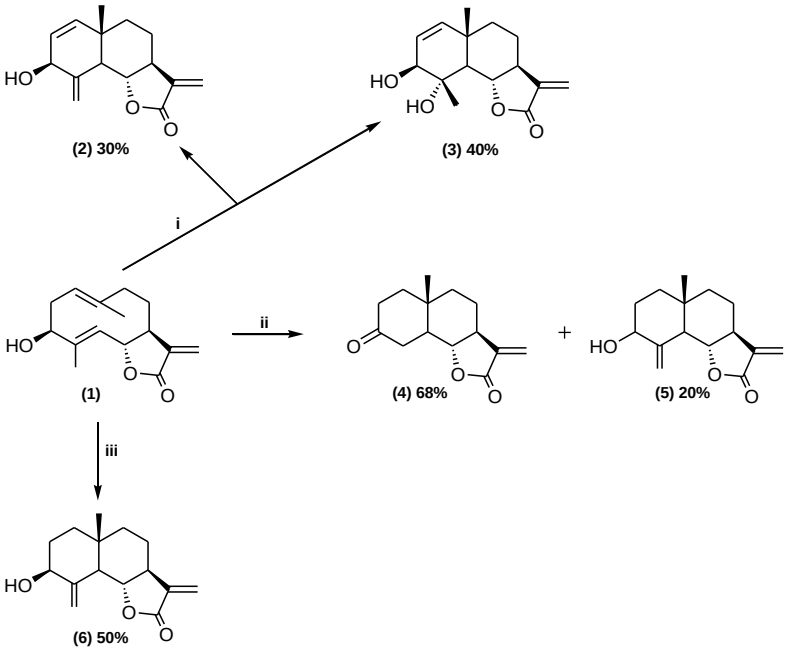
i) HCl г., MeOH, комн.темп. ii) 10% HCl, MeOH, комн.темп.
iii) 5% H_2SO_4, CH_2Cl_2, комн.темп.

Строения синтезированных соединений были изучены с использованием методов ИК-, ПМР- и масс-спектрометрии.

СТЕРЕОКОНТРОЛИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ ТРАНС-ЭВДЕСМАНОЛИДОВ НА ОСНОВЕ (+)-ХАНФИЛЛИНА

Абеуова С.Б., Омарова А.Т., Искандеров А.Н.,
Бакытжан Г., Мерхатулы Н.
Карагандинский государственный университет
100028, г. Караганда, ул. Университетская, д. 28

Изучены реакции стереоспецифичной электрофильной карбоциклизации (+)-ханфиллина (1) и синтезированы различные транс-эвдесмановые сесквитерпеновые γ-лактоны. E,E – гермакранолид (+)-ханфиллин выделен нами из тысячелистника благородного (Achillea nobilis L.).



i) NBS, 5% ацетон, нагрев. ii) HCO_2H, комн.темп.
iii) 5% H_2SO_4, MeOH, комн.темп.

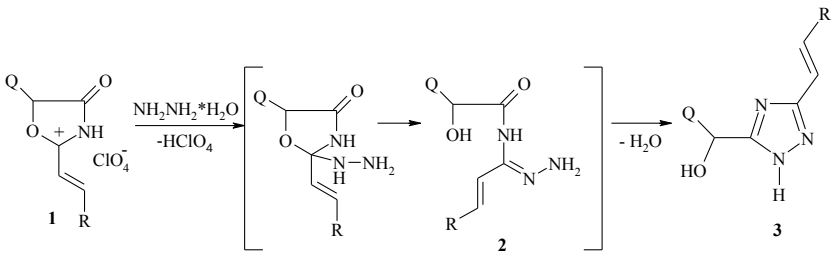
Строение синтезированных эвдесманолидов (2-6) изучено методами ИК-, ПМР- и масс-спектрометрии.

СИНТЕЗ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ 1,2,4-ТРИАЗОЛОВ НА ОСНОВЕ 2-(2-АРИЛВИНИЛ)ЗАМЕЩЕННЫХ СОЛЕЙ 4(5*H*)-ОКСАЗОЛОНИЯ

Аверясова М.П.[(1)], *Лукина Д.Ю.*[(1)], *Косулина Т.П.*[(2)]
[(1)] Кубанский государственный университет
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149
[(2)] Кубанский государственный технологический университет
350072, г. Краснодар, ул. Московская, д. 2

Соли 4(5*H*)-оксазолония, как представители гетероциклических катионов обладают высокой и разнообразной реакционной способностью [1]. Для изучение новых реакций нами получены исходные перхлораты 2-(2-арилвинил)замещенные 4(5*H*)-оксазолония **1** последовательным превращением пантолактона [2]. Предложен оригинальный подход использования в тонком органическом синтезе ранее известных и вновь полученных доступных солей 4(5*H*)-оксазолония **1** в реакции с гидразинами. За счет атаки нуклеофильного реагента аминогруппы гидразина по мезоуглеродному атому фрагмента O-C$^+$-N происходит присоединение молекулы гидразина. Предполагаемое раскрытие гетероцикла **2** (механизм рециклизации по ANRORC) приводит к последующей дегидратации и циклизации с образованием ранее не описанных триазолов **3** (схема). Реакции 2-виниларилзамещенных перхлоратов 1 с гидразин-гидратом осуществлены в уксусной кислоте при температуре 80-100 ºС с получением целевых веществ **3** с высоким выходом 60-80 %.

Схема



R = C_6H_5, *n*-C_6H_4Br, *n*-$C_6H_4N(CH_3)_2$; Q = $C(CH_3)_2CH_2OCOCH_3$;

Образование триазольного цикла подтверждено данными ЯМР ^{1}H, ИК спектроскопии и масс-спектрометрии. В ИК спектрах отсут-

ствуют полосы поглощения карбонильной группы цикла соли 4(5H)-оксазолония. В области 1660 - 1680 $см^{-1}$ находится сигнал только $\nu_{C=O}$ сложноэфирной группы. Также присутствует полоса поглощения двойной связи сопряженной с ароматическим кольцом в области 1608-1625 $см^{-1}$. Полоса в интервале 1524 - 1586 $см^{-1}$ относится к колебаниям азольного кольца C=N. Полосы поглощения валентных колебаний групп OH и NH дают уширенный пик вследствие образования водородной связи между собой. В спектре ЯМР ^1H имеется сигнал протона NH группы области 8.6 м.д. Олефиновые протоны, как и в солях, резонируют в виде AB-квадруплета в области 6.5-7.1 и 7.7-7.8 м.д. с вицинальной КССВ $^3J_{AB}$ ~ 16 Гц, что свидетельствует о их *транс*-конфигурации. В масс-спектрах соединений **3** молекулярный ион отсутствует, но есть пик [M-18] с интенсивностью 48%, то есть происходит перегруппировка с элиминированием молекулы воды, что является общим для всей серии исследованных соединений.

1. Рябухин Ю.В., Косулина Т.П., Фалеева Л.Н. и др. // Химия гетероцикл. соединений. 1991. № 6. С. 723–740.

2. Косулина Т.П., Быченко Н.В., Моренец И.П. и др. // Химия гетероцикл. соединений. 1998. № 7. С. 986–998.

СИНТЕЗ И ОСТРАЯ ТОКСИЧНОСТЬ 4-(4-АЗА-1-ГИДРОКСИМЕТИЛ-10-ОКСА-3,5-ДИОКСОТРИЦИКЛО[5,2,$1^{1,7}$,$0^{2,6}$]ДЕЦ-8-ЕНИЛ-4)БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

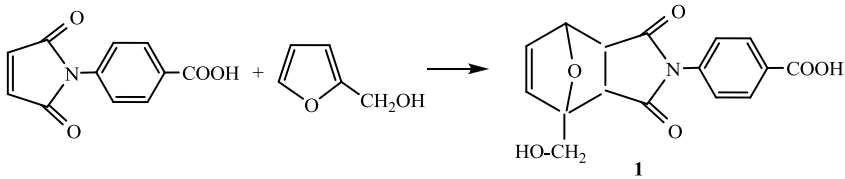
Авруйская А.А.[(1)], Козлов В.А.[(1)], Митрасов Ю.Н.[(1)], Полякова О.Б.[(1)], Кочнева А.Н.[(1)], Кондратьева О.В.[(2)], Груздев С.Е.[(3)], Илларионова К.В.[(3)]

[(1)] Чувашский государственный педагогический университет
428000, г. Чебоксары, ул. К. Маркса, д. 38

[(2)] Чувашская государственная сельскохозяйственная академия
428003, г. Чебоксары, ул. К. Маркса, д. 29

[(3)] Чувашский государственный университет
428015, г. Чебоксары, Московский пр., д. 15

Нами осуществлен синтез 4-(4-аза-1-гидроксиметил-10-окса-3,5-диоксотрицикло[5,2,$1^{1,7}$,$0^{2,6}$]дец-8-енил-4-)бензойной кислоты (**1**) и изучены его свойства.



1

В частности, установлено, что она обладает вызванной флуоресцирующей активностью и является перспективным флуорофором. В связи с этим необходимо было исследовать ее острую токсичность.

Острая токсичность кислоты (**1**) исследована по Le Blanc на крысах-самцах массой 120±1,5 г, содержащихся на стандартном рационе вивария. Взвесь препарата создавали путем растирания в рафинированном подсолнечном масле до однородной массы. Препарат вводили перорально (одна группа крыс) и внутрибрюшинно (вторая группа крыс). Симптоматика острого отравления фиксировалась в течение четырех часов после затравки. Наблюдение за состоянием подопытных крыс после затравки продолжали в течение 14 дней.

При пероральном введении растворенной в масле кислоты (**1**) в дозе 2 г/кг массы с 5-ой минуты от начала эксперимента наблюдался мелкоразмашистый тремор головы, после чего по истечении 2-3 часов состояние крыс возвращалось к интактному уровню.

При внутрибрюшинном введении растворенной в масле кислоты (**1**) в дозировке 1,0 г/кг у крыс с 28-й минуты после начала эксперимента наблюдалась двигательная депрессия, насильственный поворот головы вправо, положение, в основном, на левом боку, а при движении – волочение задних конечностей; на 53-й минуте – потемнение глаз; а на 73-й минуте – боковое положение. При дальнейшем наблюдении крысы проявляли слабую двигательную активность. На этом постоянное наблюдение было закончено, и крысу оставили на обсервацию продолжительностью 14 суток, в течение которых крыса выжила. Введение больших доз кислоты (**1**) в связи с ее низкой растворимостью в подсолнечном масле не представляется возможным. Таким образом, кислота (**1**) принадлежат к III классу токсичности (умеренно опасные).

Выжившая крыса была подвергнута эвтаназии с целью изъятия органов. Криостатные срезы головного мозга, печени, миокарда, тимуса и почек были обследованы с помощью ультрафиолетовой микроскопии с целью выявления отложения исследуемого препарата в тканях органов. Установлено, что кислота (**1**) откладывался в печени, почках, тимусе и сердце, но не в головном мозге.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.

СИНТЕЗ И ОСТРАЯ ТОКСИЧНОСТЬ ЭТИЛ-3-(4-АЗА-1-ГИДРОКСИМЕТИЛ-10-ОКСА-3,5-ДИОКСОТРИЦИКЛО[5,2,1^{1,7},0^{2,6}]ДЕЦ-8-ЕНИЛ-4-)БЕНЗОАТА

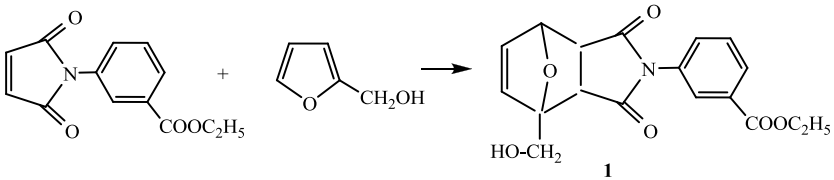
Авруйская А.А.[(1)], Козлов В.А.[(1)], Митрасов Ю.Н.[(1)], Полякова О.Б.[(1)], Кочнева А.Н.[(1)], Кондратьева О.В.[(2)], Груздев С.Е.[(3)], Илларионова К.В.[(3)]

[(1)] Чувашский государственный педагогический университет
428000, г. Чебоксары, ул. К. Маркса, д. 38

[(2)] Чувашская государственная сельскохозяйственная академия
428003, г. Чебоксары, ул. К. Маркса, д. 29

[(3)] Чувашский государственный университет
428015, г. Чебоксары, Московский пр., д. 15

Нами осуществлен синтез этил-3-(4-аза-1-гидроксиметил-10-окса-3,5-диоксотрицикло[5,2,1^{1,7},0^{2,6}]дец-8-енил-4-)бензоата (**1**) и изучены его свойства.



1

В частности, установлено, что он обладает вызванной флуоресцирующей способностью и является перспективным флуорофором. В связи с этим необходимо было исследовать его острую токсичность.

Острая токсичность исследована по Le Blanc на крысах-самцах, массой 120±1,5 г, содержащихся на стандартном рационе вивария. Взвесь бензоата (**1**) создавали путем растирания в рафинированном подсолнечном масле до однородной массы. Препарат вводили перорально (одна группа крыс) и внутрибрюшинно (вторая группа крыс). Симптоматика острого отравления фиксировалась в течение четырех часов после затравки. Наблюдение за состоянием подопытных крыс после затравки продолжали в течение 14 дней.

При пероральном введении крысам растворенного в масле бензоата (**1**) в дозировке 1,5 г/кг наблюдался мелкоразмашистый тремор головы. Крысы выжили в течение всего периода наблюдения. При внутрибрюшинном введении препарата в дозировке 1,5 г/кг через 10 мин от начала эксперимента наблюдается боковое положение, дыхание учащенное, через 12 мин – судороги с преобладанием тонуса сгибателей в течение 2-5 мин, сменяющиеся краткосрочными периодами релаксации

продолжительность 5-10 мин. Судорожный период продолжался в течение 1,5 часов эксперимента. Летальный исход наступил ориентировочно через 8 часов.

Внутрибрюшинное введение препарата в дозировке 1,0 г/кг сопровождалось развитием бокового положения через 30 мин после начала эксперимента, учащенным дыханием, мелкоразмашистым тремором головы. Через полтора часа наблюдения началась редукция симптомов острого отравления. К концу четвертого часа наблюдения наблюдалась некоторая депрессия двигательной активности. В течение 14-дневного периода наблюдения крыса выжила. Введение больших доз бензоата (**1**) в связи с низкой его растворимостью в подсолнечном масле не представляется возможным.

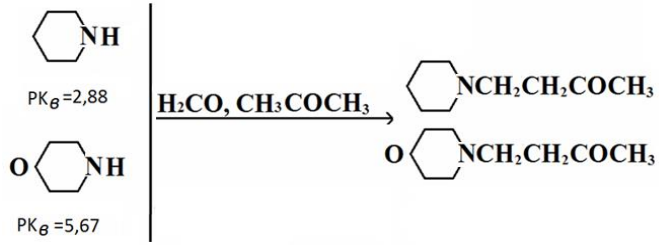
Таким образом, LD_{50} бензоата (**1**) находится в пределах 1,25 г/кг массы и он принадлежит к III классу токсичности (умеренно опасные).

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.

СИНТЕЗ N-ПРОИЗВОДНЫХ ПИПЕРИДИНА И МОРФОЛИНА ПО РЕАКЦИИ МАННИХА

Алекберова И.А.
Тверской государственный университет
170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33

Реакция Манниха имеет большое значение при синтезе ряда алкалоидов, β- ненасыщенных кетонов и β-дикарбонильных соединений. В настоящей работе реакция Манниха была использована нами для синтеза N- производных пиперидина и морфолина, содержащих в радикале карбонильную группу. Четвертичные соли таких производных, содержащих длинноцепочечные радикалы могут представлять интерес как катионные поверхностно-активные вещества, бактерицидные препараты а также ингибиторы коррозии металлов. Пиперидин и морфолин выбраны нами в качестве аминной компоненты для реакции Манниха в связи с тем, что как известно из литературы, их производные проявляют высокую физиологическую активность и используются в качестве анальгетиков, анестетиков, кроме того, они также входят в состав различных алкалоидов, таких как анабазин, морфин, бобелин, трофин и др. В качестве С-Н кислотной компоненты применяли ацетон.



Реакцию Манниха проводили нагреванием смеси ацетона, формалина(35%) и хлоргидрата амина в течение 12 часов. Температура реакции не превышала 50-60°С из-за летучести формальдегида. На первой стадии реакции образуется хлоргидрат N-производного амина. Выход продукта 70-80%, после перекристаллизации из ацетона хлоргидраты представляли собой белые кристаллические вещества с четкой температурой плавления, хорошо растворимые в воде. Состав подтвержден совпадением температуры плавления с литературными данными.

Для получения свободного основания (2стадия) хлоргидраты обрабатывали концентрированным раствором KOH при температуре 5°С, выделившееся масло отделяли, сушили и перегоняли в вакууме. Полученные соединения 1-пиперидинобутанон-3 ($T_{кип}$ 101°/11) и 1-морфолинобутанон-3 (116°/20) представляли собой бесцветные жидкости; температура кипения совпадает с литературными данными.

ЧЕТВЕРТИЧНЫЕ СОЛИ ДЛИННОЦЕПОЧЕЧНЫХ АЗОМЕТИНОВ

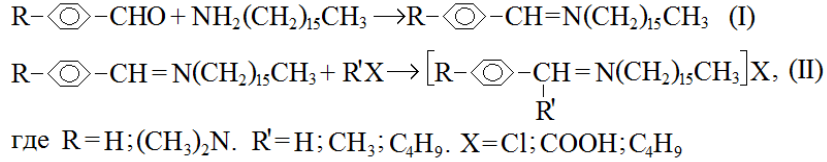
Андрианова Е.В.
Тверской государственный университет
170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33

Азометины (основания Шиффа) – соединения, содержащие группу RC=N широко используются в органическом синтезе, как промежуточные соединения при получении аминов, а также в составе различных каталитических систем. Многие синтезированные азометины известны как биологически активные вещества, поскольку они родственные природным азометинкарбоновым соединениям, которые являются промежуточными соединениями ряда процессов белкового обмена. Длинноцепочечные функционально замещенные ароматические азометины, полученные на основе цетиламина и производных октадециламина, являются перспективными объектами для получения на их основе термо-

вакуумно – напыленных нанопленок и пленок Ленгмюра – Блоджетт, необходимых для производства наноматериалов.

В данной работе приведены данные по синтезу соединений, содержащих азометиновую связь, $>C=N-$ в гидрофобном радикале либо в гидрофильном центре длинноцепочечных солей аммония и иммония, принадлежащих к классу поверхностно-активных веществ. Также соединения могут представлять интерес как вещества, обладающие биологической и поверхностной активностью. Введение длинноцепочечных липофильных фрагментов в биологически активные молекулы позволит увеличить их способность проникать через биологические мембраны и усилить их активность.

Синтез длинноцепочечных азометинов проводили на основе бензальдегида, диметиламинобензальдегида и цетиламина. Конденсацию проводили в среде абсолютного метанола при температуре кипения растворителя (схема I). На основе полученных азометинов синтезированы их соли с протонными кислотами и четвертичные соли алкилированием бутилбромидом (схема II).



где $R = H; (CH_3)_2N$. $R' = H; CH_3; C_4H_9$. $X = Cl; COOH; C_4H_9$

Полученные соединения охарактеризованы данными элементного анализа, ИК- и ПМР-спектроскопии. Четвертичные соли на основе диметиламинобензальдегида принадлежат к классу катионных поверхностно-активных веществ и снижают поверхностное натяжение воды до 35 мН/м.

МУЛЬТИКОМПОНЕНТНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ МАЛОНОДИНИТРИЛА С АЛЬДЕГИДАМИ И S-НУКЛЕОФИЛАМИ

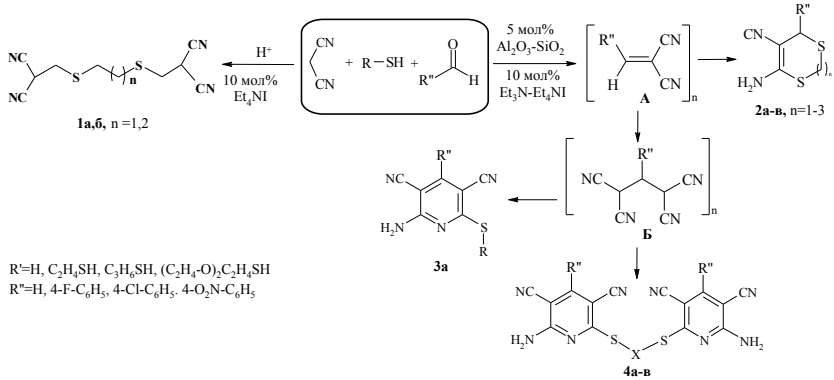
Ахмадиев Н.С., Ахметова В.Р., Ибрагимов А.Г.
Институт нефтехимии и катализа РАН
450075, г. Уфа, пр. Октября, д. 141

Удобным субстратом для мультикомпонентных реакций (МКР) является малонодинитрил, который содержит нитрильные группы, а так же активное метиленовое положение как СН-кислота. Известны примеры хемоселективной каталитической гетероциклизации малонодинитрила с ароматическими альдегидами и N- или S-нуклеофилами в присут-

ствии оснований с образованием дицианопиридинов, которые обладают различными видами биологической активности (гипотензивной, антиангинальной, нормотимической и др.) [1].

В настоящей работе изучены МКР малонодинитрила с альдегидами и S-нуклеофилами с участием новых каталитических систем (Et_3N, Et_4NI, Py, Al_2O_3-SiO_2, кислот Льюиса). В качестве S-нуклеофилов использовали H_2S; $HS(CH_2)_nSH$, где n = 2,3; $HS(C_2H_4\text{-}O)_2C_2H_4SH$.

Установлено, что в случае формальдегида в МКР, необходимо предварительное смешивание субстрата с каталитическим количеством соляной кислоты с последующим действием смеси «CH_2O-дитиол» в присутствии Et_4NI. В результате получены линейные бис-аддукты **1а,б** с выходами более 50%.



Целенаправленный синтез серосодержащих гетероциклов на основе МКР малонодинитрила удалось осуществить с участием ароматических альдегидов через синтез продукта Кнёвенагеля **А** *in situ* с последующим взаимодействием с S-нуклеофилами (1:1) в присутствии тандемного катализатора Et_3N-Et_4NI или Al_2O_3-SiO_2. Данным способом селективно получены дитиациклоалкены 2**а-в** (выход более 70%). Реакция через аддукт Кнёвенагеля-Михаэля **Б** при соотношении исходных реагентов малонодинитрил **:** альдегид (2:1 или 4:2) проходит с образованием полифункционализированных пиридинов **3** и **4а-в** с выходом более 60%**.** Следует отметить, что использование более сильных оснований или кислот Льюиса в качестве катализаторов способствует образованию полимерных продуктов.

Таким образом, нами найден новый подход к селективному синтезу циано- и аминозамещенных дитиагетероциклов и пиридинов на базе МКР малонодинитрила, α,ω-дитиолов и ароматических альдегидов в присутствии Et_3N-Et_4NI и Al_2O_3-SiO_2.

1. Guo K., Thompson M.J., Reddy T.R.K. et al. // Tetrahedron. 2007. V. 63. P. 5300–5311.

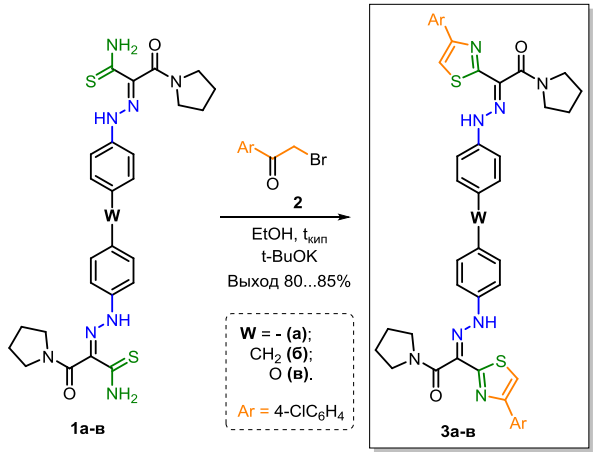
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-03-12027 ofi_m, 14-03-31383 mol_a).

РЕАКЦИИ БИС(ГИДРАЗОНОТИОАМИДОВ) С БРОМАЦЕТОФЕНОНАМИ

Барыкин Н.В., Береговская Ю.А., Бельская Н.П.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Тиазольный цикл входит в состав множества природных и синтетических биологически активных соединений, которые находят широкое применение в фармацевтике, медицинской химии, сельском хозяйстве [1].

Известно, что удобным методом построения этого гетероцикла является реакция тиоамидов с галогенокарбонильными соединениями [2]. Целью нашей работы является исследование реакции бис(гидразонотиоамидов) с бромацетофенонами в различных условиях и изучение свойств полученных гетероциклических соединений. Исходные бис(гидразонотиоамиды) **1а-в** были получены по ранее описанной методике [3]. Реакция гидразонов **1а-в** с бромацетофеноном **2** в присутствии снования привела к получению бис(тиазолов) **3а-в** с хорошим выходом.



Строение бис(гидразонотиазолов) **3а-в** было подтверждено данными спектроскопии ЯМР ^{1}Н и ЯМР ^{13}С, УФ- и ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного анализа.

1. Bark F. Abdel-Wahab, Hanan A. Mohamed, Mohamed F. El-Mansy // Journal of Sulfur Chem. 2013. V. 34. P. 289–300.

2. Парамонов И.В., Бельская Н.П., Бакулев В.А. // Химия гетероцикл. соединений. 2000. № 39. С. 1572–1583.

3. Барыкин Н.В., Бельская Н.П. // Химия в федеральных университетах : Материалы конференции. Екатеринбург, 2013. С. 25–28.

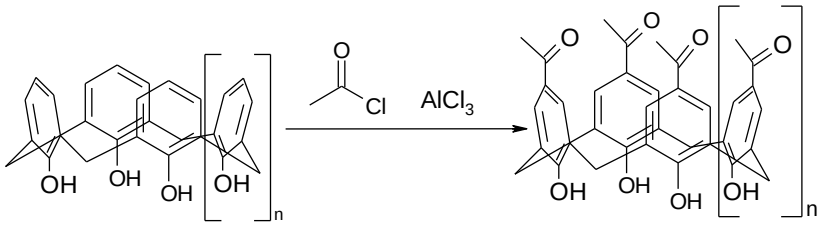
СИНТЕЗ АЦИЛИРОВАННЫХ КАЛИКС[4,6,8]АРЕНОВ

Боярских А.А., Прохорова П.Е., Гусак А.С., Гейде И.В., Костенко М.А., Моржерин Ю.Ю.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Одной из актуальных проблем нефтехимической промышленности является поиск и создание новых, более действенных и дешевых антиоксидантов для задержки деградации машинных масел, увеличивая время функционирования смазочного материала. К наиболее эффективным антиоксидантам, действующим в качестве акцепторов радикалов относятся пространственно-затрудненные моно-, ди- и полициклические фенол-производные [1]. Каликс[4,6,8]арены, имеющие в своей структуре чашеобразную гидрофобную полость, образованную четырьмя (шестью, восемью) фенольными фрагментами, являются удобными синтонами для синтеза новых полифункциональных соединений для нефтехимии.

В калексарене может объединяться нескольких функциональных групп, что увеличивает его эффективность [2]. Легкость получения крупных заместителей в пара-положении – преимущество, которое уменьшает вероятность образования побочных продуктов разложения при окислении. Кроме того каликсарен может содержать ионы металлов, за счет имеющейся внутренней полости, размеры которой можно варьировать [3]. Высокая молекулярная масса и температура плавления делает эти продукты пригодными к применению в условиях высоких температур.

Целью нашей работы был синтез каликс[4,6,8]аренов с ацильными заместителями, модифицируя которые получим крупные заместители, для исследования их антиоксидантных свойств.



n=1,3,5

Подробности нашего исследования будут доложены на конференции.

1. Манг Т., Дрезел У. Смазочные материалы. Производство, применение, свойства : Справочник. / под ред. В.М. Школьникова. СПб., 2012. 994 с.

2. Asfari Z., Bohmer V., Harrowfield J. et al. Calixarenes. Kluwer academic publishers, 2001. 683 p.

3. Steed J.W., Atwood J.L. Supramolecular chemistry. John Wiley and Sons, 2009. 970 p.

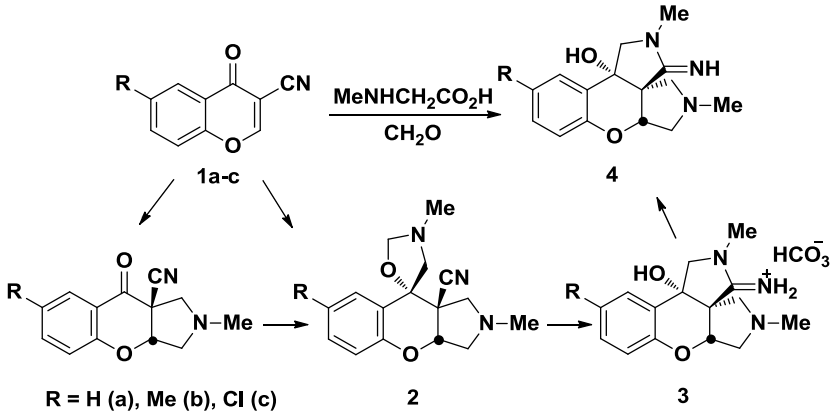
СИНТЕЗ НОВОЙ 1-БЕНЗОПИРАНО[2,3-*C*:3,4-*C*']ДИПИРРОЛИДИНОВОЙ СИСТЕМЫ ИЗ 3-ЦИАНОХРОМОНА, САРКОЗИНА И ФОРМАЛЬДЕГИДА

Буев Е.М., Корнев М.Ю., Мошкин В.С., Сосновских В.Я.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Продолжая работу по развитию метода введения в молекулу кетосоединения метиламинометильного карбаниона, первоначально скрытого в виде нестабилизированного азометин-илида [1], нами было запланировано изучение реакций замещенных хромонов с илидом из саркозина и формальдегида. Мы предполагали, что промежуточные оксазолидины, полученные в результате циклоприсоединения по бензопирановой кето-группе, могут рециклизоваться в сложносочлененную тетрациклическую структуру путем простого гидролиза их аминоацетальной метиленовой группы.

Как и следовало ожидать, хромон в этой реакции оказался малоактивен и дал продукт [3+2] циклоприсоединения азометин-илида по своей двойной связи с малым выходом (13%), при этом циклоприсоеди-

нение по кето-группе не наблюдалось. Введение электроноакцепторных заместителей в положения 2 и 3 хромона (CN, CO_2Me, $CON(CH_2)_5$, CF_3) позволило получить продукты 1,3-диполярного циклоприсоединения по его Δ^2-связи с высокими выходами, однако только 3-цианохромоны **1a–c** легко дали продукты присоединения илида к карбонильной группе **2** при использовании избытка саркозина и формальдегида [2].



Нагревание аддуктов **2a-c** до 60 °C в течение 5 мин в 6 M HCl привело к гладкой рециклизации в амидины **3**, выделенные нами в виде гидрокарбонатов. Последние при обработке KOH были переведены в кристаллические основания **4a-c**. Стоит отметить высокую устойчивость к гидролизу их имино-группы, которая осталась неизменной даже после кипячения в AcOH и HCl.

Строение всех веществ подтверждено данными ИК, ^{1}H и ^{13}C ЯМР спектроскопии и элементного анализа.

1. Moshkin V.S., Sosnovskikh V.Ya. // Tetrahedron Lett. 2013. V. 54. P. 5869.

2. Sosnovskikh V.Ya., Kornev M.Yu., Moshkin V.S. // Tetrahedron Lett. 2014. V. 55. P. 212.

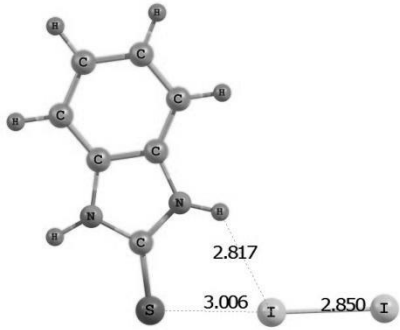
ВЗАИМОСВЯЗЬ ЛОКАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ С РАМАН ЧАСТОТАМИ I-I, I-Cl СВЯЗЕЙ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСАХ

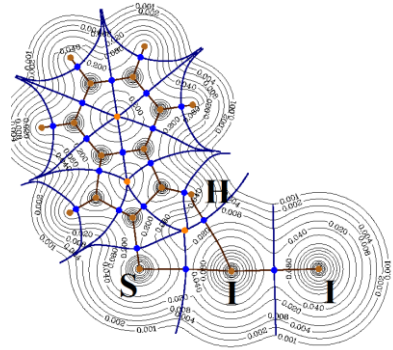
Булатова Л.М., Барташевич Е.В., Юшина И.Д.
Южно-Уральский государственный университет
454080, г. Челябинск, пр. Ленина, д. 76

В данной работе представлены результаты квантово-химических расчетов РАМАН активных частот для связей I-I и I-CL в молекулярных комплексах с тиосодержащими гетероциклами.

Для локализации равновесной геометрии комплексов посредством квантово-химических расчетов, использовали метод B3LYP/6-311**. Расчеты выполнены с помощью пакета программ Firefly version 8.0.1, на суперкомпьютерном кластере Торнадо (ЮУрГУ). На основе квантово топологического анализа электронной плотности (ЭП) (QTAIM) были вычислены и проанализированы локальные свойства в критических точках ЭП (3,-1) для связей I-I, I-CL.

В шести рассмотренных комплексах, для которых известны спектроскопические экспериментальные данные, наблюдаются критические точки электронной плотности, отвечающие межмолекулярным взаимодействиям S…I, I…H. Связи S…I называются галогенными связями и, очевидно, оказывают влияние на смещение колебаний в молекуле дигалогенида.





Высокие коэффициенты линейной корреляции (выше 95 %) между расчетными частотами колебаний I-I и I-CL связей в данном ряду обнаруживаются для следующих локальных характеристик: детерминанта гессиана ЭП, плотности потенциальной энергии, Лапласиана ЭП, плотности усредненной локальной энергии ионизации, полного молекулярного электростатического потенциала.

Сравнение расчетных частот с экспериментальными данными показало, что для I-I связи они отклоняются меньше чем на 10 $см^{-1}$, а I-CL систематически завышены на 54 $см^{-1}$. Расчетные частоты связей S…I лежат в диапазоне от 211 до 273 $см^{-1}$.

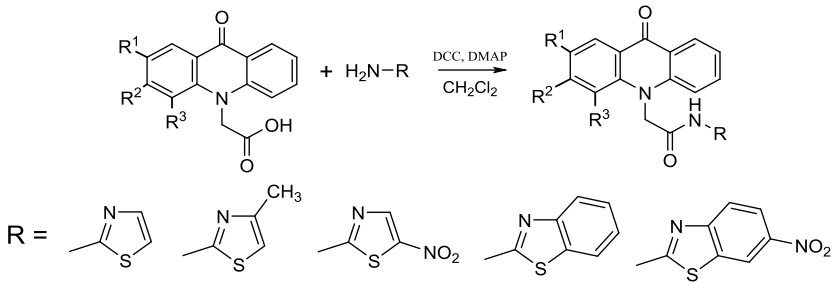
Работа выполнена при поддержке Министерства образования РФ (грант 2014 г.)

ТИАЗОЛСОДЕРЖАЩИЕ АМИДЫ ДИФЕНИЛАМИН-2-КАРБОНОВЫХ И АКРИДОНУКСУСНЫХ КИСЛОТ

Кудрявцева Т.Н., Бушина Л.Г., Богатырев К.В., Брахнова Е.Ю.
Курский государственный университет
305000, г. Курск, ул. Радищева, д. 33
Курский государственный медицинский университет
305041, г. Курск, ул. К. Маркса, д. 3

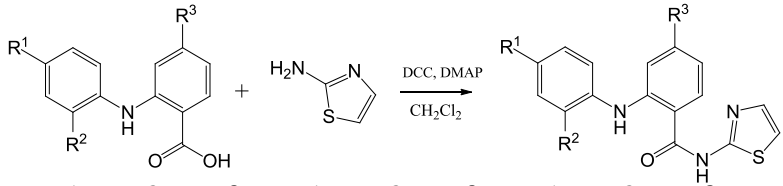
Дифениламин-2-карбоновые кислоты, являющиеся исходными соединениями в синтезе акридонов, обладают ценными фармакологическими свойствами, некоторые из них применяются в медицинской практике в качестве нестероидных анальгетиков [1]. Производные акридонуксусной кислоты также активно используются в медицине [2]. Фрагмент 2-аминотиазола входит в структуру ряда лекарственных и биологически активных веществ [1].

Поэтому с целью поиска новых биологически активных производных в указанных выше рядах соединений синтезирована серия гетарилзамещенных карбоксамидов – производных акридонуксусных кислот:



R^1=H, R^2=H, R^3=H ; R^1=CH_3, R^2=H, R^3=H ; R^1=H, R^2=H, R^3=CH_3 ; R^1=OCH_3, R^2=H, R^3=H ; R^1=H, R^2= OCH_3, R^3=H ; R^1= H, R^2= NO_2, R^3=H.

и дифениламин-2-карбоновых кислот:



R^1=H, R^2=H, R^3=H; R^1=H, R^2=F, R^3=H; R^1=F, R^2=H, R^3=H; R^1= OCH_3, R^2= H, R^3=NO_2; R^1= CH_3, R^2= H, R^3= NO_2.

Реакцию проводили в среде дихлорметана в присутствии дициклогексилкарбодиимида (DCC) и каталитических количеств 4-диметиламинопиридина (DMAP).

Чистота полученных соединений доказана методом ВЭЖХ, структура подтверждена методами ИК- и ЯМР ^{1}H спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии.

Показано, что по отношению к тест-штаммам микроорганизмов полученные соединения проявляют умеренную антибактериальную активность.

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства. М., 2010. 1216 с.

2. Патент РФ 2414221.

Работа выполнена при финансовой поддержке министерства образования и науки РФ.

СИНТЕЗ СПИРОСОЧЛЕНЕННЫХ ТРИАЗОЛОТИАДИАЗИНОВ

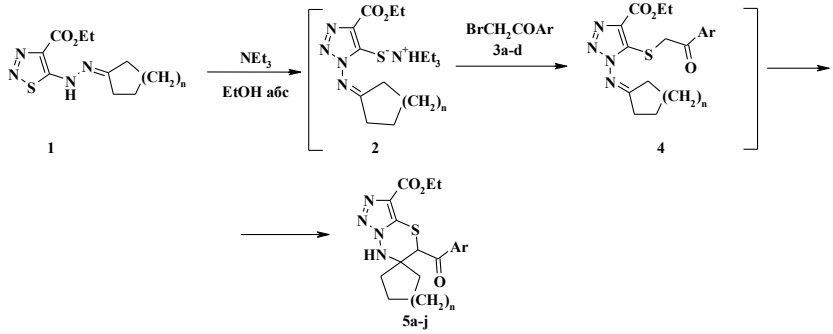
Быстрых О.А., Калинина Т.А., Глухарева Т.В., Моржерин Ю.Ю.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Одна из причин устойчивого интереса к исследованию полиазот- и серусодержащих гетероциклов - наличие в их ряду значительного количества биологически активных соединений. 1,2,3-Триазольный цикл входит в состав соединений, которые проявляют противоопухолевую, антитромбическую, антимикробную, рострегулирующую, инсектицидную, фунгицидную активность, ингибируют ВИЧ-1 и ВИЧ-2.

1,2,3-Триазоло[5,1-b][1,3,4]тиадиазины получают из малодоступных 1-амино-1,2,3-триазол-5-тиолов. Наши исследования проводились с целью разработки новых методов синтеза производных 1,2,3-триазоло[5,1-b][1,3,4]тиадиазина. В качестве исходного реагента был

выбран этиловый эфир 5-гидразино-1,2,3-тиадиазоло-4-карбоновой кислоты.

Для синтеза спиросочлененных триазолотиадиазинов были получены не описанные ранее тиадиазолилгидразоны циклических кетонов, таких как циклопентанон, циклогексанон, циклогептанон, по описанной ранее методике [1]. Использование их в качестве исходных соединений позволило синтезировать спиро-6,7-дигидро-5H-[1,2,3]триазоло[5,1-b][1,3,4]тиадиазины **5a-j**.



3 a R = H; b R = Me; c R = OMe; d R = OEt;
5 a n = 1, Ar = -C_6H_5; b n = 1, Ar = 4-MeC_6H_4; c n = 1, Ar = 4-OMeC_6H_4; d n = 1, Ar = 4-OEtC_6H_4; e n = 2, Ar = -C_6H_5;
f n = 2, Ar = 4-MeC_6H_4; g n = 2, Ar = 4-OMeC_6H_4; h n = 2, Ar = 4-OEtC_6H_4; i n = 3, Ar = -C_6H_5; j n = 3, Ar = 4-MeC_6H_4

Синтез спиро-6,7-дигидро-5H-[1,2,3]триазоло [5,1-b][1,3,4]тиадиазинов **5a-j** включает четыре химические стадии: перегруппировку Димрота тиадиазолилгидразонов циклических кетонов в основной среде, алкилирование образующихся солей **2** α-бромацетофенонами, перенос протона и циклизацию соединений **4**. Выход реакции составляет 80-90%.

Таким образом, нами предложен эффективный метод синтеза спиросочлененных триазолотиадиазинов, которые предположительно обладают биологическим действием.

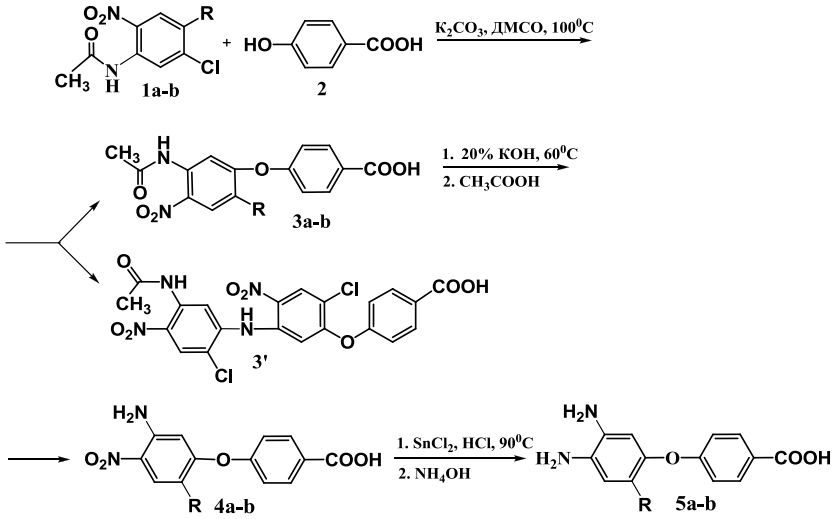
1. L'abbe G., Vanderstede E. Dimroth rearrangement of 5-hydrazino-1,2,3-thiadiazoles // J. Heteracycl. Chem. 1989. V. 26. P. 1811–1814.

Исследование проведено при финансовой поддержке молодых ученых УрФУ в рамках реализации программы развития УрФУ и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 13-03-00137).

УДОБНЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА МОНОМЕРОВ АБ-ТИПА ДЛЯ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛОВ

Валяева А.Н., Бегунов Р.С.
Ярославский государственный университет
150000, г. Ярославль, ул. Советская, д. 14

Ранее нами были проведены исследования по разработке эффективного способа синтеза мономеров АБ-типа для полибензимидазолов, в ходе которых была получена с высокими выходом и степенью чистоты 4-(3,4-диаминофенокси)бензойная кислота **5a**. При попытке применения данного подхода для получения соединения **5b**, оказалось, что в ходе реакции S_NAr происходило образование двух продуктов **3b** и **3'**, с выходами 24 и 51 % соответственно.



где R = H (a), Cl (b).

В результате исследований были установлены факторы, влияющие на направление протекания реакции ароматического нуклеофильного замещения. Наибольшее влияние оказывало соотношение исходных реагентов, порядок и скорость их внесения в реакционную массу.

При проведении синтеза в избытке 4-гидроксибензойной кислоты и постепенном внесении субстрата **1b** реакция S_NAr реализовывалась в направлении образования 4-(2-хлор-4-нитро-5-ацетоаминофенокси)-

бензойной кислоты **3b.** При мольном соотношении субстрат : нуклеофил равному 1 : 1.4 из реакционной массы был выделен продукт **3b** с выходом 87 %.

Образование 4-(5-[{5-ацетамидо-2-хлор-4-нитрофенил}амино]-2-хлоро-4-нитрофенокси)бензойной кислоты **3'** с максимальным выходом 85 % наблюдалось при мольном соотношении субстрат : нуклеофил равному 2 : 1.

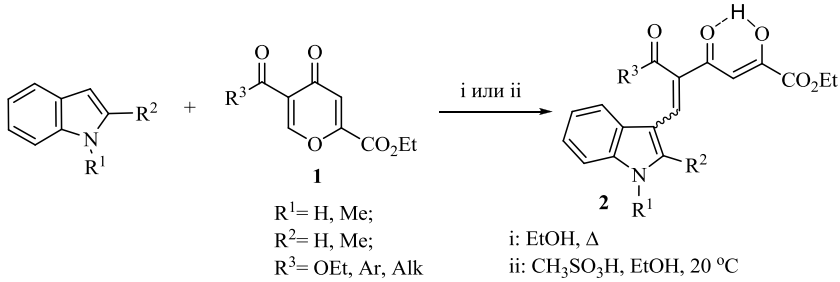
Таким образом, варьируя условия проведения реакции ароматического нуклеофильного замещения при взаимодействии **1b** и **2,** можно получать два продукта различного строения **3'** и **3 b**, которые могут быть использованы в синтезе перспективных мономеров АБ-типа для полибензимидазолов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 178 в рамках базовой части государственного задания на НИР ЯрГУ).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭФИРОВ 5-АЦИЛ-4-ПИРОН-2-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С ИНДОЛАМИ: СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 6-(1*H*-ИНДОЛ-3-ИЛ)-2,4-ДИОКСОГЕКС-5-ЕНОВОЙ КИСЛОТЫ

Власова А.А., Обыденнов Д.Л., Сосновских В.Я.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Ранее нами были разработаны удобные методы синтеза различных 5-ацил-4-пирон-2-карбоновых кислот и их эфиров [1]. Эти соединения, благодаря наличию в их структуре электроноакцепторных групп, могут рассматриваться как высокоактивные билдинг−блоки для органического синтеза. Из литературных данных известно, что обычно 4-пироны реагируют с индолами без раскрытия кольца. Мы обнаружили, что эфиры 5-ацил-4-пирон-2-карбоновых кислот **1** легко взаимодействуют с индолами при кипячении в EtOH или при комнатной температуре в присутствии CH_3SO_3H в EtOH, приводя к получению производных индолилдикетогексеновых кислот **2** с хорошими выходами. Образование таких продуктов связано с атакой молекулы индола по атому С-6 соединения **1** с последующим раскрытием пиронового кольца.



Полученные в работе производные индола **2** являются аналогами 6-(1*H*-индол-3-ил)-2,4-диоксогекс-5-еновых кислот, которые обладают противораковой активностью [2].

Таким образом, в данной работе разработан новый метод функционализации индолов по 3-му положению с помощью 4-пиронов, в результате чего образуются производные индолилдикетогексеновых кислот **2**. Кроме того еноны **2** являются полифункциональными соединениями, что определяет возможность их дальнейшего применения в синтезе замещенных индолов.

1. Obydennov D.L., Röschenthaler G.-V., Sosnovskikh V.Ya. // Tetrahedron Lett. 2014. № 2. С. 472−474.

2. Costi R. et al. // J. Med. Chem. 2013. № 56. С. 7431−7441.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-31925 мол_а и при финансовой поддержке УрФУ в рамках реализации Программы развития УрФУ для победителей конкурса «Молодые ученые УрФУ».

РЕАКЦИЯ СУЛЬФОМЕТИЛИРОВАНИЯ АМИНОВ В СИНТЕЗЕ НОВЫХ КОМПЛЕКСОНОВ

Галимова А.Н.[(1)], Пестов А.В.[(2)]

[(1)] Уральский федеральный университет

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

[(2)] Институт органического синтеза УрО РАН

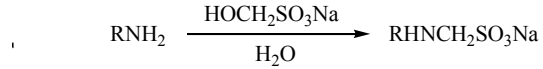
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

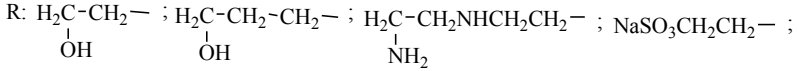
Необходимость синтеза новых низкомолекулярных и полимерных лигандов, в том числе хелатирующих, определяется необходимостью синтеза кластерных комплексных соединений для создания элементов

молекулярной электроники и каталитических систем, необходимостью создания новых методик анализа, разделения и очистки редких, цветных и благородных металлов. Сульфометилирование с использованием гидроксиметансульфокислоты в синтетической органической химии является известным, но мало проработанным методом функционализирования органических соединений.

Данная работа посвящена разработке новых комплексообразующих реагентов на основе производных аминометансульфокислоты, способных к хелатированию.

Синтез осуществляли путем обработки амина гидроксиметансульфонатом натрия в воде.



R: 

Реакции осуществляли путем нагревания растворов при 50-70°С в течение 24 часа. Состав и строение полученных соединений характеризовали с использованием элементного анализа, ИК-, ЯМР ^{1}Н спектроскопии.

Как следует из полученных данных, в результате реакций происходит образование сульфометилированных продуктов с конверсией до 50%. В случае низкомолекулярных аминов дальнейшее выделение продукта является нетривиальной задачей, а в случае полимеров очистку проводили экстракцией этанолом. Для синтезированных лигандов далее предполагается изучение протолитических и комплексообразующих свойств.

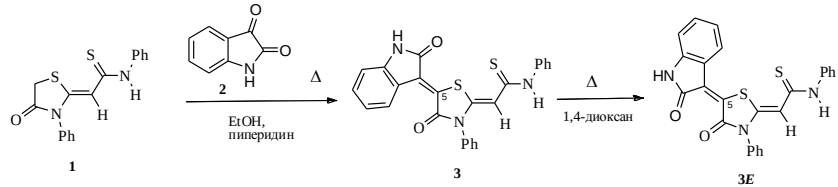
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК МК-5745.2013.3.

СИНТЕЗ АНСАМБЛЕЙ ГЕТЕРОЦИКЛОВ НА ОСНОВЕ 4-ОКСОТИАЗОЛА И ИЗАТИНА

Галущинский А.Н., Обыденнов К.Л., Костерина М.Ф., Моржерин Ю.Ю.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

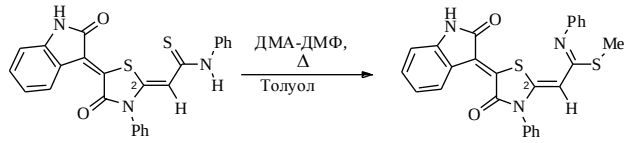
В последнее время интерес представляет синтез производных 2-этилидентиазолидин-4-она, содержащих такие фармакофорные группы, как тиазольные, бензотиазольные, бензимидазольные и другие гетероциклы, так как некоторые из них проявили высокую селективную антималярийную и противоопухолевую активности [1, 2]. Кроме того, тиоамидная группа придает соединениям конформационную стабилизацию, как за счет водородных связей [3], так и специфических взаимодействий, в которые вовлекается тиоамидный фрагмент [4]. Поэтому целью данной работы стал синтез производных 4-оксотиазолидин-2,5-илиденов, содержащих тиоамидную группу и 2-оксоиндольный фрагмент.

На первой стадии мы получили (*Z*)-2-((*Z*)-4-оксо-5-(2-оксоиндолин-3-илиден)-3-фенилтиазолидин-2-илиден)-*N*-фенилэтентиоамид **3** реакцией тиазола **1** с изатином **2** с выходом 75%, причем мы наблюдали образование только одного изомера. Однако, при длительном кипячении продукта **3** в диоксане происходит изомеризация по двойной связи в 5-ом положении тиазольного цикла.



1 **3** **3*E***

Для дальнейшей модификации тиазолидина **3** мы провели метилирование по тиоамидной группе при помощи ДМА-ДМФ, в результате чего был выделен продукт метилирования **4** с выходом 40%.



3 **4**

В спектре ЯМР ^{1}H соединения **4** мы наблюдали смещение сигнала водорода при двойной экзоциклической связи во 2-ом положении тиа-

зольного цикла в область сильного поля по сравнению с исходным тиазолом.

Таким образом, в ходе данной работы нами были получены ансамбли гетероциклов на основе 4-оксотиазола и изатина. Показана возможность изомеризации 4-оксотиазолидин-2,5-илидена по двойной связи в 5-ом положении тиазольного кольца.

1. Takasu K., Inoue H., Kim H. S. et al. // J. Med. Chem. 2002. V. 45. P. 995.

2. Wang S., Zhao Y., Zhu W. et al. // Arch. Pharm. Chem. Life Sci. 2012. V. 345. P. 73.

3. Gorske B.C., Nelson R.C., Bowden Z.S. et al. // Org. Chem. 2013. V. 78. P. 11172.

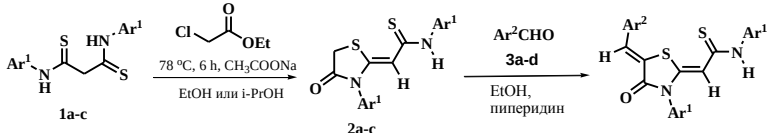
4. Baranac-Stojanović M., Klaumünzer U., Marković R. et al. // Tetrahedron. 2010. V. 66. P. 8958.

МАЛОНДИТИОАМИДЫ В СИНТЕЗЕ 4-ОКСОТИАЗОЛИДИН-2,5-ИЛИДЕНОВ

Головко Н.А., Обыденнов К.Л., Костерина М.Ф., Моржерин Ю.Ю.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Производные 4-оксотиазола привлекают внимание благодаря широкому спектру биологической активности [1]. Целью данной работы стал синтез производных 2-(4-оксотиазолидин-2-илиден)этентиоамида, несущих бензилиденовый фрагмент.

Синтез (*Z*)-2-(4-оксо-3-арилтиазолидин-2-илиден)-*N*-арилэтентиоамидов **2a-c** осуществлялся по реакции Ганча. Так, кипячение *N,N'*-диарилмалондитиоамидов **1a-c** и хлоруксусного эфира в этаноле или изопропиловом спирте с добавлением ацетата натрия в качестве основания протекает с образованием продукта гетероциклизации только по одной тиоамидной группе - (*Z*)-2-(4-оксо-3-арилтиазолидин-2-илиден)-*N*-арилэтентиоамидов **2a-c** с выходами 50-70%.



1a-c

1,2: Ar^1 = Ph (a); 4-MeOPh (b); 1-Nft (c)

2a-c

4a-e

4: Ar^1=Ph: Ar^2=4-MeOPh (a);
Ar^2=Ph (b);
Ar^2=4-NO$_2$Ph (c);
Ar^2=4-Me$_2$NPh (d);
Ar^1=4-MeOPh: Ar^2=Ph (e);

Дальнейшая конденсация полученных 4-оксотиазолидинов **1a,b** с бензальдегидами приводит к образованию 2-(5-бензилиден-4-оксо-3-фенилтиазолидин-2-илиден)-*N*-фенилэтантиоамидов **4b,c,e** (30-60%). Реакцию с бензальдегидами **3b,c** проводили при кипячении в этаноле с добавлением пиперидина. Конденсация с бензальдегидами **3a,c**, содержащими донорные группы, протекает при комнатной температуре с использованием KOH в качестве катализатора. 4-Оксотиазолидин-2,5-илидены **4a,d** были выделены с выходами 30 и 15% соответственно.

В данной работе нами были получены производные 2-(5-арилиден-4-оксо-3-арилтиазолидин-2-илиден)-*N*-фенилэтантиоамида, исходя из *N,N′*-диарилмалондитиоамидов путем последовательного проведения реакции Ганча и Кневенагеля. Синтезированные продукты охарактеризованы методами ЯМР ^{1}H, ^{13}C, а также УФ спектроскопии.

1. Verma A., Saraf S. K. // Eur. J. Med. Chem. 2008. V. 43. P. 897.

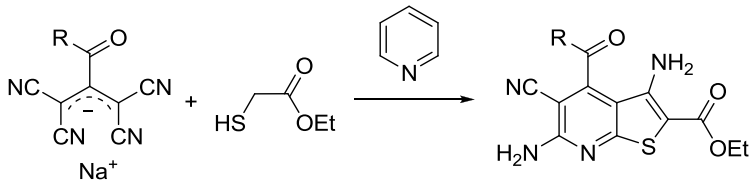
СИНТЕЗ ЭТИЛ 3,6-ДИАМИНО-4-АЦИЛ(АРОИЛ)-5-ЦИАНОТИЕНО[2,3-B]-ПИРИДИН-2-КАРБОКСИЛАТОВ

Григорьев А.А., Карпов С.В., Каюков Я.С.
Чувашский государственный университет
428015, г. Чебоксары, Московский пр., д. 15

2-Ацил(ароил)-1,1,3,3-тетрацианопропениды щелочных металлов (АТЦП) являются перспективными исходными соединениям для синтеза различных гетероциклических соединений. За счет наличия нескольких реакционных центров, взаимодействие АТЦП с нуклеофилами, в зависимости от условий, может реализовываться через стадию образования дигидрофуранового, либо пиридинового цикла [1]. К настоящему времени достаточно подробно изучено взаимодействие АТЦП с галогеноводородами [2], также известно, что АТЦП взаимодействуют со спиртами и тиолами в условиях кислотного катализа с образованием 2-

замещенных производных фурана. Актуальной проблемой является селективное получение тиозамещенных пиридинов и их производных.

Нами было обнаружено, что при взаимодействии АТЦП **1** с этиловым эфиром тиогликолевой кислоты, в среде пиридина, образуются этил 3,6-диамино-4-ацил(ароил)-5-цианотиено[2,3-b]пиридин-2-карбоксилаты **2.**



1 **2**

(a) R = Ph; (b) R = 4-MePh; (c) R = 4-MeOPh; (d) R = *tert*-Bu; (e) R = 1-naphthyl.

Мы предполагаем, что для реализации взаимодействий АТЦП **1** с тиолами большое значение имеют параметры растворителя, в частности его основность и нуклеофильность. Например, при проведении данного взаимодействия в среде диоксана вместо ожидаемых производных пиридина **2** были выделены 2-(5-амино-4-циано-2-арилфуран-3(2H)-илиден)малононитрилы. В результате взаимодействие АТЦП с тиолами селективно реализуется через стадию образования пиридинового цикла, либо дигидрофуранового, в зависимости от типа используемого растворителя.

Таким образом реализовано взаимодействие АТЦП **1** с этиловым эфиром тиогликолевой кислоты, при котором были выделены этил 3,6-диамино-4-ацил(ароил)-5-цианотиено[2,3-b]пиридин-2-карбоксилаты **2** с выходами 57-72%. Все синтезированные соединения представляют собой желтые кристаллические вещества, хорошо растворимые во многих органических растворителях. Структура полученных соединений были предложены на основании данных ИК, ЯМР ^{1}H спектроскопии и масс-спектрометрии.

В ЯМР ^{1}H спектрах соединений **2** кроме сигналов арильного и алкильного заместителей наблюдаются сигналы двух аминогрупп при 5,82 и 7,68 м.д.

1. Карпов С.В., Каюков Я.С., Бардасов И.Н. и др. 2-Ацил(ароил)-1,1,3,3-тетрацианопропениды III. Реакции гетероциклизации под действием галогенводородов // Журн. орг. хим. 2011. Т. 47, № 10. С. 1467–1472.

2. Карпов С.В. Автореф. дис. … канд хим. наук. Казань, 2012. 18 с.

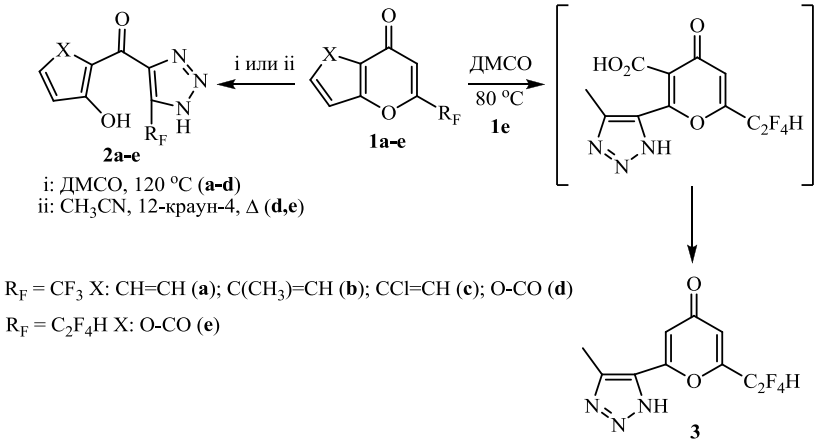
ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФТОРАЛКИЛИРОВАННЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ γ-ПИРОНОВ С АЗИДОМ НАТРИЯ

Должонкова Л.А., Елькина Н.А., Усачев С.А., Сосновских В.Я.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Фторалкилированные гетероциклические соединения давно зарекомендовали себя как уникальные по своим химическим и физическим свойствам объекты, интерес к которым не угасает уже несколько десятилетий. Наличие фторалкильного заместителя зачастую приводит к заметному изменению свойств по сравнению с нефторированным аналогом и позволяет получать недоступные при других условиях вещества, поэтому исследование направления реакций с фторалкилированными органическими соединениями представляет фундаментальный и прикладной интерес.

Ранее нами был разработан метод получения 1,2,3-триазолилкоричных кислот из 6-трифторметил-2-пиронов с азидом натрия. Для дальнейшего изучения данного превращения, определения его возможностей и границ применения была проведена реакция азида натрия с конденсированными γ-пиронами **1**, содержащими фторалкильный заместитель во втором положении. При этом стоит отметить, что взаимодействие с хромонами было описано ранее, но подобранные условия оказались не вполне оптимизированными.

В результате проведенных экспериментов было показано, что найденные ранее для α-пиронов условия применимы и для конденсированных γ-пиронов, а соответствующие продукты **2** были получены с высокими выходами. При исследовании поведения пирано[4,3-b]пиран-4,5-дионов оказалось, что атака азид-аниона в ДМСО чувствительна в первую очередь к объёму заместителя во втором положении, и в случае трифторметильного производного был получен продукт атаки по второму положению **2d**, а в случае тетрафторэтильного – по седьмому (**3**). При проведении реакции в ацетонитриле получается исключительно продукт атаки по γ-пироновому циклу (**2d,e**), что можно объяснить различием объема сольватированного азид-аниона в разных растворителях.



Полученные продукты имеют в своем составе несколько активных реакционных центров и могут быть подвергнуты дальнейшей модификации.

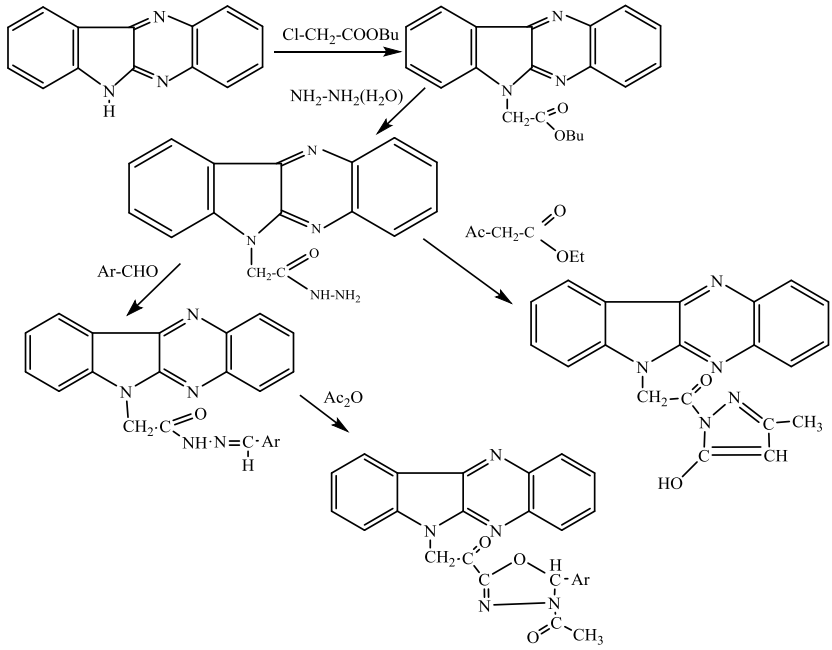
Работа выполнена при финансовой поддержке УрФУ в рамках реализации Программы развития УрФУ для победителей конкурса «Молодые ученые УрФУ».

НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 6*H*-ИНДОЛ-[2,3B]-ХИНОКСАЛИНА

Кудрявцева Т.Н., Кометиани И.Б., Звягина Ю.С., Шубин Д.А.
Курский государственный университет
305000, г. Курск, ул. Радищева, д. 33

Производные 6*H*-индол-[2,3b]-хиноксалина являются биологически активными соединениями, обладающими ценными химико-терапевтическими свойствами. В частности, некоторые соединения этого ряда обладают противовирусными свойствами, способны выступать индукторами интерферона и могут быть рекомендованы для лечения некоторых аутоиммунных заболеваний [1].

С целью поиска новых биологически активных производных 6*H*-индол-[2,3b]-хиноксалина осуществлен синтез ряда производных гидразида индол[2,3-b]хиноксалин-6-илуксусной кислоты по схеме:



Выход целевых соединений составил 70-85 %.

Чистоту исходных веществ и целевых продуктов контролировали методом ТСХ и ВЭЖХ, структуру веществ подтверждали методами ИК- и УФ-спектроскопии, хроматомасс-спектрометрии.

Совместно со специалистами Курского государственного медицинского университета проводится исследование биологической активности полученных соединений.

1. Бергман Я., Энгквист Р., Гердин Б. и др. Пат. РФ № 2369609

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ

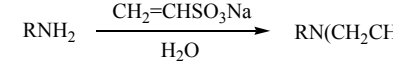
СИНТЕЗ N-ПРОИЗВОДНЫХ ТАУРИНА

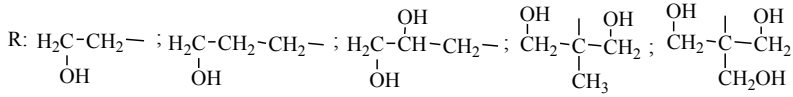
Землякова Е.О.[1], Кузнецов В.А.[2], Пестов А.В.[2]
[1] Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
[2] Институт органического синтеза УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

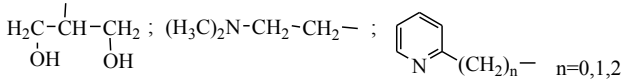
Получение новых комплексонов является перспективной проблемой синтетической органической химии, поскольку такие лиганды востребованы при синтезе кластерных комплексных соединений для создания элементов молекулярной электроники, используются при анализе и в процессах разделения и очистки редких, цветных и благородных металлов.

Данная работа посвящена разработке новых комплексообразующих реагентов на основе производных таурина, способных к хелатированию.

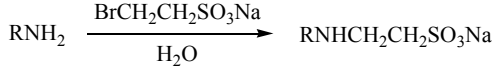
Синтез осуществляли по реакции нуклеофильного присоединения по Михаэлю производных аминов к винилсульфонату натрия в воде.

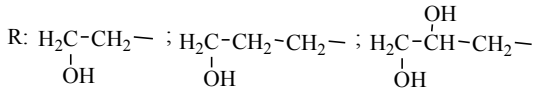






Реакции осуществляли путем кипячения растворов с обратным холодильником (24 часа). Как следует из полученных данных, в результате реакций происходит образование дисульфоэтилированных продуктов вне зависимости от мольного соотношения реагентов. В случае пространственно затрудненных аминоспиртов наблюдается моноприсоединение, а с ароматическими аминами реакция протекает очень медленно. С целью получения продуктов моносульфоэтилирования использовали реакцию нуклеофильного замещения.





Состав и строение полученных соединений подтверждено данными ИК-, ЯМР ^{1}H спектроскопии и элементного анализа.

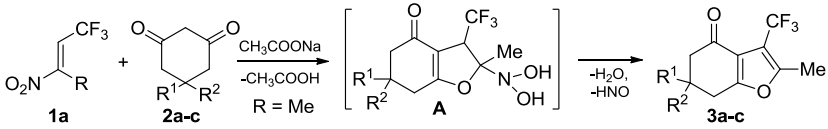
По реакции обмена с полученными лигандами синтезированы комплексы меди(II), никеля(II), кобальта(II), цинка(II) и олова(II). Как следует из полученных данных, в кислой среде сульфоэтилированные производные таурина в комплексообразовании не участвуют, способствуя формированию кластерных хлорокомплексов. В нейтральной среде для всех исследованных металлов, за исключением никеля(II), наблюдается гидролиз. Проведение реакции обмена в водно-аммиачной среде приводит в получению гидроксидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-03-31842 мол_а.

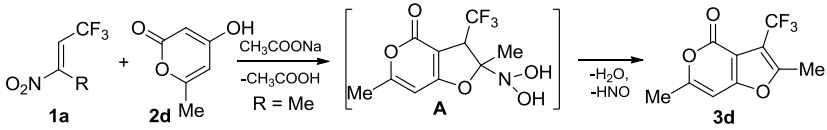
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ 1,3-ДИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С (*E*)-3-НИТРО-1,1,1-ТРИГАЛОГЕНАЛКЕНАМИ

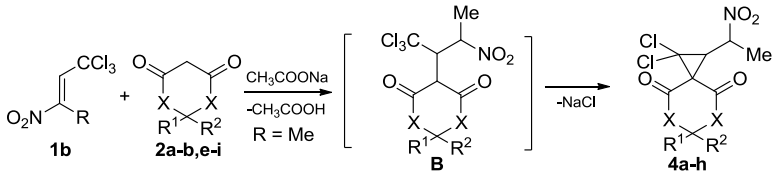
Зимницкий Н.С., Барков А.Ю., Коротаев В.Ю., Сосновских В.Я.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В продолжение работ по (*E*)-3-нитро-1,1,1-тригалогеналкенам **1** в качестве перспективного функционализированного синтона было исследовано взаимодействие с циклическими 1,3-дикарбонильными соединениями **2** под действием ацетата натрия в среде этанола при комнатной температуре в течение 1–3 суток. Известно, что сопряженные нитроалкены с алифатическими 1,3-дикетонами дают замещенные фураны. В данных условиях фураны были получены только для трифторнитроалкенов **1a**, тогда как единственными продуктами реакции трихлорнитроалкена **1b** с соединениями **2** являлись 1,1-дихлорспиро[2,5]октан-4,8-дионы, 1,1-дихлор-5,7-диоксаспиро-[2,5]октан-4,8-дионы и 1,1-дихлор-5,7-диметил-2-(1-нитроэтил)-5,7-диазаспиро[2.5]октан-4,6,8-трион **4**.



$R^1 = R^2 = H$ (**3a**); $R^1 = R^2 = CH_3$ (**3b**); $R^1 = Ph$, $R^2 = H$ (**3c**)





X = CH_2, $R^1 = R^2 = H$ (**4a**); $R^1 = R^2 = CH_3$ (**4b**); $R^1 = Ph$, $R^2 = H$ (**4c**)
X = O, $R^1 = R^2 = CH_3$ (**4d**); $R^1 + R^2 = (CH_2)_4$ (**4e**) ; $R^1 + R^2 = (CH_2)_5$ (**4f**) ; $R^1 = Me$, $R^2 = tBu$ (**4g**)
X = NMe, $R^1 + R^2 = O$ (**4h**)

3, %: 45 (**3a**), 67 (**3b**), 50 (**3c**), 86 (**3d)**
4, %: 21 (**4a**), 48 (**4b**), 51 (**4c**), 88 (**4d**), 43 (**4e**), 58 (**4f**), 28 (**4g),** 93 (**4h)**

Данный процесс включает нуклеофильное присоединение нитроалкена **1** к молекуле 1,3-дикарбонильного соединения **2**, сопровождающееся внутримолекулярной атакой енола по *аци*-форме нитрометильной группы и появлением интермедиата **A**, из которого в результате реакции окса-Гроба образуются конечные фураны **3**. Спиродихлорциклопропаны являются результатом элиминирования HCl при внутримолекулярной атаке интермедиата **B** по трихлорметильной группе. При данных условиях фураны не получаются из кислоты Мельдрума и родственных ей структур, а производные дигидрорезорцина дают спиродихлорциклопропаны с более низкими выходами. Нитроалкены с R = H не реагируют с приведенными 1,3-дикарбонильными соединениями. Проводится работа по изучению взаимодействия циклических 1,3-дикарбонильных соединений с (*E*)-(3,3,3-тригалоген-1-нитропроп-1-ен-1-ил)бензолом (R = Ph) и (*E*)-1,1,1-тригалоген-3-нитропент-2-еном (R = Et).

Строение полученных соединений подтверждено данными ИК, ЯМР ^{1}H спектров и элементным анализом.

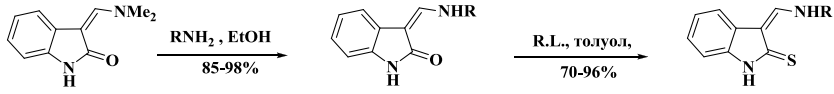
ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ АМИНОМЕТИЛЕНИНДОЛИНТИОНОВ

Ивина А.Д., Червина Н.М., Луговик К.И., Бельская Н.П.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Аминометилениндолинтионы представляют интерес как удобные синтоны для получения конденсированных гетероциклических соединений на основе такого важного природного гетероцикла, каким является индол [1]. Известно, что эти соединения способны окисляться с образованием конденсированных гетероциклических соединений, являющихся аналогами природных фитоалексинов [2].

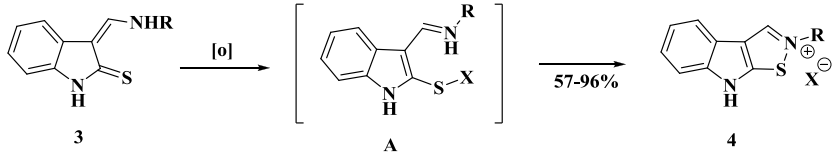
Мы разработали метод синтеза и получили серию аминометилениндолинтионов **3** тионированием соответствующих аминометилениндолинонов **2.**

Схема 1



Мы изучили реакцию окислительной циклизации аминометилениндолинтионов **3**. В качестве окисляющих агентов были выбраны бром, йод и *N*-хлорсукцинимид, которые ранее нами были успешно применены для синтеза тиадиазолов [3]. В результате были получены изотиазолиндолиевые соли **4** в виде гидрохлоридов или гидробромидов с хорошими выходами.

Схема 2



Анализ строения полученных продуктов **4** проводили с помощью масс-спектрометрии, ЯМР ^{1}H и ^{13}C спектроскопии, а также данных элементного анализа.

1. Bramson H.N., Corona J., Davis S.T. // J. Med. Chem. 2001. V. 44, № 25. P. 4339–4358.

2. Pedras M.S.C., Concise J.M. // J. Org. Chem. 2005. № 70. P. 1828–1834.

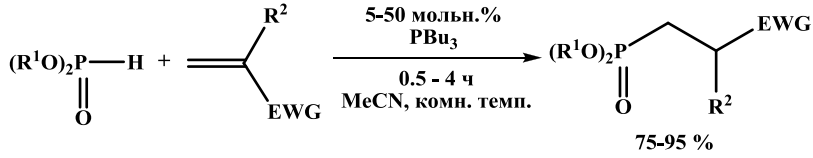
3. Бельская Н.П., Болгова А.И., Кондратьева М.Л. и др. // Изв. Акад. наук. Серия химическая. 2011. № 5. С. 786–880.

ФОСФИН-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Ильин А.В., Фатхутдинов А.Р., Шамсутдинова Ф.Г., Салин А.В.
Казанский федеральный университет
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

Присоединение гидрофосфорильных соединений по активированным кратным связям (реакция Пудовика) является одним из важнейших методов получения фосфорорганических соединений. В классическом варианте реакции включает использование алкоголятов щелочных металлов в качестве катализаторов, однако необходимость использования сильноосновных сред приводит к ряду нежелательных процессов [1]. Поиск новых эффективных катализаторов реакции Пудовика является актуальной задачей. Определенные успехи были достигнуты путем использования в качестве катализаторов третичных аминов и их производных [2]. Учитывая, что третичные фосфины обнаруживают большую активность по сравнению с аминами во многих каталитических реакциях активированных алкенов, нам представлялось интересным изучить их поведение в реакции Пудовика.

Фосфорилирование непредельных электрофильных соединений в присутствии трибутилфосфина протекает гладко в среде ацетонитрила при комнатной температуре. При использовании в качестве катализатора менее нуклеофильных триарилфосфинов образования продуктов присоединения не наблюдается. Малополярные растворители препятствуют взаимодействию. Реакция достаточно чувствительна и к природе обоих субстратов. Слабокислый диизопропилфосфит требует более длительного выдерживания реакционной смеси. Менее электрофильный акриламид и α-замещенные производные также реагируют значительно медленнее. Скорость реакции в этих случаях может быть повышена путем увеличения концентрации катализатора с 5 до 20-50 мольн. %.



EWG = CO_2Me, CN, $CONH_2$; R^1= Me, Et, i-Pr; R^2=H, Me, CH_2CO_2Me

Низкая основность третичных фосфинов свидетельствует в пользу механизма реакции, в котором катализатор ведет себя в качестве нуклеофила, а не основания. Первоначальная атака фосфина на активированный алкен генерирует цвиттер-ионный интермедиат, карбанионный центр которого и выступает в роли основания. Депротонированный диалкилфосфит затем вовлекается в присоединение с другой молекулой активированного алкена.

В отличие от классического основного катализа, использование трибутилфосфина дает возможность получать с хорошими выходами фосфонаты с различными заместителями у фосфорильной группы и в сложноэфирном фрагменте акрилата.

В целом, проведенное исследование показало возможность эффективного катализа реакции Пудовика с помощью высоконуклеофильных третичных фосфинов.

1. Коновалова И.В., Бурнаева Л.А. Реакция Пудовика. Казань : Изд-во Казан. ун-та, 1991. 145 с.

2. Enders D., Saint-Dizier A., Lannou M.I. et al. The Phospha-Michael Addition in Organic Synthesis // Eur. J. Org. Chem. 2006. V. 2006, № 1. P. 29–49.

СТРУКТУРА, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И БИОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ ОРОТАТОВ КАЛИЯ И МАГНИЯ

Канунников М.М.[(1)], Карбань О.В.[(2)], Собенникова М.В.[(2)], Савинова Н.В.[(1)], Бутолин Е.Г.[(1)]

[(1)] Ижевская медицинская академия
426034, г. Ижевск, ул. Коммунаров, д. 281

[(2)] Физико-технический институт УрО РАН
426000, г. Ижевск, ул. Кирова, д. 132

Известно, что существует связь между химической структурой, физико-химическими свойствами, с одной стороны, и биохимическими свойствами и биологической активностью органических соединений - с

другой. Объектами исследований данной работы явились оротаты калия и магния, которые относятся к давно известным препаратам для лечения и профилактики ряда заболеваний. Для изменения структурного состояния оротатов использовалась механоактивация в шаровой планетарной мельнице АГО-2.

Структурное состояние порошков оротатов исследовалось методами атомно-силовой микроскопии (зондовая лаборатория ИНТЕГРА ПРИМА) и рентгеновской дифракции (D8 Advance Bruker). Обнаружено, что механоактивированный оротат калия сохраняет кристаллическую структуру, в то время как оротат магния переходит в аморфное состояние. Приводятся результаты анализа размеров и формы частиц порошков механоактивированных оротатов. Методами NEXAFS и РФЭС с синхротронным излучением (BESSY II) исследована электронная структура исходных и механоактивированных оротатов. В исходном состоянии доминирующей формой обоих оротатов является оксо-форма. На первой стадии механоактивации увеличивается содержание гидрокси-формы, а после 6 ч механоактивации доминирует дигидрокси-форма. Истинная плотность порошков различается незначительно.

Растворимость гидрокси- и дигидрокси-форм в воде и растворах с pH=2 и pH=8.6 заметно выше, чем оксо-формы. Методами капиллярной вискозиметрии и денсиметрии исследованы концентрационная и температурная зависимость структурного состояния водных растворов оротатов.

Биологическая активность растворов оротатов калия и магния по отношению к клеткам букального эпителия исследована методом микроэлектрофореза. Показано, что наименьшей активностью обладает дигидроксоформа оротатов. Обсуждается влияние оротатов с разной атомной структурой на обмен коллагена и состояние минерального компонента костной ткани крыс с экспериментальным диабетом.

Работа выполнена по проекту Президиума РАН, проект №12-П-2-1065.

РАЗВИТИЕ СПОСОБОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ СВЯЗИ C-HAL АЛКИЛГАЛОГЕНИДОВ В РЕАКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ АМИНОВ И СПИРТОВ

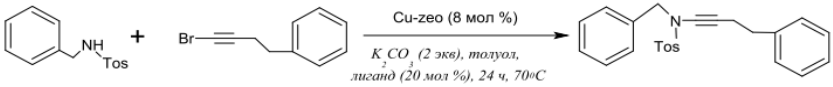
Киселев С.А., Лебедева Н.Н.
Тюменский государственный университет
625000, г. Тюмень, ул. Семакова, д. 10

В реакциях алкилирования галогенпроизводными углеводородов в органическом синтезе существенный интерес представляет получение O- и N-производных.

Нами разрабатываются методы активации связи C-Hal алкилгалогенидов для указанных реакций в условиях как гетерогенного, так и межфазного катализа, позволяющие проводить алкилирование в мягких условиях. В случае гетерогенного катализа изучены комплексы переходного металла (Cu^{+}) с цеолитами H-Y и H-USY. Они образуют с алкилгалогенидами переходные комплексы типа R-Cu(I)-Hal, которые вступают в реакцию с исходными O- и N-производными в присутствии достаточно слабых оснований (гидроксиды и карбонаты щелочных металлов).

Стадия образования комплекса переходного металла с алкилгалогенидом осуществляется за счет предварительной активации переходного металла взаимодействием с полидентантным азотсодержащим лигандом (гидразин, фенантролин), нанесенным на цеолитную матрицу. Наличие лиганда позволяет повысить электронную плотность на атоме металла, либо восстановить его до более реакционной ионной формы.

Нами проведено внедрение Cu(I)-содежащего катализатора в цеолитную матрицу. Эффективность катализатора исследована на примере реакции:



лиганд = гидразин, фенантролин
zeo = H-USY, H-Y

Установлено, что реакция протекает с высокими выходами, достигающими 80-90 % в зависимости от типа катализатора и используемого лиганда. Наличие цеолитной матрицы позволяет реализовать процесс в гетерофазных условиях и, следовательно, повторно использовать регенерированный катализатор без существенной потери им каталитической активности.

Активирование алкилгалогенида возможно и в условиях межфазного катализа. Особенностью такого способа является возможность про-

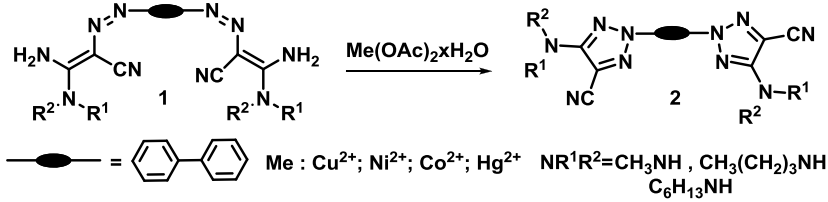
ведения реакции между взаимно нерастворимыми реагентами. Нами исследовано О-алкилирование бутандиола-1,4 аллилхлоридом в присутствии N-оксида пиридина в качестве катализатора. В данном случае катализатор активирует исходный алкилгалогенид посредством образования с ним ионного соединения – хлорида аллилоксипиридина. Образующийся промежуточный комплекс, обладая ионной природой, мигрирует в водную фазу, где и протекает алкилирование бутандиола-1,4. Используемый катализатор, помимо активации связи C-Hal алкилгалогенида, выполняет функцию межфазного переноса органического радикала. Исследуемая реакция протекает с выходом 40% со 100%-ной селективностью по моноаллиловому эфиру бутандиола-1,4 и не приводит к гидролизу аллилхлорида до аллилового спирта.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ РЕАКЦИИ НА ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНУЮ ОКИСЛИТЕЛЬНУЮ ЦИКЛИЗАЦИЮ

Кожевникова М.В., Кудряшов А.Л., Бельская Н.П.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Перспективным направлением развития химии гетероциклов является поиск новых соединений в ряду 2*H*-1,2,3-триазолов, которые обладают биологической активностью и интересными фотофизическими свойствами [1]. Особый интерес представляют 1,2,3-триазолы, в которых присутствует два ароматических и два триазольных циклах одновременно [2]. Поэтому определение препаративно-удобных условий реакции для синтеза новых бис(2*H*-1,2,3-триазолов) представляет не только теоретический, но и практический интерес, поскольку позволяет получить новые биологически активные соединения, а также новые материалы, обладающие фотоактивными свойствами.

Ранее нами был разработан удобный метод синтеза бис(2*H*-1,2,3-триазолов). Поэтому целью настоящего исследования является изучение влияния растворителей и различных солей металлов на направление и скорость внутримолекулярной окислительной циклизации бис(арилгидразоно-ацетамидинов) **1** в бис(2*H*-1,2,3-триазолы) **2.**



В результате исследования нами разработаны препаративно-удобные условия реакции, которые позволили получить бис(2*H*-1,2-3-триазолы) **2** с хорошими выходами. Свойства и особенности строения синтезированных соединений исследовались с помощью различных спектральных методов.

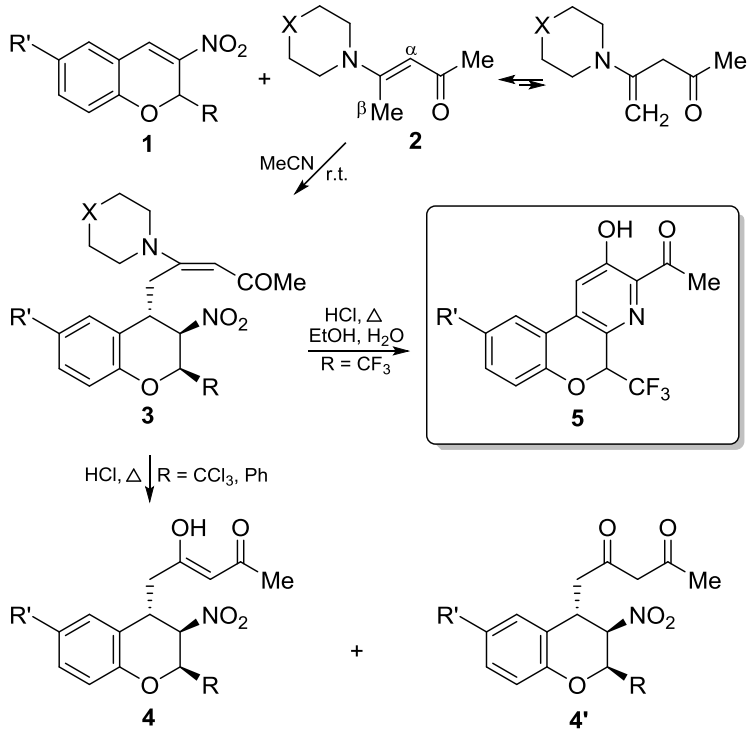
1. Wamhoff H., Katritzky A.R., Rees S.W. et al. // Comprehensive Heterocyclic Chemistry. 1996. V. 4. P. 259.

2. Chen Y., Liu Y., Petersen J. L. et al. // Org. Lett. 2008. V. 10. P. 5389.

3-НИТРО-2-ТРИГАЛОГЕНМЕТИЛ-2*H*-ХРОМЕНЫ В РЕАКЦИИ С (*E*)-4-МОРФОЛИНО(ПИПЕРИДИНО)ПЕНТ-3-ЕН-2-ОНОМ

Котович И.В., Коротаев В.Ю., Барков А.Ю., Сосновских В.Я.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Установлено, что реакция Михаэля с участием нитрохроменов **1** и енаминов **2** протекает по β-метильной группе енамина и приводит к образованию *цис-транс*-хроманов **3** (выходы 42-83%). Их кислотный гидролиз в присутствии конц. HCl в случае 2-CCl_3-хроманов дает соответствующие дикетопроизводные **4** (выходы 56-66%), тогда как 2-CF_3-хроманы в аналогичных условиях превращаются в хромено[3,4*b*]пиридины **5** (выходы 33-46%).



R = CF_3, CCl_3, R ' = H, OMe, Br, NO_2, X=O, CH_2

Строение полученных соединений подтверждено методами спектроскопии (ИК, ЯМР) и элементным анализом [1].

1. Korotaev V.Yu., Barkov A.Yu., Sosnovskikh V.Ya. Synthesis of 5-(trifluoromethyl)-5*H*-chromeno[3,4-*b*]pyridines from 3-nitro-2-(trifluoromethyl)-2*H*-chromenes and aminoenones derived from acetylacetone and cyclic amines // Tetrahedron Lett. 2013. V. 54. P. 3091–3093.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 14-03-00179).

ГИДРОЛИЗ АЛКИЛДИМЕТИЛБЕНЗИЛАММОНИЙ ХЛОРИДОВ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

Кротова Н.И.
Тверской государственный университет
170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33

Поверхностно-активные вещества (ПАВ), применяемые в технологических процессах, должны обладать не только высокой поверхностной активностью, но и устойчивостью в широком диапазоне pH.

В настоящей работе представлены результаты исследований гидролитической устойчивости катионных ПАВ в щелочной (pH-10) среде. В зависимости от строения молекулы ПАВ гидролиз может протекать либо как нуклеофильное замещение четвертичной аммонийной группы (S_N), либо по другому механизму (для солей содержащих сложноэфирную группировку в гидрофобном радикале).

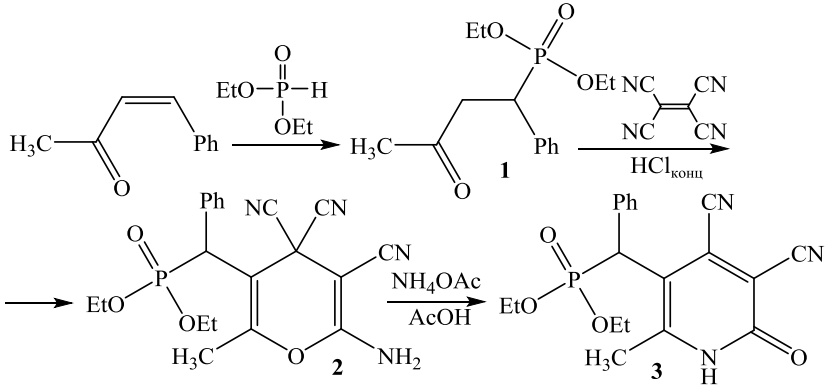
В качестве объектов исследования выбраны четвертичные соли аммония, различающиеся длиной гидрофобного радикала при одном гидрофильном центре общей формулы RN $(CH_3)_2CH_2C_6H_5Cl$, где R= C_8H_{17}; $C_{12}H_{25}$; $C_{16}H_{33}$. Гидролитическую устойчивость оценивали по величине поверхностного натяжения (σ) спектральными и аналитическими методами при 25°, 40° и 80° С. Исследовали влияние начальной концентрации ПАВ (роль мицеллообразования) и температуры на скорость гидролиза. Исследования показали, что для всех исследуемых ПАВ по мере протекания гидролиза до определенного момента наблюдалось уменьшение поверхностного натяжения. Однако, после достижения σ порядка 40 мН/м, поверхностное натяжение практически не изменилось, поскольку во всех исследованных случаях в продуктах гидролиза был обнаружен карбинол. Можно предположить, что гидролиз исследуемых соединений протекает с расщеплением связи бензол - N в гидрофильной части молекулы с образованием наиболее устойчивого карбкатиона.

МОНОФОСФОРИЛИРОВАННЫЕ КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КАК ПУТЬ К ПЕРСПЕКТИВНЫМ ГЕТЕРОЦИКЛАМ

Кузьмин Д.Б., Васильев А.Н., Лыщиков А.Н., Насакин О.Е.
Чувашский государственный университет
428015, г. Чебоксары, Московский пр., д. 15

В современной органической химии особую перспективность развивает направление синтеза гетероциклов с фосфорилированным окру-

жением, что обусловлено их биодоступностью и как следствие увеличение возможности использования в качестве потенциальных фармакологически значимых препаратов. Известно, фосфонатная группа в отличие от фосфатной является более устойчивой с точки зрения метаболизма, что значительно увеличивает пролонгированность действия соединений. Данное обстоятельство привлекает нас с точки зрения синтеза подобных соединений малостадийными методами. В продолжение этой темы нами первоначально были получены фосфорилированнные кетоны 1 путем взаимодействия диэтилфосфита с бензилиденацетоном в основной среде. Проведение взаимодействия кетона 1 с тетрацианоэтиленом по ранее известной реакции в присутствии каталитических количеств HCl не привело к ожидаемому результату. Протекание реакции оказалось возможным лишь в концентрированной HCl, что определяет направления взаимодействия и последующего формирования пиранового цикла. Предполагаем, что соединение 1 трудно подвергается енолизации и является определяющим фактором проведения этой реакции.



Синтезированные пираны 2, представляющие собой устойчивые соединения оказались весьма реакционноспособными. Например, взаимодействие с ацетатом аммония в уксуснокислой среде при микроволновом облучении в течение 2-3 минут приводит к образованию пиридонов 3 с высокими выходами и, напротив, в условиях термического активирования приводит к осмолению массы. Полученные нами гетероциклы представляют определенный интерес с точки зрения дальнейшей химической модификации, что обусловлено структурной аналогией с соединениями, проявляющими биологическую активность. Особую окраску и перспективность нашим соединениям придает фосфонатная группа, которая, как было сказано ранее, медленно подвергается метаболизму и в дополнение проявляют функцию «проводника» через мембраны клеток, что увеличивает их биодоступность в целом.

СУЛЬФАНИЛАМИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ИХ –NH КИСЛОТНОСТЬ В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ

Кузьмина Е.А., Крапивина Е.Б., Недвецкая Г.Б.
Иркутский государственный университет
664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, д. 1

Объектами исследования явились впервые синтезированные сульфаниламиды, с общей формулой **$R'SO_2NHCH(R)CHCl_2$** , содержащие в **α** –положении к азоту R – ароматический или индольный заместитель и заместители (R'–фенил, −толил, − 4-хлорфенил, $-CF_3$;) Интерес к таким соединениям обусловлен их ярко выраженными биологически активными свойствами за счет содержания нескольких фармакофорных фрагментов.

Константа диссоциации (pK_A) одна из важнейших термодинамических характеристик химических соединений. Значение термодинамических констант электролитов в среде выбранного растворителя позволяет прогнозировать возможность количественного определения соединений. Особый интерес представляет сильноосновный растворитель диметилсульфоксид (ДМСО), в котором известны pK_A многих органических соединений. О константах диссоциации суфониламидов, проявляющих –NH кислотность в этом растворителе, в литературе имеются отрывочные сведения.

Впервые определенны константы диссоциации (–NH кислотность) для **12** соединений потенциометрическим методом в ДМСО. В качестве стандарта использовали бензойную кислоту (pK_A=11,0). Значения констант характеризуются высокой воспроизводимостью, коэффициент вариации находится в пределах 1.20 – 0,01%. Синтезированные сульфаниламиды являются более сильными кислотами, чем бензойная, за исключением тех, которые не имели в своем составе заместитель R'–CF_3. Обнаружено,что –NH кислотность сульфониламидов контролируется полярных эффектом заместителей в фенольном и индольном фрагментах фармакофорных групп. Установлена количественная взаимосвязь ядер ^1H фрагмента –CHN< и значений pK_A синтезированных сульфаниламидов в широком диапазоне изменения их структурных особенностей, позволяющая оценивать pK_A из спектров ЯМР ^1H.

Показана возможность количественного потенциометрического определения сульфониламидов в основном растворителе ДМСО. Полученные кривые по кислотно-основному типу взаимодействия имели достаточно большой (100-400 mB) и четко выраженный скачек потенциала индикаторного электрода. Результаты определения характеризуются

высокой внутрилабораторной прецизионностью, коэффициент вариации не превышает 10%. Правильность оценена методом «введено-найдено».

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ РАДИКАЛАМИ

Кузьмина И.В.
Тверской государственный университет
170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33

Развитие высоких технологий все более вовлекает использование лантаноидов. На основе лантаноидов получают многие уникальные материалы, которые находят широкое применение в различных областях науки и техники. В этом отношении не будет преувеличением отнести лантаноиды и их сплавы к материалам XXI века.

Металлоорганические соединения лантаноидов применяются в органическом синтезе и катализе, используются для создания материалов с заданными электрическими, оптическими и магнитными свойствам (полимерные вещества) [1].

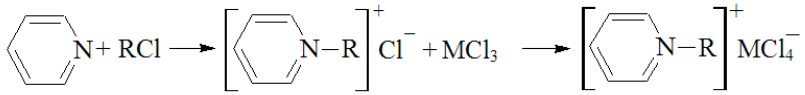
Представленная работа посвящена синтезу комплексных соединений на основе хлоридов алкилпиридиния $[C_5H_5NR]Cl$, лантана $LaCl_3$ и неодима $NdCl_3$.

Четвертичные соли алкилпиридиния, различающиеся длиной углеводородного радикала, были получены кватернизацией пиридина алкилхлоридами. Строение полученных катионных поверхностно-активных веществ (КПАВ) подтверждено данными ИК-спектроскопии, качественными реакциями на КПАВ и температурами плавления.

Взаимодействием сульфата лантана (III) с гидроксидом натрия получен гидроксид лантана. Хлорид лантана $LaCl_3$ получили путем обработки гидроксида лантана соляной кислотой.

Децилат неодима получен взаимодействием дециловой кислоты с оксидом неодима [2]. Далее взаимодействием децилата неодима с хлоридом олова (IV) синтезирован хлорид неодима $NdCl_3$. Полученные хлориды неодима и лантана представляли собой белые гигроскопичные кристаллы.

Реакцией взаимодействия солей децил- и додецилпиридиния с хлоридами лантана и неодима в ацетоне получены тетрахлорлантанат и тетрахлорнеодимат децил- и додецилпиридиния [3]. Строение полученных соединений подтверждено данными ИК-спектроскопии. Общая схема получения:



где металлами (М) являются: лантан La или неодим Nd. С помощью метода термогравиметрии определили температуры плавления и разложения тетрахлорнеодиматов децил- и додецилпиридиния.

Далее планируется получить комплексные соединения с различным строением углеводородного радикала и изучить их физико-химические свойства.

1. Бочкарев М.Н. Ареновые комплексы редкоземельных металлов // Успехи химии. 2000. Т. 69. С. 856–868.

2. Пат. 2139833 Российская Федерация, МПК C01F17/00. Способ получения безводных галогенидов лантаноидов / Кормер В.А., Бубнова С.В., Маркова В.В., Пассова С.С.; патентообладатель(и): науч.-исслед. ин-т синтетического каучука им.акад. С.В. Лебедева. - № 98110887/12; заявл. 08.06.1998; опубл. 20.10.1999.

3. Журавлев О.Е., Ворончихина Л.И. // Вест. Тверского гос. ун-та. Сер. Химия. 2008. № 8. С. 92–98.

СИНТЕЗ БУТИЛОВОГО ЭФИРА 3,5-БИС-МАЛЕИНИМИДОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

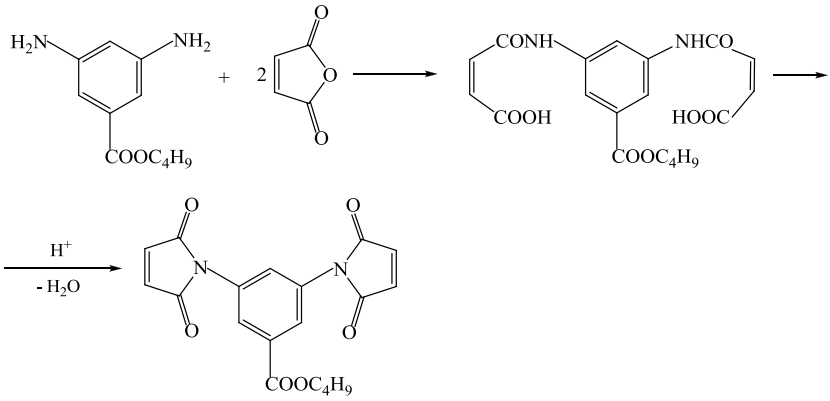
Мальцева Я.С., Колямшин О.А., Кольцов Н.И.
Чувашский государственный университет
428015, г. Чебоксары, Московский пр., д. 15

Малеинимиды и их производные являются важными мономерами и используются в качестве основного сырья при получении различных термопластов. Наибольшее значение они имеют в производстве полимерных материалов. Благодаря наличию высокоактивной двойной связи они легко полимеризуются и сополимеризуются с непредельными мономерами, а также вступают в реакции конденсации и поликонденсации с различными соединениями.

Композиты на основе малеинимидных связующих по ряду параметров (термостойкости, прочностным свойствам) превосходят эпоксидные композиции, что делает использование этих материалов очень перспективным, особенно в высокотехнологичных отраслях техники: космонавтике, автомобиле- и самолетостроении, электронике, электротехнике. В тоже время большинство бис-малеинимидов являются доста-

точно высокоплавкими веществами (т.пл. 100-200оС), что затрудняет их совмещение с другими компонентами систем, используемых для получения композиционных материалов, приводит к повышенным энергетическим затратам при их производстве и переработке. В связи с этим актуальной задачей является получение бис-малеинимидов с более низкими температурами плавления, что и явилось целью данной работы.

С этой целью был осуществлен синтез бутилового эфира 3,5-*бис*-малеинимидобензойной кислоты. Взаимодействием бутилового эфира 3,5-диаминобензойной кислоты с малеиновым ангидридом синтезировали *бис*-моноамид малеиновой кислоты и бутилового эфира 3,5-диаминобензойной кислоты, который циклизовали в среде ледяной уксусной кислоты в присутствии безводного ацетата натрия и получили бутиловый эфир 3,5-*бис*-малеинимидобензойной кислоты (т.пл. 85-87^{o}С).



Строение полученных соединений подтвердили данными ИК- и ЯМР ^{1}Н-спектроскопии.

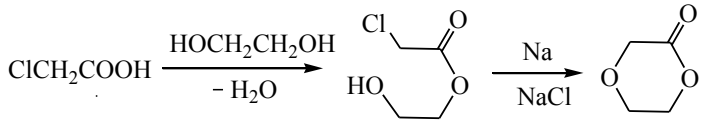
Исследование выполнено в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки России.

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ СИНТЕЗА МОНОМЕРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОАДСОРБИРУЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ

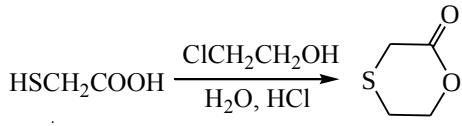
Мальцева Е.О.[(1)], *Кузнецов В.А.*[(2)], *Пестов А.В.*[(2)]
[(1)] Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
[(2)] Институт органического синтеза УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Проблема разработки новых биоразлагаемых пластиков является сегодня актуальной в связи с проблемой сверхнакопления синтетических полимеров в окружающей среде в виде бытовых отходов. Полимеры и сополимеры оксикислот обладают способностью полностью деструктировать с образованием нетоксичных продуктов, которые могут усваиваться многими живыми организмами. В медицинской практике человека из таких полимеров изготавливают хирургические саморассасывающиеся материалы. В качестве основных мономеров сегодня широко используют гликолид, лактид, пара-диоксанон, триметиленкарбонат и ε-капролактон. Данная работа посвящена разработке и синтезу новых мономеров для получения биоразлагаемых полимеров.

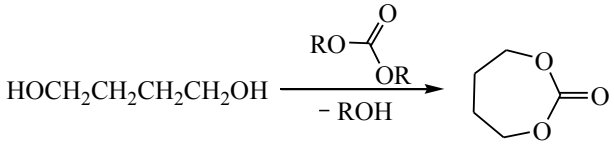
Для получения пара-диоксанона по стандартной процедуре используют обработку этиленгликолята натрия хлорацетатом натрия в ксилоле. Метод экспериментально неудобен и приводит к получению лактона с небольшим выходом. Нами предложен новый метод получения пара-диоксанона путем этерификации хлоруксусной кислоты этиленгликолем с последующим формированием лактонного цикла.



Для получения лактона S-(2-гидроксиэтил)тиогликолевой кислоты установлена возможность прямого проведения реакции S-гироксиалкилирования тиогликолевой кислоты 2-хлорэтанолом с последующим формированием лактона. Использование этиленкарбоната в качестве гидроксиалкилирующего агента ни к получению целевого продукта, ни к образованию сложного эфира не привело.



Синтез тетраметиленкарбоната проводили путем реакции переэтерификации диалкилкарбоната тетраметиленгликолем.



R: Et, Bu

Состав и строение полученных соединений подтверждены данными ИК-, ЯМР ^{1}H спектроскопии и элементного анализа. Выход составил до 70%. В дальнейшем предполагается полимеризация полученных соединений с использованием катионных катализаторов полимеризации.

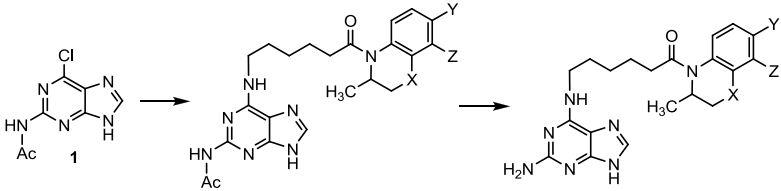
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-03-96085 урал_а.

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 2-АМИНОПУРИНА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФРАГМЕНТАМИ ХИРАЛЬНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОВ

Меньшикова А.А., Вигоров А.Ю., Груздев Д.А., Чулаков Е.Н., Левит Г.Л.
Институт органического синтеза УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

В настоящее время большое внимание уделяется синтезу и исследованию аналогов нуклеозидов, среди которых найдены соединения, проявляющие противовирусную и противоопухолевую активность [1]. Представляет интерес получение конъюгатов 2-аминопурина с гетероциклическими аминами, поскольку производные таких аминов проявляют разнообразную биологическую активность [2, 3].

Целью исследования являлось получение конъюгатов 2-аминопурина с индивидуальными энантиомерами хиральных гетероциклических аминов: 2-метил-1,2,3,4-тетрагидрохинолина, 2-метил-6-фтор-1,2,3,4-тетрагидрохинолина и 3,4-дигидро-3-метил-7,8-дифтор-2*H*-[1,4]бензоксазина.



X = CH_2, Y = Z = H (**2**, **5**); X = CH_2, Y = F, Z = H (**3**, **6**); X = O, Y = Z = F (**4**, **7**)

Исходные энантиомерно чистые гетероциклические амины (*R*)- и (*S*)-рядов были получены из рацематов с помощью метода кинетического разделения через амиды с оптически активными кислотами [4]. В результате ацилирования индивидуальных энантиомеров гетероциклических аминов хлорангидридом 6-фталимидокапроновой кислоты с последующим удалением фталоильной защитной группы гидразинолизом получены 6-аминокапроильные производные хиральных гетероциклических аминов, которые были использованы в качестве нуклеофилов в реакции с 2-ацетиламино-6-хлорпурином (**1**) (диметилацетамид, 100 °C, 12 ч). Выходы конъюгатов **2-4** составили 62-86%. Удаление защитной ацетильной группы щелочным гидролизом (1 M NaOH, 20 °C, 3 суток) приводило к целевым конъюгатам **5-7** с выходами 55-99%. Строение полученных соединений подтверждено рядом физико-химических методов анализа. Оптическая чистота целевых конъюгатов **5-7** подтверждена методом ВЭЖХ на хиральной неподвижной фазе.

Таким образом, впервые получены энантиомерно чистые производные гетероциклических аминов, включающие остаток 2-аминопурина и линкерный фрагмент, – перспективные субстраты для получения на их основе нуклеозидов, потенциальных противоопухолевых и противовирусных соединений.

1. Mikhailopulo I.A., Miroshnikov A.I. // Mendeleev Commun. 2011. V. 21. P. 57–68.

2. Katrizky A.R., Rachwal S., Rachwal B. // Tetrahedron. 1996. V. 52. P. 15031–15070.

3. Ilaš J., Anderluh P.S., Dolenc M.S. et al. // Tetrahedron. 2005. V. 61. P. 7325–7348.

4. Krasnov V.P., Gruzdev D.A., Levit G.L. // Eur. J. Org. Chem. 2012. P. 1471–1493.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 13-03-00674), УрО РАН (проект 12-П-3-1030), а также в рамках Государственной программы поддержки ведущих научных школ (грант НШ 3656.2014.3).

инсо-ХЛОРИРОВАНИЕ *трет*-БУТИЛКАЛИКС[4]АРЕНОВ

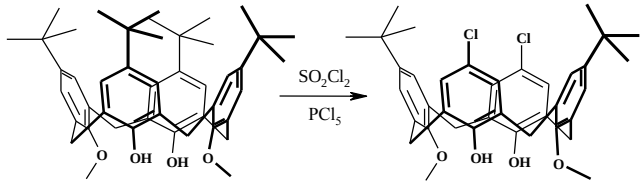
Митин В.В., Иванова Е.А., Прохорова П.Е.,
Глухарева Т.В., Моржерин Ю.Ю.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Функционализированные каликсарены представляют большой интерес в современной химии, поскольку данные соединения могут быть легко модифицированы по нижнему либо верхнему ободу, за счет чего молекула приобретает новые свойства, которые, в свою очередь, позволяют найти новую область применения [1].

Галогенпроизводные каликсаренов интересны и как индивидуальные вещества с полезными свойствами, и как интермедиаты при синтезе более сложных структур. Наиболее часто в литературе встречаются реакции йодирования и бромирования каликсаренов [2-4]. Гораздо меньше описаны в литературе *пара*-хлорпроизводные каликсарена, в основном их получают многостадийным синтезом из хлорфенола [5].

Ранее нашей исследовательской группой были описаны новые удобные методы получения хлорзамещенных каликсаренов с помощью хлористого сульфурила и гипохлорита натрия [6]

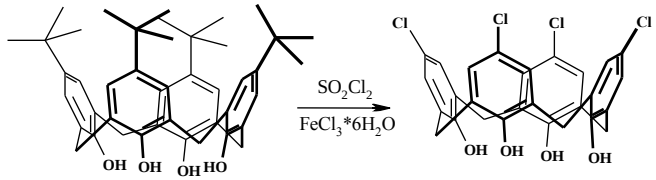
В данной работе мы исследовали реакции *инсо*-хлорирования каликсаренов. Показано, что при хлорировании дизамещенного по нижнему ободу каликсарена **1**, с выходом 59% образуется дихлорзамещенный продукт *инсо*-хлорирования **2.**



1 **2**

В качестве хлорирующего агента использовали хлористый сульфурил. Реакция проводилась в присутствии пентахлорида фосфора.

При проведении реакции в присутствии 6-водного хлорида железа (III) также происходит реакция *инсо*-хлорирования.



3 **4**

Но в данном случае наблюдается неполное протекание реакции и низкий выход конечного продукта.

Результаты работы будут более подробно изложены в рамках доклада.

1. Creaven B.S., Donlon D.F., McGinley J. // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. P. 893–962.

2. Kuhnert N., Le-Gresley A. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2001. V. 24. P. 3393–3398.

3. Arduini A., Ponchini A., Ungaro R. // Tetrahedron Lett. 1990. V. 31. P. 4653–4656.

4. Kumar S., Chawla H.M., Varadarajan R. // Tetrahedron Lett. 2002. V. 43. P. 7073–7075.

5. J. de Mendoza, P. M. Nieto, P. Prados // Tetrahedron. 1990. V. 46, № 2. P. 671–682.

6. Ivanova E.A., Glukhareva T.V., Morzherin Yu.Yu. // Chimica Techno Acta. 2013. V. 1. P. 2–8.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТИВОГЛИКОЗИЛИРУЮЩЕЙ И АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,3-ТИАДИАЗОЛА

Мусальникова А.В., Саватеева Е.А., Емельянов В.В., Калинина Т.А., Глухарева Т.В., Моржерин Ю.Ю.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Неферментативное гликозилирование белков (НГБ) – спонтанная химическая реакция между карбонильными группами моносахаридов и аминогруппами белков. Доказано участие НГБ в патогенезе сахарного диабета, в лечении которого успешно используются препараты липоевой кислоты – антиоксиданта и блокатора НГБ. С целью дальнейшего совершенствования фармакотерапии сахарного диабета представляет интерес исследовать противогликозилирующую и антиоксидантную

активность веществ, способных транформироваться в тиольные производные. К таким соединениям относятся производные 1,2,3-тиадиазола, способные трансформироваться в SH-замещенные производные 1,2,3-триазола в результате перегруппировки Димрота.

Для оценки способности производных 1,2,3-тиадиазола блокировать реакцию НГБ изучали накопление начального продукта НГБ фруктозамина (ФА) при инкубации бычьего сывороточного альбумина с глюкозой в присутствии исследуемых веществ. Скринингу были подвергнуты 12 соединений, отличающихся природой заместителей R_1 и R_2. Установлено, что производные 1,2,3-тиадиазола подавляют накопление ФА на 20-50% против контроля. Лидерами среди этих веществ были этиловый эфир 5-{N`-[1-(4-метоксифенил)-этилиден]-гидразино}-1,2,3-тиадиазол-4-карбоновой кислоты и 5-[3-(2-хлорэтил)-уреидо]-1,2,3-тиадиазол-4-карбоксамид, снижавшие накопление ФА в 1,5 – 2 раза, по сравнению с контролем, и превосходившие по ингибирующей способности вещество сравнения глутатион.

С целью оценки антиоксидантной активности производных 1,2,3-тиадиазола исследовали их влияние на скорость окисления аскорбиновой кислоты (АК) кислородом воздуха. Исследуемые вещества обладают дозозависимой способностью предотвращать окисление АК. Лидером проведенного скрининга было вещество5-[3-(2-хлорэтил)-уреидо]-1,2,3-тиадиазол-4-карбоксамид, снижавшее скорость окисления АК кислородом воздуха на 47%, по сравнению с контролем.

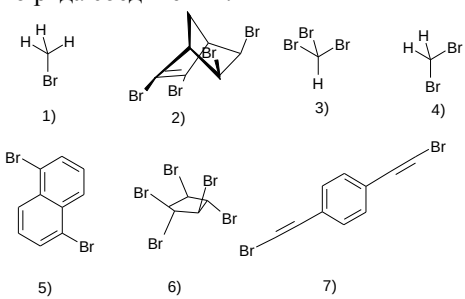
Ингибирование реакции НГБ тиолами мы связываем с их способностью к образованию полутиоацеталей и тиоацеталей при взаимодействии с глюкозой и промежуточными карбонильными продуктами НГБ. Механизм противогликозилирующей активности соединений класса 1,2,3-тиадиазола возможно связан с аналогичным действием продуктов их трансформации - SH-замещенных 1,2,3-триазолов. Также эти тиольные производные могут восстанавливать дегидроаскорбиновую кислоту до АК, снижая скорость убыли АК в модельной системе при окислении кислородом воздуха.

Таким образом, в проведенном исследовании впервые показана способность соединений класса 1,2,3-тиадиазолов выступать в качестве антиоксидантов и блокаторов реакции НГБ. Расширение круга исследуемых 1,2,3-тиадиазолов позволит установить взаимосвязь между их структурой и проявлением данных видов активности.

СТРУКТУРООБРАЗУЮЩИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КРИСТАЛЛАХ БРОМСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Насибуллина С.Э., Троицкая Е.А., Барташевич Е.В.
Южно-Уральский государственный университет
454080, г. Челябинск, пр. Ленина, д. 76

В настоящее время изучение структурообразующих контактов Hal….Hal, Hal….H в кристаллах является актуальной задачей, так как позволяет получить ценную информацию о межмолекулярных взаимодействиях, которые в свою очередь определяют структурные, термодинамические, теплофизические и другие свойства вещества. Целью нашего теоретического исследования явилось описание межмолекулярных взаимодействий с участием атома брома Br…Br в кристаллах галогенуглеводородов с помощью димерного подхода на примере представленного ряда соединений:



1) бромметан;
2) 2,3-экзо,экзо-5,6-тетрабромцикло[2.2.1]гептан
3) бромоформ;
4) дибромметан;
5) 1,5-дибромнафталин;
6) 1,2,3,4,5-пентабромциклопентан;
7) 1,4-бис(бромэтил)бензол

В ходе исследования была проведена локализация равновесной геометрии димеров посредством квантово-химических расчетов в приближении B97D/6-311** включающем дисперсионную поправку Гримме с помощью программы Firefly version 8.0.1, на суперкомпьютерном кластере Торнадо (ЮУрГУ).

Общее количество сформированных димеров составило 53. Была произведена оценка изменений геометрии, произошедшей в димерах при переходе из кристаллического окружения в газовую фазу. Оценка производилась с помощью критерия – среднеквадратичного отклонения расстояний, на которое произошло смещение атомов в результате оптимизации геометрии (величина RMSD).

В кристаллах исследуемых бромзамещенных структур наряду с галогенными связями Br….Br (тип II по классификации Г. Дисираджу) встречаются более слабые ван-дер-ваальсовые взаимодействия Br….Br (тип I). Максимальное отклонение геометрии структуры после оптимизации характерно для связей Br…Br в дибромметан. Минимальное значение RMSD характерно для 1,5-дибромнафталин.

Соединения	Контакты	RMSD, Å
дибромметан	Br….Br	1,134
	Br….H	0,219
бромметан	Br….Br	0,630
	Br….H	0,375

В результате статистического анализа было выявлено, что в изолированных димерах геометрия контактов Br…Br подверглась большим изменениям, чем геометрия контактов Br….H. Преимуществ в стабилизации взаимодействий за счет контактов типа II не было выявлено.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования РФ 2014г.

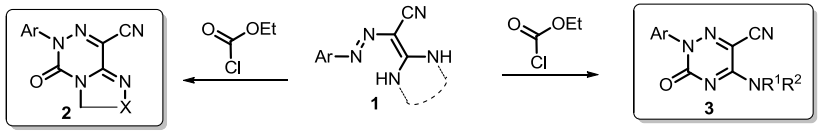
СИНТЕЗ МОНО- И БИЦИКЛИЧЕСКИХ 1,2,4-ТРИАЗИНОНОВ

Науменкова П.О., Книсс И.В., Гавлик К.Д., Бельская Н.П.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

1,2,4-Триазины и их производные проявляют широкий спектр биологической активности, включая противогрибковую, анти-ВИЧ, противораковую, противовоспалительную, анальгетическую и антигипертензивную активность [1]. Поэтому одним из перспективных направлений развития гетероциклической химии является разработка удобных методов получения 1,2,4-триазинов, содержащих фрагменты природных соединений и фармакофорные группы.

Удобными исходными соединениями для конструирования триазинового цикла, являются арилгидразоноамидины **1**, содержащие в своей структуре линейный или циклический амидиновый фрагмент. Одним из активных электрофильных агентов, широко используемым для гетероциклизаций, который позволяет ввести в молекулы синтезируемых соединений одноуглеродный фрагмент, является этилхлроформиат.

Мы провели исследование реакции амидиногидразонов **1** с этилхлорформиатом в различных условиях, что позволило нам получить серию новых бициклических пиримидо-1,2,4-триазинонов **2** и моноциклических 1.2,4-триазинов **3**.



Индивидуальность и структура полученных соединений установлена с помощью данных ЯМР ^{1}H, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии. На основании данных УФ-спектроскопии были изучены электронные характеристики полученных продуктов.

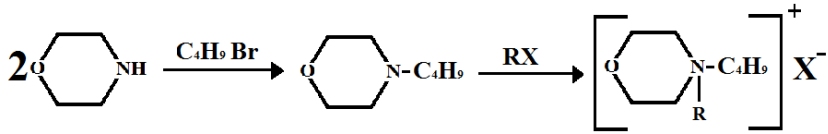
1. Nassar I.F. // J. Heterocyclic Chem. 2013. V. 50. P. 129–134.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ N-БУТИЛМОРФОЛИНИЯ

Орликова Ю.А.
Тверской государственный университет
170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33

К важнейшим шестичленным неароматическим циклам с двумя гетероатомами относится морфолин (тетрагидрооксазин), который по строению и свойствам является одновременно вторичным амином и циклическим эфиром. Гидрохлориды морфолина и четвертичные соли N-алкилморфолиния представляют интерес как антистатические препараты, бактерициды, ингибиторы коррозии.

В настоящей работе получены четвертичные соли N-бутилморфолиния содержащие длинноцепочечные радикалы и принадлежащие к классу катионных поверхностно-активных веществ (ПАВ). N-бутилморфолин получен алкилированием морфолина бутилбромидом (соотношение реагентов 2:1) без растворителя при 50-60 °С в течение 6-8 часов; продукт реакции перегоняли в вакууме. Четвертичные соли N-бутилморфолиния получены кватернизацией высшими алкилгалогенидами при 60-70 °С в течение 8-10 часов.



где: R = C_9H_{19}; $C_{10}H_{21}$; $C_{12}H_{25}$; $C_{16}H_{33}$.

X = Br; I.

Четвертичные соли представляют собой кристаллические вещества; состав и строение подтверждены элементным анализом и ПМР-

спектроскопией. Принадлежность к катионным ПАВ подтверждена тестом с бромфеноловым синим и перманганатной пробой. Изучены коллоидно-химические свойства водных растворов четвертичных солей N-алкилбутилморфолиния; снижение поверхностного натяжения воды, пенообразующая и смачивающая способности. Показано, что все исследованные соли принадлежат к мицеллообразующим ПАВ и снижают поверхностное натяжение воды до 48-32 мН/м в зависимости от длины гидрофобного радикала.

ИССЛЕДОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ РЕАКЦИИ ИЗОНИТРИЛОВ С АЛКЕНАМИ И О-НУКЛЕОФИЛАМИ

Панфилова Ю.О., Иванцова М.Н., Миронов М.А.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Реакции алкенов, содержащих электрон-акцепторные группы, с изонитрилами и О-нуклеофилами были практически не изучены вплоть до начала нашего исследования.

Ранее нашей группой было обнаружено, что алкены **1** вступают в реакцию с *орто*- или *пара*-нитрофенолами **3** и алифатическими изонитрилами **2** в полярных апротонных растворителях (ацетонитрил, ДМФА). Относительно невысокий первоначальный выход продуктов реакции **4** (30-35%) удалось увеличить до 85-95% при проведении оптимизации данной реакции путем замены растворителя на смесь ацетонитрил-вода-пиридин. Таким образом, меняя соотношение компонентов в данной смеси, мы добивались максимального выхода конечного продукта в каждом конкретном случае.

R^1= Ph, 3-MeO-C_6H_4, 4-F-C_6H_4, 4-Cl-C_6H_4, Pyr, *i*-Pr, c-C_6H_{11}

R^2= CN, COOEt **R^3 = t-Bu, c-C_6H_{11}, 1-Adamantyl**

В результате были получены различные производные пропионамида **4**, строение которых было доказано с помощью масс-спектрометрии, данных спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C, элементного и рентгеноструктурного анализа.

В целом реакция алкенов **1** с изонитрилами и гидроксисоединениями позволяет получать новые структуры, недоступные с помощью известных ранее мультикомпонентных реакций.

В работе использовались результаты, полученные в лаборатории «Комплексных исследований и экспертной оценки органических материалов» ЦКП УрФУ.

Работа выполнена при финансовой поддержке УрФУ в рамках реализации Программы развития УрФУ для победителей конкурса «Молодые ученые УрФУ».

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ АЛКИЛИМИДАЗОЛИНОВ

Петрова В.Е.
Тверской государственный университет
170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33

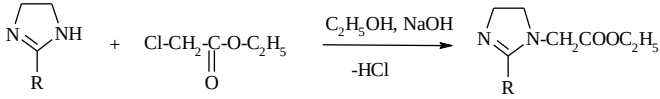
Разработка новых видов поверхностно-активных веществ, обладающих улучшенными свойствами и имеющие перспективы дальнейшего использования – одно из важных современных направлений в органической химии. В публикациях последних лет присутствует большое количество работ посвященных получению новых производных имидазолина. Полученные исследователями алкилимидазолины обладают высо-

кой термостабильностью, низкой токсичностью, биоразлагаемостью, бактерицидной активностью, кроме того, обладают высокими антикоррозионными свойствами.

Для увеличения эффекта использования поверхностно-активных веществ необходимы исследования влияния структурных факторов молекул на их физико-химические свойства. С этой целью в настоящей работе были синтезированы производные 2-алкилимидазолинов и изучены их коллоидно-химические свойства.

Для синтеза 2-алкилимидазолинов был использован каталитический низкотемпературный метод. Конденсацию карбоновых кислот и этилендиамина в мольном соотношении 2:1 осуществляли нагреванием реакционной смеси в растворителях (бензол, толуол и др.) в присутствии катализатора – катионообменной смолы КУ-2/8 в количестве 20% от массы исходного сырья при 80–120 °С в течение 6–8 часов. Выход 80-82%. Полученные 2-алкилимидазолины с R: $C_{11}H_{23}$; $C_{13}H_{27}$; $C_{15}H_{31}$; $C_{17}H_{35}$ кристаллы белого цвета хорошо растворимые в хлороформе с температурами плавления от 97 до 112ºС были очищены перекристаллизацией из спирта. Строение соединений подтверждено данными ИК-спектроскопии.

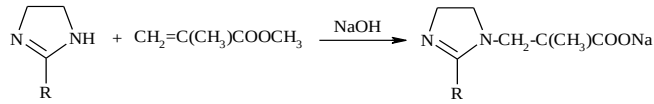
Синтезированные 2 - алкилимидазолины были использованы в качестве нуклеофилов для создания замещенных производных имидазолина. По модифицированной методике реакцию вели с этиловым эфиром монохлоруксусной кислоты в полярном растворителе (изопропиловом спирте) при эквимолярных соотношениях исходных веществ и эффективном механическом перемешивании. Реакцию вели при температуре 60 - 75 ˚С в течение 3 часов.



R=$C_{11}H_{23}$,$C_{13}H_{27}$,$C_{15}H_{31}$,$C_{17}H_{35}$

Соединения в виде кристаллов бело-бежевого цвета с температурами плавления от 125 до 168ºС промывали эфиром, сушили в вакууме. Проведен хроматогрфический анализ соединений (на силуфольных пластинах, элюэнт: 6 ч бензол – 1 ч ацетон – 0,1 ч метанол). Строение полученных соединений подтверждено данными ИК-спектроскопии.

Амфолитизацию метилового эфира акриловой кислоты и 2-алкилимидазолинов осуществляли при стехиомерическом соотношении реагирующих компонентов в воде при pH= 7,5 и температуре 45 ºС. Продолжительность реакции 4 часа.



$R=C_{11}H_{23}$, $C_{13}H_{27}$, $C_{15}H_{31}$, $C_{17}H_{35}$

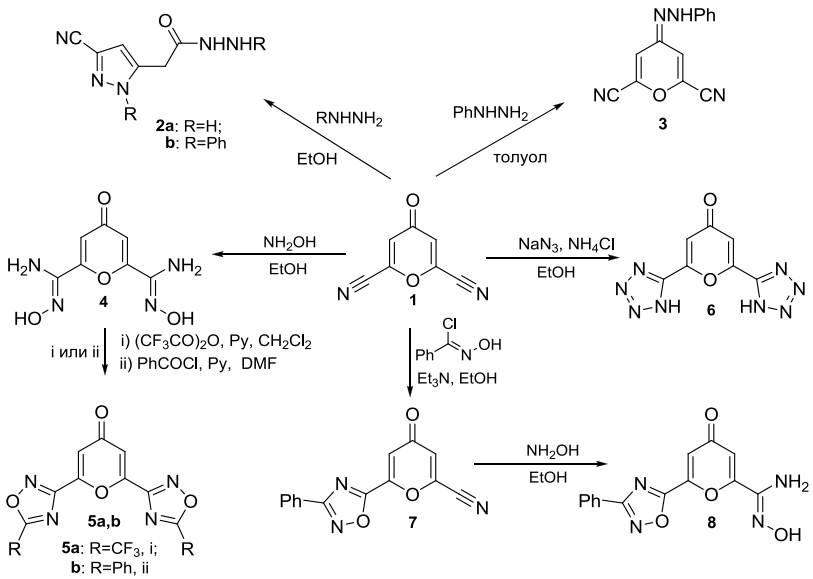
Полученные в работе производные алкилимидазолинов эффективно снижают поверхностное натяжение водных и хлороформных растворов.

РЕАКЦИИ 2,6-ДИЦИАНО-4-ПИРОНА С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Пиксин С.Е., Обыденнов Д.Л., Сосновских В.Я.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

2,6-Дициано-4-пирон **1** представляет собой симметричный полифункциональный субстрат, в котором пироновое кольцо активировано двумя цианогруппами. Ранее нами было показано, что 2-циано-4-пироны обычно реагируют с *N*-нуклеофилами с раскрытием пронового цикла и образованием гетероциклических соединений [1]. Мы обнаружили, что направление реакции пирона **1** с нуклеофильными реагентами находится в сильной зависимости от их природы и наличия кислотных катализаторов, что приводит к получению новых производных пиразола или 4-пирона.

Реакция 2,6-дициано-4-пирона **1** с такими сильными нуклеофилами, как гидразин и фенилгидразин, в этаноле протекает с раскрытием пронового кольца и образованием пиразолов **2**, тогда как взаимодействие с фенилгидразином в толуоле дает фенилгидразон **3**. При обработке исходного динитрила **1** избытком гидроксиламина был выделен бисамидоксим **4**, последующее ацилирование которого позволяет получить 2,6-бис(1,2,4-оксадиазол-3-ил)-4-пироны **5**. Реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения 2,6-дициано-4-пирона в присутствии кислотного катализа с азидом натрия приводит к образованию только бистетразола **6,** продукта атаки по обеим цианогруппам, тогда как в случае окиси бензонитрила был выделен исключительно моноаддукт, пирон **7**. Нитрил **7** обладает высокой химической активностью и способен реагировать с молекулой гидроксиламина с образованием амидоксима **8.**



Таким образом, 2,6-дициано-4-пирон **1** оказался полезным субстратом для синтеза на его основе новых производных пиразола **2** и 4-пирона **3–8**. Данные соединения представляют интерес как с точки зрения их биологической активности, так и возможности применения в разнообразных химических превращениях.

1. Obydennov D.L., Sidorova E.S., Usachev B.I. et al. // Tetrahedron Lett. 2013. № 54. P. 3085–3087.

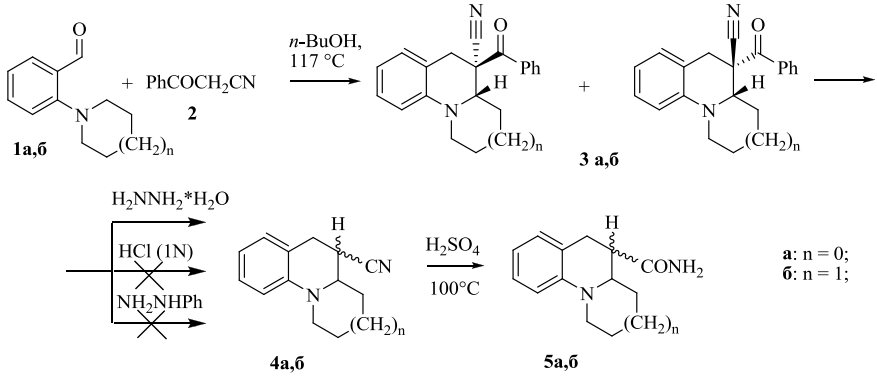
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-31925 мол_а) и Программы развития УрФУ для победителей конкурса «Молодые ученые УрФУ».

ТРЕТ-АМИНОЭФФЕКТ В СИНТЕЗЕ 3-ЦИАНО- И 3-КАРБАМОИЛ-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОХИНОЛИНОВ

Полуйкова А.А., Платонова А.Ю., Глухарева Т.В., Моржерин Ю.Ю.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Ранее [1] нами было исследовано взаимодействие 2-диалкиламинобензальдегидов **1а,б** с бензоилацетонитрилом **2.** Показано, что реакция приводит к образованию *орто*-винил-*N,N*-

диалкиланилинов, которые, в свою очередь, циклизуются с образованием конденсированных 3-бензоил-1,2,3,4-тетрагидрохинолино-3-карбонитрилов **3а,б**. В данной работе нами было установлено, что при взаимодействии 3-бензоил-1,2,3,4-тетрагидрохинолинов с гидразингидратом происходит отщепление бензоильной группы с образованием хинолино-3-карбонитрилов **4а,б**.



Согласно результатам проведенных экспериментов, отщепление бензоильной группировки не происходит при кипячении 3-бензоил-1,2,3,4-тетрагидрохинолино-3-карбонитрилов **5а,б** в соляной и серной кислотах.

Реакцией гидролиза хинолин-3-карбонитрилов **4а,б** при кипячении в концентрированной серной кислоте были получены хинолин-3-карбоксамиды **5а,б**. Продукты также получены в виде смеси диастереомеров, соотношение 3:1.

Следует отметить, что ранее 1,2,3,4-тетрагидрохинолины, содержащие в положении 3 нитрильную и карбоксамидную группы, ранее описаны не были.

Таким образом, нами предложен подход к синтезу конденсированных 3-циано- и 3-карбамоил-1,2,3,4-тетрагидрохинолинов, включающий реакцию Рейнхоудта с последующим отщеплением и модификацией заместителей.

1. Платонова А.Ю., Глухарева Т.В., Зимовец О.А. и др. Синтез и кинетика циклизации 3-(диалкиламинофенил)-2-(фенилкарбонил)-проп-2-еннитрилов // Химия гетероциклических соединений. 2013. № 5. С. 788–797.

Работа выполнена при финансовой поддержке конкурса научных проектов, выполняемых молодыми учеными (грант 14-03-31944 мол_а).

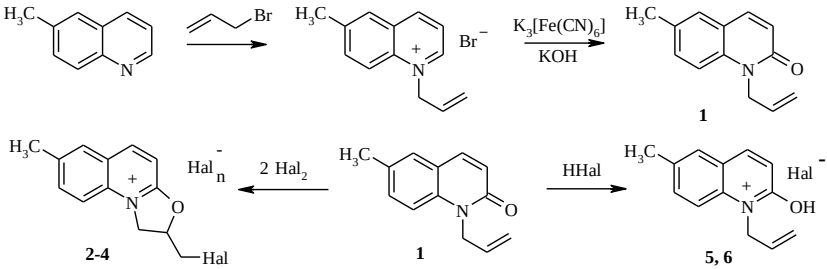
СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ N-АЛЛИЛ-6-МЕТИЛ-2-ХИНОЛОНА

Поплаухина А.С., Вершинина Е.А., Ким Д.Г.
Южно-Уральский государственный университет
454080, г. Челябинск, пр. Ленина, д. 76

Известно, что оксазолохинолины обладают различной биологической активностью, чем привлекают широкое внимание исследователей [1].

В настоящей работе с целью получения новых оксазолохинолиниевых систем нами изучено взаимодействие N-аллил-6-метил-2-хинолона (**1**) с галогенами (хлором, бромом и иодом) и галогеноводородными кислотами. Соединение **1** получено окислением бромида N-аллил-6-метилхинолиния гексацианоферратом (III) калия в щелочной среде.

Установлено, что галогенирование соединения **1** в ледяной уксусной кислоте протекает по схеме реакции галогенциклизации с образованием соответствующих галогенидов **2**-**4**. В реакции с иодом, как правило, образуется трииодид 2-иодметил-7-метил-1,2-дигидрооксазоло[3,2-*a*]хинолиния (**4**).



2 Hal = Cl, n = 1; **3** Hal = Br, n = 1; **4** Hal = I, n = 3;
5 Hal = Cl; **6** Hal = Br

Найдено, что взаимодействие N-аллил-6-метил-2-хинолона (**1**) с хлороводородной и бромоводородной кислотами в ацетонитриле приводит к образованию солей **5**, **6** соответственно, при этом присоединение галогенводорода по двойной связи не происходит, а идет протонирование по атому кислорода. Структура соединения **6** подтверждена данными РСА.

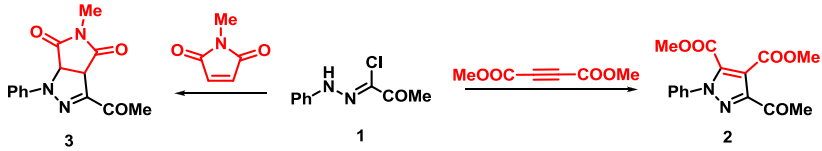
Индивидуальность и структура полученных соединений доказана с помощью тонкослойной хроматографии, а также методами хромато-масс- и ЯМР ^{1}H спектрометрии.

1. Украинец И.В., Моспанова Е.В., Джарадат Н.А. и др. 4-Гидроксихинолоны-2. 204. Арилалкиламиды 1-аллил-4-гидрокси-6,7-диметокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновой кислоты. Синтез, бромирование и анальгетические свойства // Химия гетероциклических соединений. 2012. № 9. С. 1445–1446.

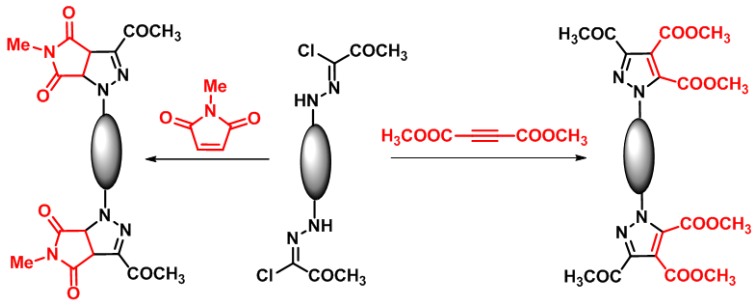
ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ГИДРАЗОНОИЛХЛОРИДОВ С ДИПОЛЯРОФИЛАМИ

Попова А.В., Елисеева А.И., Бельская Н.П.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Известно, что гидразоноилхлориды являются удобными субстратами реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения. Взаимодействие гидразоноилхлоридов **1** с диполярофилами, такими как диметиловый эфир ацетилендикарбоновой кислоты и метилмалеимидом, приводит к образованию пиразолов **2** и **3** [1, 2].



Для сравнения физических и химических свойств, а также исследования механизма реакции и свойств полученных соединений мы получили бис(гидразоноилхлориды) **4** и изучили их взаимодействие с диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты и метилмалеимидом с образованием продуктов **5** и **6**.



В результате исследования спектральных данных были выявлены фотофизические свойства полученных пиразолов **2**, пирролопиразолов **3** и биспродуктов **5** и **6**.

1. Gotthardt R. // Chemische Berichte. 1979. V. 112. P. 1206, 1209, 1218.

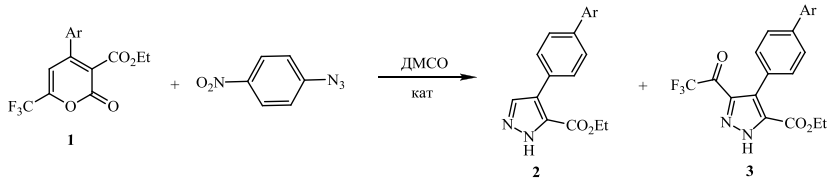
2. Ead H.A., Hassaneen H.M., Abdallah M.A. // Arch. Pharm. 1991. V. 324. P. 35–37.

НЕОЖИДАННОЕ ОБРАЗОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗОЛ-3-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ АКТИВИРОВАННЫХ 2-ПИРОНОВ С *п*-НИТРОФЕНИЛАЗИДОМ

Попова Н.В., Усачев С.А., Сосновских В.Я.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

1,2,3-триазолы являются важным классом органических соединений, интерес к которому в последнее время только усиливается. Различные производные 1,2,3-триазолов находят многочисленные применения как в медицине, так и в промышленности и в сельском хозяйстве.

В ходе более ранних работ по изучению свойств 4-арил-6-(трифторметил)-2*H*-пиран-2-онов **1** по отношению к нуклеофилам нами был найден способ синтеза на их основе 4,5-замещённых 1,2,3-триазолов при реакции с азидом натрия. В продолжении этой темы нами была проведена подобная реакция с п-нитрофенилазидом.



В первую очередь были опробованы условия классической реакциии CuAAC. В результате, нами с выходом 25% был выделен описанный ранее пиразол **2**. Образование продукта **2** можно объяснить тандемным прохождением ряда электроциклических реакций вслед за 1,3-диполярным циклоприсоединением и последующей деструкцией образованного интермедиата. Спектр ЯМР ^{1}H для этого соединения, описанный в литературе, совпадает с полученным нами.

Далее было исследовано влияние каждого из участников на ход реакции и деструкции интермедиата. В ходе экспериментов был также выделен недетрифторацилированный пиразол **3**, что, скорее всего, связано с несколькими вариантами разрыва углерод-углеродной связи пиранового цикла.

Полученные результаты представляют собой интересное химическое превращение ранее не описанное в литературе. Пиразолы **2** и **3** имеют альтернативные пути синтеза из ацетиленов и диазоуксусного эфира с низким выходом при длительном кипячении в бензоле, что делает нашу реакцию конкурентным методом их синтеза.

Работа выполнена при финансовой поддержке УрФУ в рамках реализации Программы развития УрФУ для победителей конкурса «Молодые ученые УрФУ».

СИНТЕЗ ГЕКСАФТОРФОСФАТОВ И ТЕТРАФТОРБОРАТОВ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЯ И ИХ ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

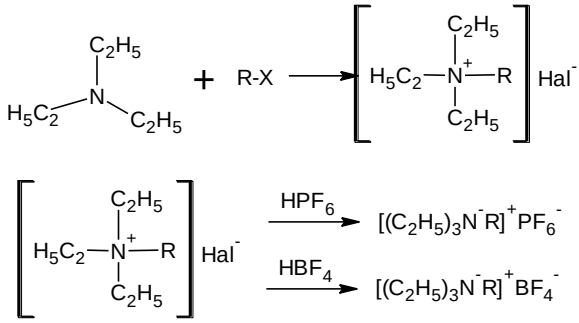
Постнова О.И.
Тверской государственный университет
170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33

Гексафторфосфаты четвертичного аммония, диалкилимидазолия и N-алкилпиридиния, полученные еще в начале 90-х годов XX века, принадлежат к классу гидрофобных низкотемпературных ионных жидкостей (ИЖ). Устойчивость и химическая инертность этих органических соединений наряду с коммерческой доступностью в значительной степени способствовала развитию исследований в области синтеза, катализа и др. областях органической химии. Гидрофобность гексафторфосфа-

тов и тетрафторборатов является значительным преимуществом при их применении в качестве ионных жидкостей. Учитывая, что в некоторых процессах органической химии, приходится использовать ИЖ при повышенных температурах важным становится вопрос относительно их стабильности.

Поэтому целью данной работы было исследования термической стабильности гексафторфосфатов и тетрафторборатов тетраалкиламмония.

Гексафторфосфаты и тетрафторбораты тетраалкиламмония были получены из галогенидов тетраалкиламмония, путем метатезиса галогенид-аниона на PF_6^- и BF_4^- соответственно. Исходные галогениды были получены в результате реакций кватернизации триэтиламина различными алкилгалогенидами (схема):



где, R=CH_3, C_4H_9, C_6H_{13}, C_8H_{17}, $C_{10}H_{21}$, $CH_2C_6H_5$ Hal=Br^-, I^-

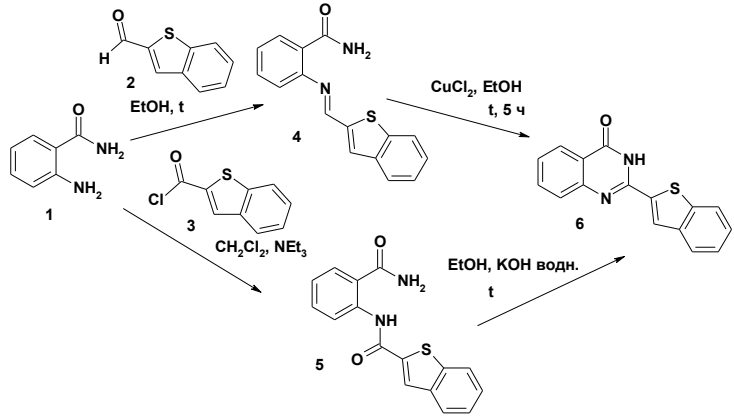
Термическую стабильность гексафторфосфатов и тетрафторборатов изучали методом термогравиметрии. Для сравнения была изучена термическая стабильность исходных галогенидов тетраалкиламмония. Нами показано, что замена галоид-иона на анионы PF_6^- и BF_4^- приводит к повышению температуры плавления солей (что не позволяет отнести исследованные соединения к низкотемпературным ионным жидкостям) и температуры разложения. В общем случае гексафторфосфаты и тетрафторбораты устойчивы до 320-360^{0}C и постепенно разлагаются в интервале 350-450^{0}C. Галогениды тетраалкиламмония устойчивы лишь до 160-200^{0}C и быстро разлагаются в интервале 190-250^{0}C.

ЭФФЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА 2-ТИЕНИЛ- И 2-(ТИОНАФТЕН-2-ИЛ)ХИНАЗОЛИН-4(3H)-ОНОВ

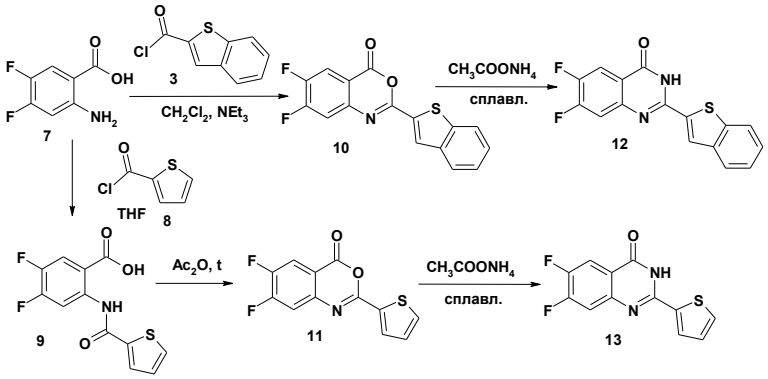
Потеева А.Д., Носова Э.В.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Введение 2-тиенильного и тионафтен-2-ильного фрагментов в положение 2 хиназолинов позволяет получать соединения с уникальным спектром биологической активности [1]. Предложенные в работе [2] методы получения соединения **6**, основанные на кросс-сочетании 2-хлорхиназолинона с тионафтен-2-борной кислотой либо окислительном амидировании 2-гидроксиметилтионафтена, трудоемки.

Нами предложены удобные синтетические подходы к хиназолинону **6** с использованием 2-аминобензамида **1**. Основание Шиффа **4** было получено взаимодействием **1** с альдегидом **2** в кипящем этаноле, далее **4** подвергалось окислительной циклизации в хиназолинон **6** при нагревании в присутствии $CuCl_2$. Интермедиат **5**, полученный при взаимодействии **1** с хлорангидридом **3** при комнатной температуре в присутствии триэтиламина, подвергался циклизации в **6** при кратковременном кипячении в 5%-ном растворе KOH.



Фторсодержащие производные **12, 13** получены на основе дифторантраниловой кислоты **7**, на заключительной стадии осуществлялось сплавление бензоксазинонов **10, 11** с ацетатом аммония.



1. Palanki M.S.S, Erdman P.E., Ren M. et al. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2003. V. 13. P. 4077–4080.

2. Sharif M., Opalach J., Langer P. et al. // RSC Advances. 2014. V. 4. P. 8–17.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-03-00340) и Совета по грантам Президента РФ (грант НШ-3656.2014.3).

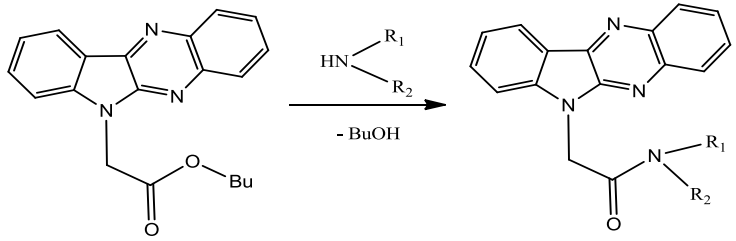
АМИНОЛИЗ БУТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ГЕТАРИЛУКСУСНЫХ КИСЛОТ АМИНОПОЛИОЛАМИ

Кометиани И.Б., Кудрявцева Т.Н., Кобыльской С.Г., Процевская А.В.
Курский государственный университет
305000, г. Курск, ул. Радищева, д. 33

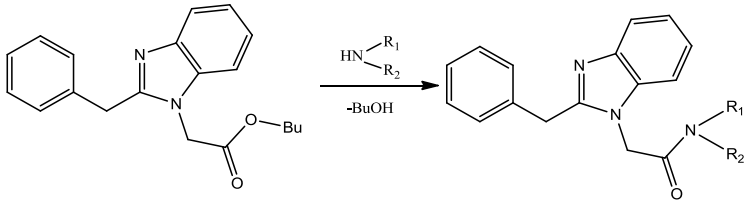
Производные индола, хиноксалина и бензимидазола находят широкое применение в качестве лекарственных препаратов с широким спектром активности. Некоторые аминополиолы также используются в фармацевтике, например, в качестве детоксицирующих средств (N-метилглюкамин или 1-дезокси-1-(метиламино)-D-глюцитол), выступают в качестве антацидов системного действия (трисамин или трис(гидроксиметил)метанамин). Аминополиолы применяют при изготовлении водорастворимых форм некоторых лекарственных веществ кислого характера (циклоферон) [1].

С целью поиска новых физиологически активных производных дибазола и индолхиноксалина, обладающих высокой биологической доступностью, исследованы реакции амминолиза бутил-2-(6H-индоло[2,3-b]хиноксалин-6-ил)ацетата (уравнение 1) [2] и бутил-2-(2-

бензил-1H-бензо[d]имидазол-1-ил)ацетата (уравнение 2) некоторыми аминополиолами (диэтаноламином, трис(гидроксиметил)метанамином, N-метилглюкамином) в бутаноле:



(1)



(2)

Структура полученных амидов подтверждена методами ИК-спектроскопии и хроматомасс-спектрометрии.

Методом тонкослойной хроматографии с денситометрией были определены константы скорости реакции аминолиза при различных температурах и рассчитаны энергии активации. Найдено, что скорость аминолиза определяется характером аминополиола и является максимальной для N-метилклюкамина и минимальной для трис(гидроксиметил)метанамина. Показано, что гетарильный фрагмент, связанный с остатком уксусной кислоты, не оказывает значительного влияния на кинетические характеристики реакции аминолиза в изученных условиях.

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства. М., 2010. 1216 с.

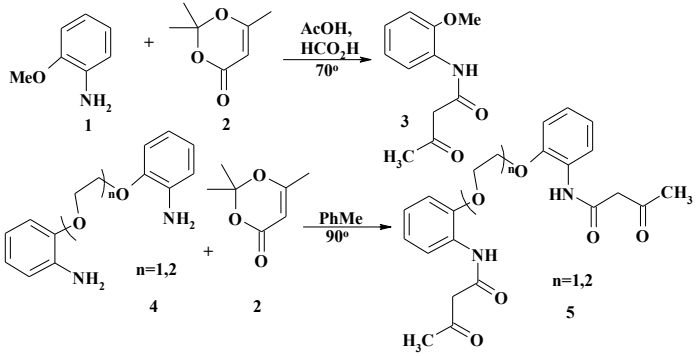
2. Кометиани И.Б., Кобыльской С.Г., Кудрявцева Т.Н. Аммонолиз бутил-2-(6*H*-индоло[2,3-b]хиноксалин-6-ил)ацетата аминополиолами // Учен. зап. : Электрон. науч. журн. Курск. гос. ун-та. 2013. № 3 (27), ч. 2. URL: http://www.scientific-notes.ru/pdf/032-015.pdf (дата обращения: 15.03.2014).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ АЦЕТОАЦЕТАНИЛИДОВ И ИХ ПОДАНДОВ

Радионова Е.С., Титова Ю.А., Федорова О.В.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

С целью получения ацетоацетанилид-содержащих подандов **5**, которые интересны как прекурсоры для синтеза дигидропиримидин-содержащих подандов по реакции Биджинелли, были выполнены исследования по синтезу модельных ацетоацетанилидов **3**.



Было установлено, что оптимальными условиями для получения ацетоацетанилидов **3** являются нагревание ароматических аминов **1** с 2,2,6-триметил-4Н-1,3-диоксин-4-оном **2** в уксусной кислоте в присутствии следовых количеств муравьиной кислоты. Однако при переходе к подандам **5** эта методика себя не оправдала, поскольку целевые продукты **5** были получены с чрезвычайно низкими выходами. Дальнейшие исследования показали, что нагревание амино-подандов **4** с реагентом **2** в толуоле дает ацетоацетанилид-содержащие поданды **5** с выходом 40-50%.

Методом экстракции пикратов определен процент экстракции катионов некоторых металлов из воды в хлороформ, результаты будут представлены в докладе.

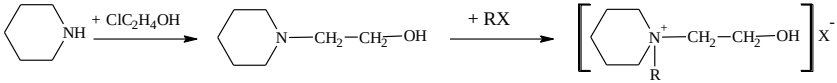
Работа выполнена при финансовой поддержке ведущих научных школ (грант НШ-3656-2014.3), проектам УрО РАН 12-П-234-2003 и 12-П-3-1030, и при финансовой поддержке Президента РФ.

БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ N-(β-ГИДРОКСИЭТИЛ)ПИПЕРИДИНИЯ

Рыбаков Е.В.
Тверской государственный университет
170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33

Пиперидиновый цикл входит в состав различных природных соединений, многие из которых являются ценными лекарственными веществами с разнообразными веществами с разнообразным фармакологическим действием: н-холиноблокирующим, анестезирующим, психотропным, антихолиноэстеразным. Производные пиперидинов, содержащие в составе молекул гидроксильные группы используются в фармакологии нейролетиков и анальгетиков. Поскольку сочетают в себе фармакофорные фрагменты – азотосодержащий цикл и остаток этаноламина.

С целью изучения свойств производных пиперидина, содержащих в радикале гидроксильную группу в настоящей работе синтезирован N-(β-гидроксиэтил)пиперидин и на его основе получены четвертичные соли, содержащие радикалы различной длины и структуры и изучены их поверхностные и биологические свойства. Синтез соединений представлены ниже:



Где R = C_4H_9; $CH_2C_6H_5$; CH_2=$CHCH_3$; $C_{10}H_{21}$;$C_{12}H_{25}$; $C_{16}H_{33}$; X = Cl; Br; I.

Полученные соединения охарактеризованы данными элементного анализа, ИК – спектроскопией, которые подтверждают состав и строение синтезированных соединений.

Соединения с длинноцепочечными радикалами принадлежат к катионным поверхностно-активным веществам, что подтверждено тестом и значением поверхностного натяжения водных растворов ($\tau_{ккм}$ = 28 мН/м). Антибактериальную активность синтезированных соединений изучали методом диффузии в агар на среде Muller-Hunton по отношению к тест-культурам микроорганизмов – грамположительным т грамотрицательным Escheriehia coli, полученные результаты указывают на большую антимикробную активность N-лаурил, N-(β-гидроксиэтил)пиперидиния.

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА СУЛЬФИРОВАНИЯ 4-БРОМАКРИДОНА

Семикин В.А., Яр Зар Хтун, Черемисинова Е.А., Розанова Е.Н.
Курский государственный университет
305000, г. Курск, ул. Радищева, д. 33

Акридонсульфокислоты являются побочным продуктом в синтезе акридонов при циклизации соответствующих N-фенилантраниловых кислот в среде концентрированной серной кислоты. При этом акридонсульфокислоты обладают рядом ценных свойств, например, многие из них обладают умеренной антибактериальной активностью. Помимо биологической активности для соединений этого класса обнаружено свойство, заключающееся в снижении скорости коррозии металлов в растворах.

Поэтому поиск новых перспективных продуктов в данном ряду, удобных и эффективных методик их синтеза, определение кинетических характеристик процесса является достаточно важной практической и технологической задачей.

Было исследовано сульфирование 4-бромакридона концентрированной серной кислотой (с содержанием 93,5±0,5 %) при мольном соотношении 4-бромакридон : H_2SO_4 1 : 7 при температурах: 140, 160, 180 и 200 ^{0}C.

Чистоту исходных соединений и продуктов реакции проверяли методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) сравнением с эталонными образцами. Структура продуктов реакции была подтверждена данными ТСХ, а также методами ИК-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии. Для анализа применяли пластины «Сорбфил» ПТСХ-АФ-В-УФ. В качестве элюента использовали смесь состава «толуол : ацетон : этанол : 1%-я соляная кислота» объемным соотношением 5:5:5:0,1. Обработку хроматограмм и изучение кинетики процесса проводили на денситометре «Денскан», с помощью программы «Сорбфил 1.8».

Процесс сульфирования протекает лишь при значительном избытке серной кислоты, которая выступает и как реагент, и как растворитель по отношению, как к исходному соединению, так и к продукту реакции. В результате проведенных экспериментов определено, что наиболее интенсивно реакция протекает при 200^{0}C. Анализ реакционной смеси синтеза при данной температуре показал, что происходит полное расходование 4-бромакридона, но с образованием других продуктов, например, дисульфопроизводных 4-бромакридона. Они загрязняют це-

левой продукт, выход которого заметно ниже, чем при проведении реакции при 160 и 180^0C.

С целью оптимизации условий проведения реакции были определены её кинетические параметры. По результатам кинетических исследований была рассчитана энергия активации реакции, равная -92,366 кДж/моль. Были найдены константы скорости реакции для каждой из температур, равные $1{,}276 \cdot 10^{-4}$, $1{,}360 \cdot 10^{-4}$, $2{,}130 \cdot 10^{-4}$ и $6{,}156 \cdot 10^{-4}$ для 140, 160, 180 и 200^0C соответственно.

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что наиболее быстро и глубоко процесс протекает при 200 ^{0}C, но т.к. при этой температуре наблюдается образование побочного продукта - 4-бромакридондисульфокислоты, то более целесообразно вести реакцию при 180^0C.

В промышленном производстве чистота получаемых соединений должна обеспечиваться с помощью технологических операций очистки и выделения. Но при этом необходимо знать, как воздействуют исходные вещества и продукты реакции на материал технологического оборудования. Поэтому дальнейшие исследования сульфирования 4-бромакридона предполагается проводить в данном направлении.

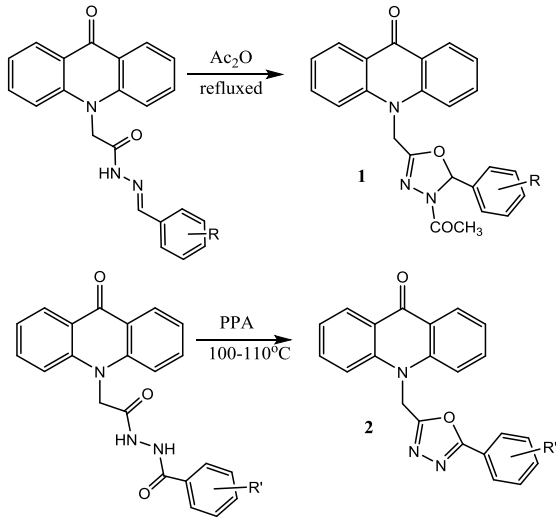
СИНТЕЗ 1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОВ И 4-АЦИЛ-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛИНОВ – ПРОИЗВОДНЫХ АКРИДОНУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Кудрявцева Т.Н.[(1)], Сысоев П.И.[(1)], Сергеева Н.Н.[(1)], Климова Л.Г.[(2)]
[(1)] Курский государственный университет
305000, г. Курск, ул. Радищева, д. 33
[(2)] Курский государственный медицинский университет
305041, г. Курск, ул. К. Маркса, д. 3

С целью поиска новых биологически активных соединений в ряду производных акридонуксусныхых кислот (АУК) осуществлен синтез 1,3,4-оксадиазолов и 4-ацил-1,3,4-оксадиазолинов, содержащих акридоновый фрагмент.

5-Арилзамещенные 4-ацетил-4,5-дигидро - 1,3,4-оксадиазол-2-ил-N-метилакридоны (**1**) были получены кипячением арилиденгидразидов N-акридонуксусной кислоты в уксусном ангидриде.

Реакцией внутримолекулярной циклоконденсации несимметричных 1,2-диацилгидразинов АУК под действием полифосфорной кислоты синтезированы 5-замещенные-1,3,4-оксадиазол-2ил-N-метилакридоны (**2**).



R: H (**a**); 2-Cl (**b**); 4-Cl (**c**); 2-Br (**d**); 4-Br (**e**); 2-NO_2 (**f**); 3-NO_2 (**g**); 4-NO_2 (**h**); 3,4-$(OH)_2$ (**i**); 2-OH-5-Br (**j**); 2-OH-3-CH_3O (**k**); 4- $(CH_3)_2$-CH (**l**); 4-$(CH_3)_2N$ (**m**); 4-$(C_2H_5)_2N$ (**n**);2-COOH (**o**);

R': H (**a**); 4-Cl (**b**); 2-Cl (**c**); 4-CH_3 (**d**); 2-F (**e**);

Чистота и структура полученных соединений доказана методами ^1H, ^{13}C ЯМР и ИК- спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии.

Предварительные исследования, проведенные совместно со специалистами КГМУ, показали, что полученные соединения проявляют антибактериальную активность по отношению к тест-штаммам микроорганизмов. Испытания проводились *in vitro* на шести тест-штаммах микроорганизмов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ

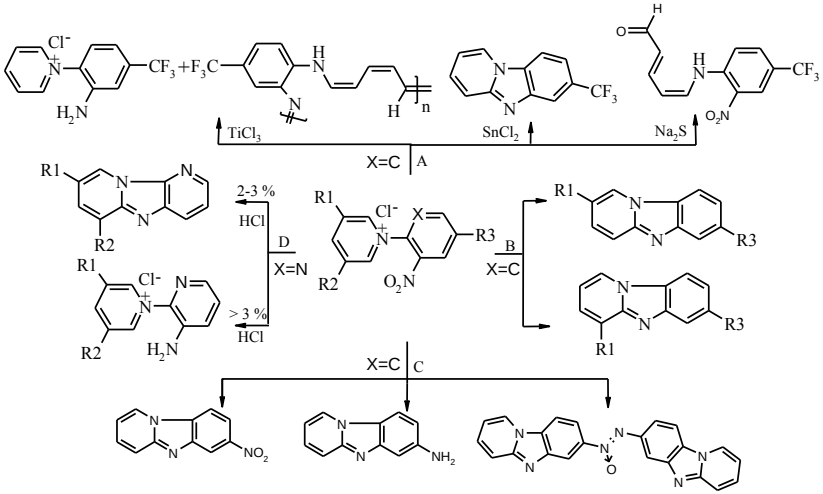
ТАНДЕМНАЯ ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ СОЛЕЙ N-(2-НИТРОФЕНИЛ)ПИРИДИНИЯ

Бегунов Р.С., Соколов А.А., Шебунина Т.В., Калина С.А.
Ярославский государственный университет
150000, г. Ярославль, ул. Советская, д. 14

Тандемные реакции представляют в органической химии значительный интерес в связи с тем, что позволяют осуществлять несколько связьобразующих трансформаций субстрата с получением ценных полифункциональных гетероциклических систем. К таким превращениям относится внутримолекулярная восстановительная циклизация хлоридов N-(2-нитрофенил)пиридиния, в ходе которой формируются поликонденсированные системы, содержащие узловой атом азота. Подобные соединения обладают различными видами биологической активности: фунгицидной, антибактериальной, противомалярийной, анксиолитической, противораковой и другими.

Поэтому с целью создания удобного инструментария синтеза различных конденсированных азагетероциклических структур в данной работе было проведено исследование закономерностей восстановительного аминирования.

В солях N-(2-нитрофенил)пиридиния α-положение гетероцикла, благодаря наличию полного формального положительного заряда на эндоциклическом атоме азота, имеет низкую электронную плотность и является центром для нуклеофильной атаки. При восстановлении данных субстратов, нитрогруппа трансформируется в нуклеофильную частицу, с участием которой протекает вторая стадия каскадной реакции - гетероциклизация.



В ходе работы было установлено, что ключевую роль в циклизации играет природа восстанавливающего агента (A), варьируя которую, можно получать в кислой среде, как продукты конденсации, так и первичные амины. Альтернативные процессы с раскрытием пиридинового цикла протекают в основной среде. Также в работе исследовалась селективность восстановления при наличии в субстрате нескольких неэквивалентных реакционных центров (B и C) и влияние концентрации соляной кислоты (D). В результате были подобраны оптимальные условия для синтеза трициклических азагетероциклов, содержащих различные заместители, с выходом 86-98%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 178 в рамках базовой части государственного задания на НИР ЯрГУ)

СИНТЕЗ НОВЫХ БИС(АРИЛГИДРАЗОНОАЦЕТАМИДИНОВ)

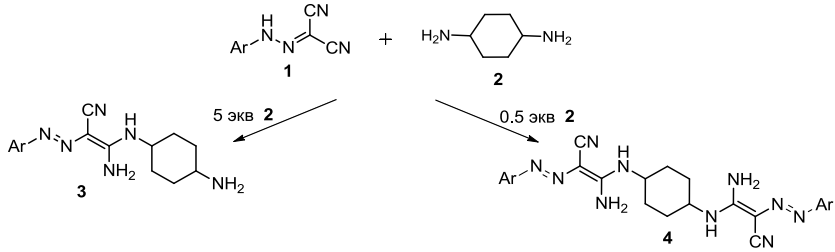
Сухорукова Е.С., Лесогорова С.Г., Бельская Н.П.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Амидиногидразоны, в структуре которых имеется несколько реакционных центров, являются удобными исходными соединениями для конструирования разнообразных гетероциклических систем[1,2]. Одним из способов увеличения количества активных центров в молекуле является получение биспроизводных, перспективным методом синтеза

которых является метод введения амидиновой группы в арилгидразономалононитрилы при использовании диаминов.

Следует отметить, что в литературе отсутствуют примеры синтеза бис(арилгидразоноамидинов), поэтому разработка новых методов получения таких соединений, представляет не только теоретический интерес, но и имеет практическое значение.

Исследование реакции арилгидразономалонитрилов **1** с 1,4-диаминоциклогексаном **2** при различных условиях позволило нам разработать методы получения моно- и бис(гидразоноамидинов) **3** и **4**.



Спектральные данные (ЯМР ^{1}H и ^{13}C, МАСС-, ИК-) полученных веществ подтверждают присоединение двух молекул гидразона к 1,4-диаминоциклогексану и образование бис(гидразоноамидинов) **4.**

1. Stýskala J., Stýskalová L., Slouka J. et al. // Eur. J. Med. Chem. 2008. V. 43. P. 449–455.

2. Belskaya N.P., Dehaen W., Bakuleva V.A. // Arkivoc. 2010. V. 2010. P. 275–332.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИПЕПТИДОВ

Тюнина В.В., Краснов А.В., Гиричев Г.В.
Ивановский государственный химико-технологический университет
153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 7

Одной из важнейших характеристик органических веществ является энтальпия сублимации ($\Delta_{subl}H$), экспериментальное нахождение которой часто осложняется процессами разложения соединений. Величины $\Delta_{subl}H$ необходимы для построения термодинамических циклов образования новых соединений или интермедиатов, нахождения энергии кристаллической решетки, моделирования сложных биотехнологических процессов, включающих фазовые превращения.

Процесс сублимации дипептидов DL-аланил-DL-норвалина (DL-Ala-DL-Nvl) и L-аланил-L-триптофана (L-Ala-L-Trp) исследован методом Кнудсена с масс-спектрометрическим контролем состава пара. Впервые получены масс-спектры электронной ионизации для этих соединений. Образование четырех интенсивных токов ионов наблюдается в масс-спектре DL-Ala-DL-Nvl, два из которых подобны доминантным пикам в масс-спектрах соответствующих аминокислот аланина и норвалина. Для L-Ala-L-Trp ионный фрагмент, образованный при отрыве боковой цепи аминокислоты, является наиболее интенсивным ионом как в масс-спектре исследуемого дипептида, так и при фрагментации молекулярного иона триптофана.

Значения энтальпий сублимации для данных дипептидов были получены на основе второго закона термодинамики. Изобарная теплоемкость кристаллических дипептидов измерялась методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Получены стандартные значения энтальпий сублимации при T = 298.15 K. Величина энтальпии сублимации немного возрастает с понижением температуры. Повышение же молярной энтальпии сублимации в серии Gly-L-Ala, L-Ala-L-Ala, DL-Ala-DL-Val, L-Ala-L-Trp и DL-Ala-DL-Nvl сопровождалось увеличением размера боковой цепи.

Энтальпия сублимации может быть представлена характеристикой прочности межмолекулярных взаимодействий в твердом теле и стабильности кристаллической структуры. Ван-дер- Ваальсовы, дисперсионные и электростатические взаимодействия, а также образование водородных связей вносят свой вклад в кристаллическую упаковку изученных пептидов. Осуществлена попытка выяснить связь между энтальпией сублимации и плотностью упаковки молекул в кристалле, которую представляли как отношение Ван-дер-Ваальсового объема к молекулярному объему для сравнения пептидов с различными структурами.

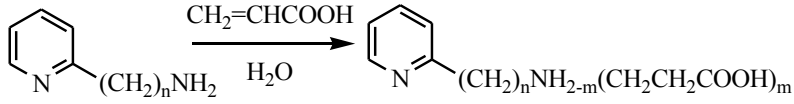
Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта РФФИ №12-03-31758мол_а.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АМИНОСОДЕРЖАЩИХ ПИРИДИНОВ В РЕАКЦИИ С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Ульянова М.И.[(1)], *Пестов А.В.*[(2)]
[(1)] Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
[(2)] Институт органического синтеза УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Современная необходимость в новых органических соединениях возникает в таких прогрессивных областях как металлокомплексный катализ органических реакций, для создания новых препаратов, элементов молекулярной электроники. В том числе востребованным является использование координационных соединений сложного строения, содержащих в своем составе органические лиганды с дентатностью больше двух. Только в этом случае создается возможность полихелатирования, что обеспечивает необходимое пространственное расположение атомов относительно друг друга и, как следствие, проявление уникальных свойств координационных соединений. Таким образом, изучение строения координационных соединений в зависимости от закономерно изменяющегося строения лигандов дает возможность сформулировать выводы, характеризующие как фундаментальные проблемы формирования координационных соединений, так и прикладное значение их использования.

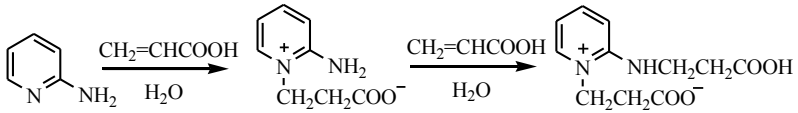
Удобным реагентом для синтеза новых лигандов является акриловая кислота, поскольку она позволяет получить продукт непосредственно без дополнительных реакций омыления сложноэфирной, амидной или нитрильной групп. Ранее нами показано, что продуктивным методом получения N-пиридилалкильных производных 3-аминопропионовой кислоты является реакция аза-Михаэля присоединения аминов к производным акриловой кислоты.



n=1, 2 m=1, 2

Настоящая работа является продолжением систематического исследования реакционной способности аминосодержащих пиридинов в реакции аза-Михаэля с акриловой кислотой. Нуклеофильность ароматических аминов гораздо ниже алифатических, поэтому использование акриловой кислоты и ее производных обеспечивает другие закономер-

ности протекания реакции присоединения и операций выделения продуктов. Как следует из полученных данных, первоначально протекает реакция кватернизации атома азота пиридинового цикла, а потом уже присоединение акриловой кислоты к аминогруппе.



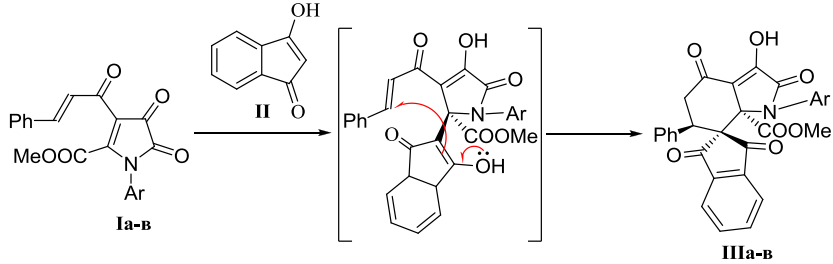
Состав и строение полученных соединений подтверждено данными элементного анализа, масс-спектрометрии, ИК и ЯМР ^{1}H спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК МК-5745.2013.3.

СПИРО-*БИС*-ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ МЕТИЛ 1-АРИЛ-4,5-ДИГИДРО-4,5-ДИОКСО-3-ЦИННАМОИЛ-1*H*-ПИРРОЛ-2-КАРБОКСИЛАТОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ 1*H*-ИНДЕН-1,3(2*H*)-ДИОНА

Филимонов В.О.[(1)], *Силайчев П.С.*[(1)], *Слепухин П.А.*[(2)], *Масливец А.Н.*[(1)]
[(1)] Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15
[(2)] Институт органического синтеза УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

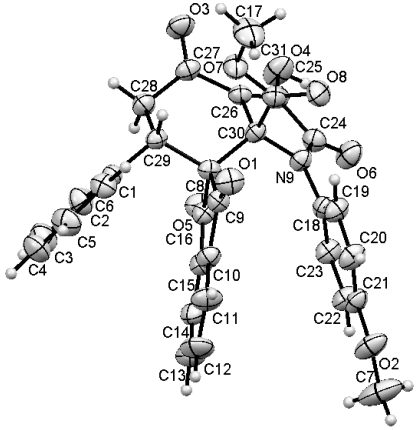
В продолжение исследований нуклеофильных спиро-*бис*-гетероциклизаций моноциклических 1*H*-пиррол-2,3-дионов изучено взаимодействие метил 1-арил-4,5-дигидро-4,5-диоксо-3-циннамоил-1*H*-пиррол-2-карбоксилатов (**Ia-в**) с 1*H*-инден-1,3(2*H*)-дионом (**II**). Установлено, что пирролдионы (**Ia-в**) реагируют с енолом (**II**) с образованием метил 1'-арил-3'-гидрокси-1,2',3,4'-тетраоксо-6'-фенил-1,2',3,4',5',6'-гексагидроспиро[инден-2,7'-индол]-7a'(1'*H*)-карбоксилатов (**IIIa-в**).



Ia-в **IIIa-в**

I, III, Ar = Ph (а), C_6H_4Me-4 (б), C_6H_4OMe-4 (в).

Продукты реакции образуются, по-видимому, в результате последовательного присоединения группы *β*-СН енольного фрагмента соединения **II** к атому С2 пирролдионового цикла и активированной двойной углерод-углеродной связи циннамоильного фрагмента. Структура продуктов подтверждена РСА соединения (**IIIв**), общий вид молекулы которого представлен на рисунке.



Описанная реакция является примером реализации нового направления спиро-*бис*-гетероциклизации пирролдионов под действием бинуклеофилов, а также методом построения неописанной ранее гетероциклической системы спиро[инден-2,7'-индола].

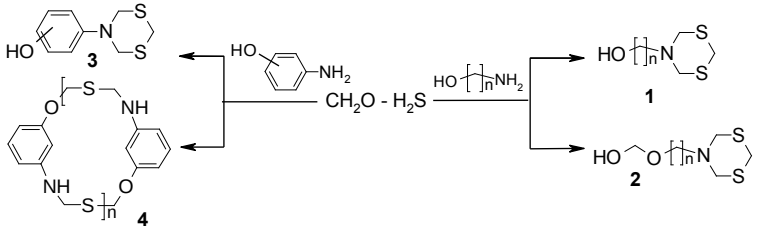
Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, Министерства образования Пермского края (конкурс МИГ) и РФФИ (гранты 12-03-00696, 13-03-96009, 14-03-96014).

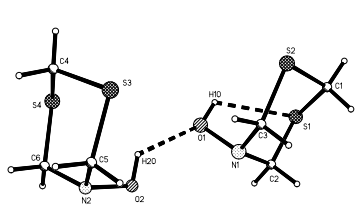
МУЛЬТИМОЛЕКУЛЯРНАЯ (n + 2n + n)-ЦИКЛОКОНДЕНСАЦИЯ АМИНОВ, CH_2O И SH-КИСЛОТ

Хабибуллина Г.Р., Ахметова В.Р., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М.
Институт нефтехимии и катализа РАН
450075, г. Уфа, пр. Октября, д. 141

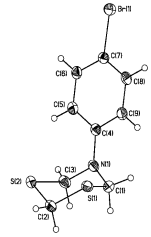
Ранее [1] было установлено, что циклоконденсация алифатических аминоспиртов с CH_2O и H_2S протекает по NH_2-группам с образованием N-гидроксиалкил-1,3,5-дитиазинанов **1**, а затем происходит оксиметилирование по ОН-группам с образованием продукта **2**. С участием аминофенолов направление циклоконденсации зависит от взаимного

расположения функциональных групп. Так, *о*- и *п*-аминофенолы приводят к образованию дитиазинанов **3**, а *м*-аминофенол вступает в реакцию циклоконденсации с CH_2O и H_2S с образованием N,S,O-макрогетероциклов **4** [2].

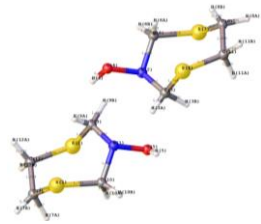




1

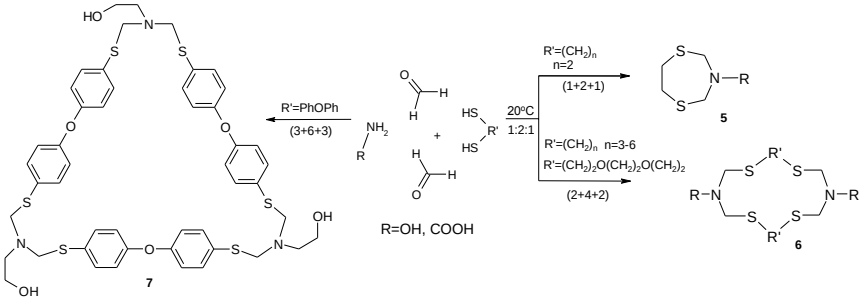


3



5

В предлагаемом докладе обсуждается реакция циклоконденсации алифатических аминоспиртов и аминокислот с CH_2O и SH-кислотами, приводящая к селективному получению дитиазепанов **5** по типу (1+2+1)-циклоконденсации и макрогетероциклов **6,7** по типу (2+4+2)- и (3+6+3)-циклоконденсации. Выявлены условия, влияющие на хемоселективность реакции циклоконденсации алифатических аминоспиртов с CH_2O и SH-кислотами.



1. Ахметова В.Р., Надыргулова Г.Р., Тюмкина Т.В. и др. Циклотиометилирование аминоспиртов с помощью CH_2O и H_2S. // Журн. орг. химии. 2007. Т. 43. С. 919–926.

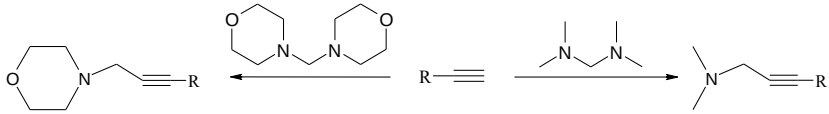
2. Ахметова В.Р., Надыргулова Г.Р., Хафизова СР. и др. Взаимодействие *о*-, *м*-, *п*-аминофенолов с формальдегидом и сероводородом // Изв. АН. Сер. хим. 2006. № 2. С. 305–308.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №14-03-00240-а, №14-03-97023-р_Поволжье_а), Правительства Российской Федерации (стипендии Президента РФ молодым ученым (СП-2161.2012.4)).

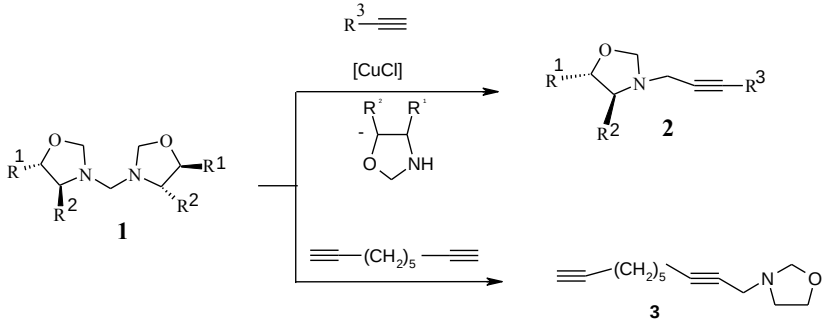
ЭФФЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ N-(2-АЛКИНИЛ)-1,3-ОКСАЗОЛИДИНОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИЕЙ АМИНОМЕТИЛИРОВАНИЯ 1-АЦЕТИЛЕНОВ

Хабибуллина Г.Р., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М.
Институт нефтехимии и катализа РАН
450075, г. Уфа, пр. Октября, д. 141

Пропаргиламины представляют интерес в качестве универсальных прекурсоров для тонкого органического синтеза и биологически активных соединений [1]. Удобным методом синтеза пропаргиламинов является каталитическое аминометилирование 1-алкинов с помощью *гем*-диаминов [2, 3] и *гем*-аминоэфиров [4].



В развитие этих исследований, а также с целью разработки эффективных методов синтеза новых типов гетероатомных ацетиленов нами осуществлен селективный синтез *N*-(2-алкинил)-1,3-оксазолидинов аминометилированием терминальных ацетиленов (пентин-1, гексин-1, фенилацетилен) с *бис*(оксазолидин-3-ил)метанами (**1**). Установлено, что реакция *бис*(оксазолидин-3-ил)метанов с терминальными ацетиленами в условиях (5 мол. % CuCl, толуол, 80-90ºС, 4 ч) приводит к образованию *N*-(2-алкинил)-1,3-оксазолидинов (**2**) с выходами 27-81%, а с 1,8-нонадиином, взятых в мольном соотношении **1** : 1,8-нонадиин : CuCl = 2:1:0.05 (80°С, 6ч, атмосфера аргона), приводит к 3-(2,9-декадиинил)-1,3-оксазолидину **(3)** с выходом 33%. Реакция терминальных ацетиленов с оптически активным *бис*[(4*R*)-4-этил-1,3-оксазолидин-3-ил)метаном проходит энантиоселективно с сохранением конфигурации хирального центра с образованием оптически активных 4-этил-2-(3-гексинил)-, 4-этил-3-(3-гептинил)- и 4-этил-3-(3-фенил-2-пропинил)-1,3-оксазолидина с выходами 24-83%.



Строение синтезированных соединений подтверждено методами ЯМР ^{1}H, ^{13}C, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии.

1. Bieber L.W., Silva M.F. // Tetrahedron Letters. 2004. V. 45. P. 8281.

2. Шайбакова М.Г., Титова И.Г., Ибрагимов А.Г. и др.// Журн. орг. химии. 2008.Т. 44. С. 1141.

3. Шайбакова М.Г., Титова И.Г., Ибрагимов А.Г. и др.// Журн. орг. химии. 2011. Т. 47. С. 173.

4. Epsztein R., Le Goff N. // Tetrahedron Letters. 1985. V. 27. P. 3203.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №14-03-00240-а, №14-03-97023-р_Поволжье_а), Правительства Российской Федерации (стипендии Президента РФ молодым ученым и аспирантам (СП-2161.2012.4)).

СИНТЕЗ И ОЦЕНКА АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ АКРИДОНСУЛЬФОКИСЛОТ

Кудрявцева Т.Н.[(1)], Яр Зар Хтун[(1)], Климова Л.Г.[(2)]

[(1)] Курский государственный университет

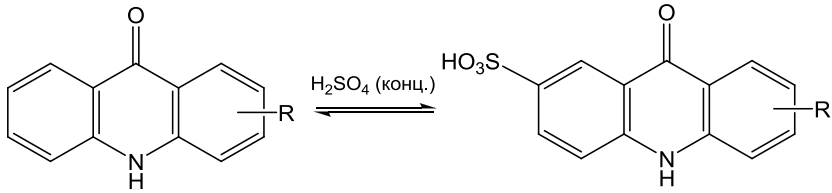
305000, г. Курск, ул. Радищева, д. 33

[(2)] Курский государственный медицинский университет

305041, г. Курск, ул. К. Маркса, д. 3

Производные акридона нашли широкое применение в медицине в качестве иммуномодулирующих, противовирусных, [1] и противоопухолевых [2] препаратов. Показано, что акридонсульфокислота обладает умеренными антибактериальными и свойствами и может выступать в качестве стимулятора роста растений [3]. Нами осуществлен синтез ряда акридонсульфокислот сульфированием соответствующих замещенных

акридонов олеумом и концентрированной серной кислотой. Чистоту исходных веществ и целевых продуктов контролировали методом ТСХ и ВЭЖХ, состав и структуру веществ подтверждали методами ИК-, УФ-спектроскопии, хроматомасс-спектрометрии.



R: H; -2-F; 4-F; 1-F и 3-F; 4-COOH; 2-NO_2; 4-NO_2; 2-CH_3; 4-CH_3

Определены константы скорости и рассчитаны энергии активации процесса сульфирования в концентрированной серной кислоте при мольном соотношении акридон : H_2SO_4 1 :10.

Методом ЯМР ^{1}H показано, что сульфирование преимущественно протекает в ядро, не содержащее заместителей в пара-положение к атому азота.

Полученные акридонсульфокислоты были протестированы на антибактериальную активность по отношению к группе тест-штаммов микроорганизмов (*E. coli, Ps. Aeruginosa, Pr.vulgaris, S. Aureus, B.subtilis, Candida albicans*). Показано, что по отношению к штаммам *E. coli, Ps. Aeruginosa, Pr.vulgaris, S. Aureus, B.subtilis,* все исследованные акридонсульфокислоты обладают умеренной антибактериальной активностью, на которую не оказывает значительного влияния наличие или отсутствие заместителя в каком либо положении акридонового кольца. В то же время введение заместителя в акридоновое кольцо сопровождается потерей активности по отношению к *Candida albicans.*

1. Zarubaev V.V., Slita A.V., Krivitskaya V.Z. et al. Direct antiviral effect of cycloferon (10-carboxymethyl-9-acridanone) against adenovirus type 6 in vitro // Antiviral Res. 2003. № 58 (2). P. 131–137.

2. David-Cordonnier M.H., Hildebrand M.P., Baldeyrou B. et al. Design, synthesis and biological evaluation of new oligopyrrole carboxamides linked with tricyclic DNA-intercalators as potential DNA ligands or topoisomerase inhibitors // Eur. J. Med. Chem. 2007. № 42 (6). P. 752–771.

3. Маркович Ю.Д., Пелевин Н.А., Акимова Н.С. и др. Получение акридон-2-сульфокислоты и изучение ее антимикробной активности // Изв. Курск. гос. техн. ун-та. 2007. № 1 (18). С. 35–39.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ

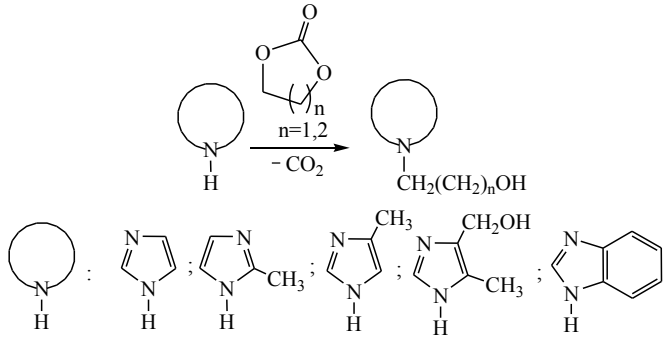
РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ СИНТЕЗА ИМИДАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ СПИРТОВ И КИСЛОТ

Чемезов А.И.[(1)], Кузнецов В.А.[(1)], Пестов А.В.[(2)]
[(1)] Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
[(2)] Институт органического синтеза УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Получение новых имидазолсодержащих соединений является востребованным в синтетической органической химии, поскольку такие соединения могут использоваться как самостоятельно, так и в качестве сырья для синтеза новых комплексонов, для получения кластерных комплексных соединений и инициаторов полимеризации кислородсодержащих циклов.

Данная работа посвящена разработке методов получения новых комплексообразующих реагентов, содержащих имидазол.

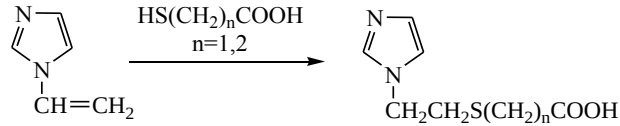
Гидроксиалкилирование имидазолов осуществляли путем взаимодействия гетероциклов с алкиленкарбонатами в толуоле при кипячении с обратным холодильником.



Состав и строение полученных соединений подтверждено данными ИК-, ЯМР ^{1}H спектроскопии и элементного анализа. Выход продуктов составляет 60-70%. Как следует из полученных данных, при использовании этиленкарбоната наблюдается 90% конверсия в целевой продукт, а в случае триметиленкарбоната – 70%, что загрязняет продукт триметиленгликолем, в результате чего возникают трудности с очисткой целевого соединения. Полученные аминоспирты использованы в каче-

стве катализаторов раскрытия оксиранов и комплексообразователей с ионами переходных металлов.

Получение имидазолсодержащих кислот осуществляли путем присоединения тиогликолевой и 3-меркаптопропионовой кислоты к N-винилимидазолу.



Синтезированные кислоты использовали для получения комплексов Cu(II) и Ni(II). По данным РСА в случае медного комплекса S-(2-(1-имидазолил)этил)-3-меркаптопропионовой кислоты образуется ленточно-полимерный комплекс (расстояние Cu … Cu 10.158 Å), металлоцентр находится в координационном окружении квадратной пирамиды, основание которой формируется двумя атомами азота имидазола и двумя атомами кислорода карбоксильной группы разных лигандов, а в вершине располагатся атом кислорода карбонильной группы соседней молекулы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-03-31842 мол_а.

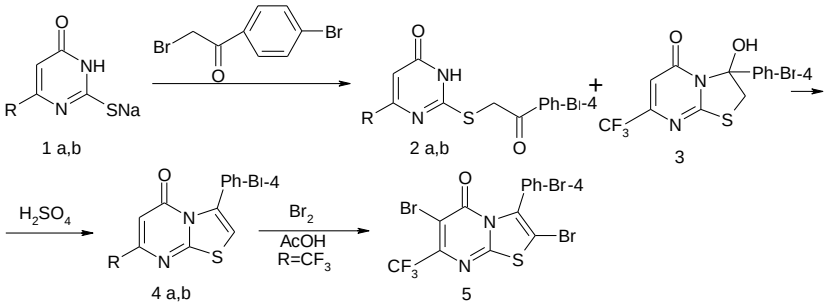
ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 6-МЕТИЛ(ТРИФТОРМЕТИЛ)-2-ТИОУРАЦИЛОВ С *n*-БРОМФЕНАЦИЛОМ БРОМИСТЫМ

Шалькова Е.Н.[(1)], Фролова Т.В.[(2)], Ким Д.Г.[(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

Из литературных данных известно, что при взаимодействии 5,6-дихлор-2-тиоурацила с *n*-бромфенацилбромистым в ацетоне происходит алкилирование с образованием устойчивого 2-(*n*-бромфенацилтио)- пиримидинона, который циклизуется под действие концентрированной серной кислоты с образованием 3-(*n*-бромфенил)тиазоло[2,3-*b*]пиримидин-5-она [1].

Нами изучено взаимодействие S-натриевых солей 6-трифторметил-2-тиоурацила (1a) и 6-метил-2-тиоурацила (1b) с *n*-бромфенацилбромистым в ДМФА в присутствии щелочи. Методом ЯМР^{1}Н установлено, что соединение 1b образует только продукт S-алкилирования 2b, а соединение 1a – смесь продукта алкилирования, 2-

(*n*-бромфенацил)тио-6-трифторметил-4(3*H*)-пиримидинона (2a), и продукта его дальнейшей циклизации, 3-гидрокси-3-(*n*-бромфенил)-5-оксо-7-трифторметил-2,3-дигидротиазоло[2,3-*b*]пиримидина (3).



a R=CF_3, b R=CH_3

С помощью ЯМР ^{1}H установлено, что действие серной кислоты на сульфиды 2a,b приводит к гетероциклизации и элиминированию воды с аннелированием тиазольного цикла и образованием соединений 4a,b. Соединение 4a получено и дегидратацией соединения 3 под действием серной кислоты. Тиазолопиримидинон 4a образует белые кристаллы, структура которых исследована методом РСА.

Бромирование соединения 4a в уксусной кислоте, согласно данным ЯМР^{1}H, приводит к замещению водорода тиазольного и пиримидинового колец на атомы брома с образованием соединения 5.

1. Berg-Nilsen K. Heterocylic compounds from Malonyl Chlorides. Further Investigation on Cyclization of 2-Alkythiopyrimidones //Acta Chem. Scand. B. 1975. V. 29, № 10. P. 1092–1094.

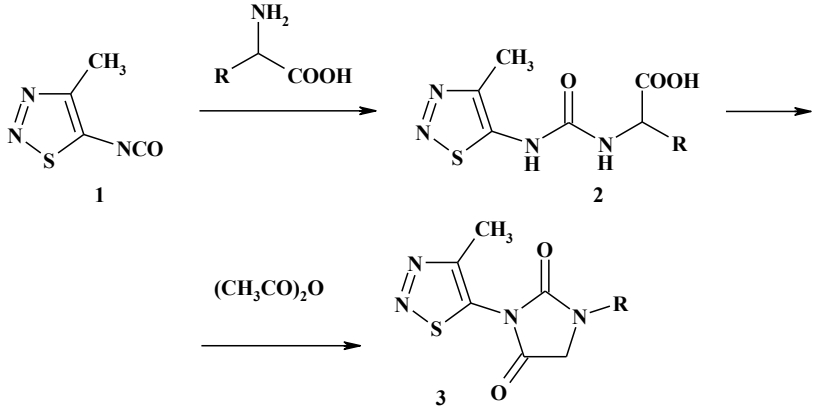
РСА соединения 4a выполнено д.х.н., профессором В.В. Шарутиным.

СИНТЕЗ И ЦИКЛИЗАЦИЯ 1,2,3-ТИАДИАЗОЛИЛМОЧЕВИН, СОДЕРЖАЩИХ ФРАГМЕНТЫ АМИНОКИСЛОТ

Шахмина Ю.С., Калинина Т.А., Глухарева Т.В., Моржерин Ю.Ю.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Производные мочевин широко применяются в сельском хозяйстве в качестве пестицидных препаратов. Основное свое применение они получили в качестве гербицидов, инсектицидов, фунгицидов и дефолиантов. Так, например, препарат тидиазурон (Дропп), представляющий собой N-1,2,3-тиадиазол-5-ил-N′-фенилмочевину, является дефолиантом тонковолокнистого хлопчатника, для которого других эффективных дефолиантов пока не найдено.

Ранее нами был разработан новый удобный метод синтеза 5-метил-1,2,3-тиадиазол-5-илизоцианата **1**. В данной работе реакцией **1** с аминокислотами нами синтезирован ряд уреидотиадиазолов **2**.



1 **2** **3**

Наличие в боковой цепи аминокислотных остатков позволило нам провести дегидратацию мочевин **2** и получить 1,2,3-тиадиазол-5-илимидазолидин-2,4-дионы **3**.

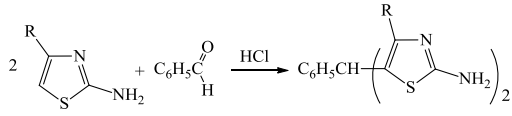
Таким образом, нами был разработан способ синтеза новых производных класса 1,2,3-тиадиазола, содержащих уреидофрагменты и имидазольный цикл. Данные соединения являются интересными с точки зрения изучения биологической активности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 13-03-00137).

НОВЫЕ ПОЛИАМИДЫ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ И ЭФИРОВ ТЕТРАКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

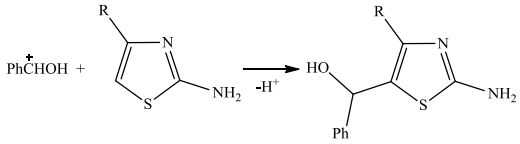
Салькеева Л.К., Тайшибекова Е.К., Шибаева А.К., Сугралина Л.М., Жортарова А.А., Хасенова Г.Т., Салькеева А.К.
Карагандинский государственный университет
100028, г. Караганда, ул. Университетская, д. 28

Несмотря на впечатляющие успехи, достигнутые в области синтеза полимеров, обладающих специфическими свойствами, по-прежнему актуальными остаются поиск новых путей поликонденсации, установление принципов макромолекулярного дизайна, разработка новых перспективных полимерных материалов и углубленное изучение их свойств. В качестве объектов исследования использовали гетероциклические полиамиды, синтезированные поликонденсацией этилового эфира этилентетракарбоновой кислоты с диамином. Наиболее подходящим методом получения полиамидов в ходе наших исследований оказался метод низкотемпературной поликонденсации, который начал применяться сравнительно недавно.

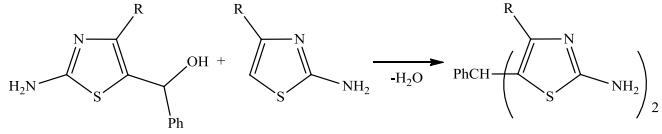


I a) R=CH_3
b) R=Ph

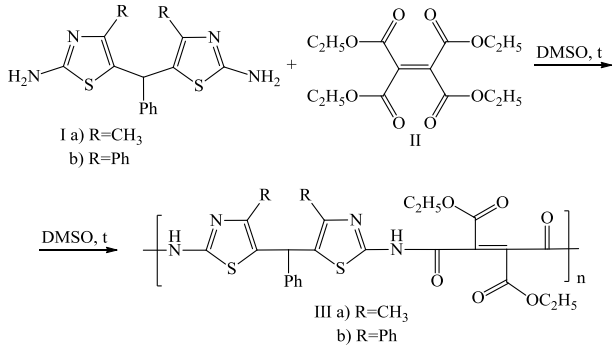
Реакция протекает по механизму электрофильного замещения. Вероятно, образуется реакционноспособный карбкатион, который вступает в реакцию с 2-аминотиазолом:



Образовавшийся карбинол вступает в дальнейшую конденсацию с 2-аминотиазолом с образованием тризамещённого метана:



В качестве одного из мономеров для поликонденсации был выбран этиловый эфир этилентетракарбоновой кислоты (II), полученный нагреванием броммалонового эфира с безводным карбонатом натрия.



Состав и структура полученных веществ доказаны с привлечением данных ИК-, ЯМР-спектроскопии.

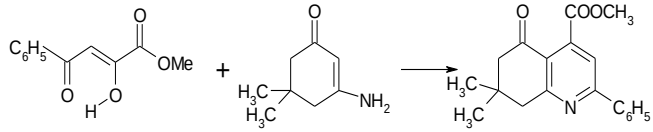
Получены новые данные о взаимосвязи структуры и реакционной способности новых производных 2-аминотиазола, которые могут внести определенную ясность в решение ряда теоретических вопросов химии, а также могут широко применяться при проведении поисковых работ по конструированию новых соединений с практически полезными свойствами.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА БЕНЗОИЛПИРОВИНОГРАДНОЙ КИСЛОТЫ С 3-АМИНО-5,5-ДИМЕТИЛЦИКЛОГЕКС-2-ЕНОНОМ МЕТОДОМ ВЭЖХ

Шиляева З.А., Щуров Ю.А., Шуров С.Н.
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15

Интерес к ароилпировиноградным кислотам и их эфирам обусловлен их высокой реакционной способностью и биологической активностью многих соединений, полученных на их основе.

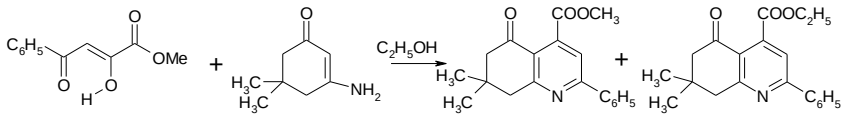
Ранее было показано, что взаимодействие метиловых эфиров ароилпировиноградных кислот с 3-амино-5,5-диметилциклогекс-2-еноном приводит к образованию метилового эфира 7,7-диметил-5-оксо-2-фенил-5,6,7,8-тетрагидрохинолин-4-карбоновой кислоты (I).



I

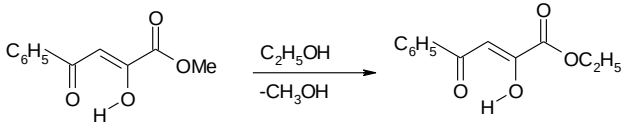
Интерес к этим соединениям обусловлены тем, что согласно компьютерному прогнозу (PASS) они могут проявить ноотропную активность. Однако сравнительно невысокие выходы хинолинов I послужили стимулом для более детального изучения этой реакции. Наиболее популярным и удобным инструментальным методом контроля хода реакции является высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ). Измерения проводились с использованием хроматографа Agilent Chemstation LC1260, снабженного колонкой ZORBAX Eclipse XDB-C18 и спектрофотометрическим детектором с диодной матрицей.

Установлено, что при проведении реакции в метаноле, целевой продукт образуется с невысокой скоростью. С целью ускорения процесса данное взаимодействие исследовано в среде этанола. Оказалось, что в данном случае наряду с метиловым эфиром (I) образуется этиловый эфир 7,7-диметил-5-оксо-2-фенил-5,6,7,8-тетрагидрохинолин-4-карбоновой кислоты II, присутствие которого в реакционной массе подтверждено методом LC/MS.



II

Проведенные исследования показали, что образование этилового эфира является следствием переэтерификации метилового эфира ароилпировиноградной кислоты.



Процесс переэтерификации носит общий характер и имеет место в 1-бутаноле и 1-пропаноле с образованием соответствующих эфиров. При этом продукт реакции – метиловый эфир 7,7-диметил-5-оксо-2-фенил-5,6,7,8-тетрагидрохинолин-4-карбоновой кислоты (I) переэтерификации не подвергается.

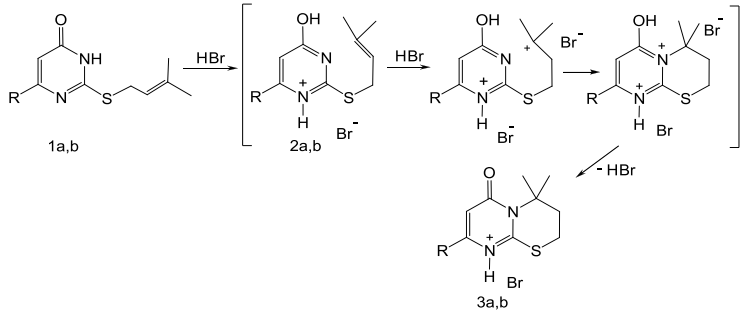
Таким образом, для синтеза индивидуальных алкиловых эфиров хинолин карбоновых кислот необходимы соответствующие алкиловые эфиры ароилпировиноградных кислот и спирты.

ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ 2-ПРЕНИЛТИО-4(3*H*)-ПИРИМИДИНОНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ БРОМОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

Штрубель А.С., Фролова Т.В., Ким Д.Г.
Южно-Уральский государственный университет
454080, г. Челябинск, пр. Ленина, д. 76

Ранее нами было установлено, что 2-металлилтио-6-метил-5-этил-4(3*H*)-пиримидинон циклизуется под действием бромоводородной кислоты с образованием бромида 3,3,7-триметил-6-этил-2,3-дигидро-5-оксотиазоло[2,3-*b*]пиримидиния [1].

В настоящей работе нами впервые изучено взаимодействие 2-пренилтио-6-метил-4(3*H*)-пиримидинона (1a) и 6-трифторметил-4(3*H*)-пиримидинона (1b) с бромоводородной кислотой. В результате проведенных исследований установлено, что образуются бромиды 4,4-диметил-6-оксо-2,3-дигидро-9*H*-пиримидо[2,3-*b*]тиазиния (3a,b).



a R=CH_3, b R=CF_3

По-видимому, сначала происходит протонирование сульфидов 1a,b бромоводородной кислотой с образованием бромидов 2-пренилтио-4-гидрокси-1*H*-пиримидиния (2a,b), которые далее реагируют со второй молекулой бромоводорода с участием двойной связи и дальнейшей гетероциклизацией и одновременным элиминированием молекулы HBr.

В спектрах ЯМР ^{1}H бромидов 3a,b имеется два двухпротонных мультиплета при 3.30-3.43 м.д. группы SCH_2 и при 2.22-0-2.28 м.д. группы CH_2 тиазинового цикла.

1. Фролова Т.В., Ким Д.Г, Слепухин П.А. // Химия гетероцикл. соединений. 2011. № 2. С. 310–313.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Lezama L., 6
Lodewijk K.J., 22
Madinabeitia I., 49
Marcano L., 49
Zalbidea Arechaga I., 303
Абдикен Ф.С., 244
Абдуллина К.Д., 5
Абеуова С.Б., 316, 317
Аверкиева Т.В., 58
Аверясова М.П., 318
Авруйская А.А., 319, 321
Адамова Л.В., 35, 42
Аксенова В.В., 291
Аксёнова Т.В., 196, 198, 199
Алекберова И.А., 322
Алябышева И.В., 293
Аманжолова А.С., 246
Амерханова Ш.К., 241, 242, 243, 244, 246, 247
Ананченко Б.А., 282
Ананьев М.В., 300
Андреев О.В., 14
Андрианова Е.В., 323
Андрюкова М.П., 59
Анимица И.Е., 251, 256, 288, 293, 295, 299
Анохина И.А., 283
Антонов С.М., 14
Антонова А.С., 70
Аришина К.В., 231
Астапова Д.В., 308, 310
Астафьева Ю.Д., 97
Ахмадиев Н.С., 324
Ахметова В.Р., 324, 396
Бабенко Т.А., 90
Багазеева Е.И., 163
Бакытжан Г., 317
Балакин В.М., 5, 27, 55, 56
Баранов М.В., 262
Баранова А.А., 149
Баринова М.Н., 113
Барков А.Ю., 346, 354
Барташевич Е.В., 330, 368
Барыкин Н.В., 326
Барыкина Ю.А., 224
Баскакова С.А., 251
Баталов В.Р., 191
Бегунов Р.С., 334, 390
Бекетов А.Р., 262
Бекетов И.В., 6
Белова К.Г., 251, 255, 283, 293
Бельская Н.П., 326, 348, 353, 369, 378, 391
Беляков С.А., 253
Береговская Ю.А., 326
Беспалов А.В., 8
Бобина Е.В., 203
Богатырев К.В., 331
Богданович Н.М., 307
Богдашова С.Ю., 232
Богомолова Н.А., 31
Болгова Н.С., 83
Бондарев Д.А., 8
Борисова О.И., 17

Бочарников С.С., 39
Боярских А.А., 327
Брахнова Е.Ю., 331
Бронин Д.И., 307
Брюзгина А.В., 196, 198
Буев Е.М., 328
Булатова Л.М., 330
Бунаков А.В., 122
Бутолин Е.Г., 350
Бушина Л.Г., 331
Буянова Е.С., 236, 237, 238, 239
Быстрых О.А., 332
Бычкова А.А., 176, 177
Ваганова Ю.В., 252
Валова М.С., 75
Валяева А.Н., 334
Василенко Н.А., 255
Васильев А.Н., 356
Васильева Д.В., 117
Васильева Н.Л., 111
Васюхно Н.В., 11
Вахромеева А.Е., 256
Веретина Т.В., 156
Вершинина Е.А., 377
Вигоров А.Ю., 363
Виноградов О.В., 81
Вишнякова А.С., 93
Владимирова Я.Э., 92
Власова А.А., 335
Войнов В.С., 149
Волков Д.Н., 104
Волкова Н.Е., 202, 203, 205, 206, 207, 209
Володина Н.С., 22, 49, 53
Вшивков С.А., 26, 33, 38, 39, 50
Вылков А.И., 238
Вьюгин Н.А., 255
Вяткин И.А., 311
Габдулкагирова Р.В., 158
Гавлик К.Д., 369
Гаврилова Л.Я., 202, 203, 205, 207
Газизуллина Е.Р., 124
Галайда А.П., 202
Галиев П.Р., 233
Галимова А.Н., 336
Галлямов А.А., 5
Галущинский А.Н., 338
Галяс А.Г., 26, 33, 38, 50
Гарифуллин Д.Ш., 56
Гейде И.В., 327
Герасимова Е.Л., 124
Гилев А.Р., 191, 193, 195
Гиричев Г.В., 392
Глазырина Ю.А., 107, 128
Глухарева Т.В., 332, 365, 366, 375, 404
Голик Е.С., 102
Головко Н.А., 339
Голота А.Ф., 257, 258, 261, 280
Голуб А.Я., 158, 159, 161
Горбачева Н.А., 88
Горбунова Н.П., 105
Горбунова Т.И., 99
Горелов В.П., 289

Гребенюков В.С., 210
Грехнева Е.В., 18
Грибанов Е.Н., 78
Григорьев А.А., 340
Григорьев В.В., 262, 276
Груздев Д.А., 363
Груздев С.Е., 319, 321
Гурова О.И., 258
Гусак А.С., 327
Давыдова Ю.М., 295
Данилов Д.А., 151
Данилова В.В., 228
Данилова О.В., 260
Даринцева А.Б., 292
Дастанова Д.Б., 247
Дедюхина М.А., 96
Демин А.К., 273, 275
Демчук Ж.А., 213
Деревянко М.С., 11
Дерябина К.М., 205
Джемилев У.М., 396, 398
Диденко К.О., 201
Димова Л.М., 220, 222
Должонкова Л.А., 342
Домбровская М.А., 102
Дорофеев Г.А., 291
Дотдаева Б.М., 261
Дуба Е.В., 100
Дубровина А.А., 159
Дюсенбаева А.К., 246
Елагин А.А., 262, 276
Елаева И.Е., 90
Елисеева А.И., 378
Елькина Н.А., 342
Емельянов В.В., 146, 149, 366
Емельянова Ю.В., 189
Епифанова А.А., 195
Еремина Е.В., 35
Еремина К.С., 230
Ермакова П.Н., 150
Ермолаева Т.Н., 25, 125
Ерохина Ю.И., 18
Ждановских В.О., 107
Жернов И.В., 38
Жортарова А.А., 405
Жукова Ю.Р., 161
Журавлев Е.В., 73
Журба Е.С., 148
Заболоцкий В.И., 8
Зайков Ю.П., 305
Зайцева Е.А., 264
Зайцева М.В., 131, 132
Зайцева П.В., 89
Заложук К.А., 312
Захарова А.А., 12
Звягина Ю.С., 343
Землякова Е.О., 345
Зимницкий Н.С., 346
Зобнин Р.М., 265
Золотухина О.В., 125
Зубаткина Л.В., 203, 206
Зуев А.Ю., 183
Зыбенко М.В., 166, 168
Ибрагимов А.Г., 324, 396, 398
Ибраева А.К., 316
Иванов И.Л., 181, 209

Иванова А.В., 124
Иванова В.Н., 65
Иванова Е.А., 365
Иванцова М.Н., 371
Ивина А.Д., 348
Игнатьев В.А., 12
Илларионова К.В., 319, 321
Ильин А.В., 349
Ильина А.В., 45
Искандеров А.Н., 316, 317
Ислентьев С.В., 56
Кадникова Е.Н., 154
Казаковцева Н.А., 267
Казарина Е.Г., 84
Каймиева О.С., 224, 226, 227, 228
Калина С.А., 390
Калинина Е.Г., 239
Калинина Е.Н., 62
Калинина Л.А., 265, 282
Калинина Т.А., 332, 366, 404
Камаева М.А., 64
Канунников М.М., 350
Канунникова О.М., 291
Капорцев В.С., 248
Карасева Н.А., 25
Карбань О.В., 350
Карпеев А.П., 292
Карплякова Н.С., 61
Карпов С.В., 340
Катышев С.Ф., 252, 268
Каюков Я.С., 340
Ким Д.Г., 377, 402, 408
Кириченко И.С., 8
Киселев Е.А., 191, 193, 195
Киселев М.С., 268
Киселев С.А., 352
Климова Л.Г., 388, 399
Клюкина А.В., 42
Книсс И.В., 369
Кобыльской С.Г., 383
Ковалева Е.А., 217
Ковалева Е.Г., 114, 118
Кожевникова М.В., 353
Козицина А.Н., 107, 128
Козлов В.А., 319, 321
Кольцов Н.И., 9, 12, 15, 17, 29, 45, 360
Кольчугин А.А., 307
Колямшин О.А., 360
Кометиани И.Б., 343, 383
Кондратьева О.В., 319, 321
Кононова О.Н., 61, 100
Коншин В.В., 137, 141
Коншина Дж.Н., 137, 141
Копжасарова А.Б., 243
Копич Н.И., 94
Коренман Я.И., 166, 168, 169, 171, 173, 175, 176, 177
Кормош Ж.А., 148
Корнев М.Ю., 328
Королева Г.Н., 92
Корона Д.В., 287, 312
Коротаев В.Ю., 346, 354
Корюклов Д.В., 56

Корюкова В.А., 120
Корякин К.Е., 269, 299
Корякова О.В., 75
Косикова О.А., 40
Косовских П.И., 140
Костенко М.А., 327
Костерина М.Ф., 338, 339
Костров А.И., 270, 284
Косулина Т.П., 318
Котельникова О.А., 19
Котенева Е.А., 310
Котенёва Е.А., 308
Котович И.В., 354
Кочетова Н.А., 293
Кочнева А.Н., 319, 321
Кошелева Е.В., 265, 282
Крапивина Е.Б., 358
Красильникова М.А., 55
Краснов А.В., 392
Красовская А.Е., 314
Кропачева Т.Н., 70
Кротова Н.И., 356
Крылов А.А., 238
Крюков Т.В., 145
Кудрявцева Т.Н., 331, 343, 383, 388, 399
Кудряшов А.Л., 353
Кудякова В.С., 105
Кузнецов В.А., 30, 345, 362, 401
Кузьмин А.В., 269, 289
Кузьмин Д.Б., 356
Кузьмин М.В., 29, 45
Кузьмина Е.А., 358
Кузьмина И.В., 359
Кузьминых М.М., 270
Курляндская Г.В., 6, 22, 49, 303
Курмачев Ю.А., 89
Кустарёв Б.А., 103
Ладьянов В.И., 291
Лакиза Н.В., 21, 134, 136, 138, 140, 144
Лебедева Н.Н., 352
Левина А.А., 226
Левит Г.Л., 363
Лейман Д.В., 51
Лепаловский В.Н., 303
Лесогорова С.Г., 391
Лирова Б.И., 19
Лисиенко Д.Г., 102, 105, 110
Логинова Е.С., 272
Логинова О.А., 173, 175
Лопатин Д.А., 311
Лоханина С.Ю., 58, 62, 93
Лубнин А.Н., 291
Луговик К.И., 348
Лукина Д.Ю., 318
Лукинских В.А., 144
Лыщиков А.Н., 356
Лютикова Е.А., 19
Лягаева Ю.Г., 184, 273, 275
Майер Ж.Ю., 236
Майорова А.В., 122
Майорова Е.С., 276
Маклакова А.В., 207

Максимовских А.И., 75
Малахова Н.А., 71
Малкова Е.М., 179
Малышева Н.Н., 107
Мальцева Е.О., 362
Мальцева Я.С., 360
Мансуров Р.Р., 21, 51
Манылова К.О., 86
Марков А.А., 264
Марков В.Ф., 214, 297
Маскаева Л.Н., 214, 216
Маслакова Т.И., 76, 77
Масливец А.Н., 395
Машаров М.Т., 277
Медведев Д.А., 273, 275
Мезенцева И.В., 18
Мельников Н.В., 153
Меньшиков И.А., 277, 279
Меньшиков С.Ю., 264
Меньшикова А.А., 363
Меньщикова А.В., 239
Меркурьева Е.А., 136
Мерхатулы Н., 316, 317
Мехряков В.В., 83, 84
Минаков Д.А., 84
Миникаева Г.Ф., 211
Миролюбов В.Р., 252
Миронов М.А., 371
Митин В.В., 365
Митрасов Ю.Н., 319, 321
Михайлова С.С., 291
Михайловская З.А., 230, 231, 236, 237
Михневич Е.А., 53
Мкртчян А.С., 280
Мокшина Н.Я., 83, 84, 173, 175, 176, 177
Молочников Л.С., 87, 114, 118
Монина Л.Н., 211
Моржерин Ю.Ю., 327, 332, 338, 339, 365, 366, 375, 404
Морозова М.В., 224, 227
Мотовилов А.В., 38
Мошкин В.С., 328
Мощенская Е.Ю., 248
Мурашова И.Б., 292
Мусальникова А.В., 366
Мустафина А.Р., 223
Мычинко М.Ю., 209
Мякишев А.О., 282
Наймушина Т.Б., 97
Насакин О.Е., 356
Насибуллина С.Э., 368
Науменкова П.О., 369
Недвецкая Г.Б., 358
Некрасова Е.Н., 69
Нестеров Д.В., 87
Неудачина Л.К., 116, 136, 140, 142, 144, 156, 158, 159, 161, 162, 163, 165, 179
Нигматуллина Е.О., 99
Низов В.А., 268
Никитина Е.В., 267
Николаева К.М., 217
Николаева Н.П., 29

Николаенко И.В., 314
Никольский В.М., 94, 272
Новикова В.В., 113
Новоселова Ю.П., 6
Носенко А.М., 186
Носова Э.В., 382
Нохрин С.С., 255
Обрубова А.В., 283, 299
Обыденнов Д.Л., 335, 374
Обыденнов К.Л., 338, 339
Огрызкова Л.В., 108
Оленева Ю.Г., 172
Омарова А.Т., 316, 317
Омирзак С., 241
Онуфриева Т.А., 151
Опенько В.В., 137
Орликова Ю.А., 370
Осинкин Д.А., 239
Оскотская Э.Р., 78
Останин Н.И., 301
Осташова Е.А., 44
Остроушко А.А., 35, 187
Павлов П.Т., 86
Пантелеева В.В., 270, 284
Пантелеева М.В., 24
Панфилова Ю.О., 371
Папулов Д.В., 286
Партин Г.С., 287
Пахомов П.М., 46, 172
Пахомова О.А., 83, 84
Пентин М.А., 282
Первова И.Г., 76, 77
Первова М.Г., 68, 99
Перевозова Т.В., 46
Пермякова К.А., 232
Пестерева Н.Н., 310, 311, 312
Пестов А.В., 30, 68, 87, 116, 134, 138, 140, 144, 162, 163, 165, 336, 345, 362, 394, 401
Петров А.В., 11, 34
Петрова В.Е., 372
Петрова Н.Н., 17
Петрова Н.П., 15
Петрова С.А., 226
Петрова Ю.С., 142, 162, 163, 165
Петухов И.В., 304
Печищева Н.В., 122
Пивнева С.П., 257
Пикалова Е.Ю., 190, 307
Пиксин С.Е., 374
Пиль Л.И., 133
Пиль Ю.Ю., 133
Пильщикова Е.Д., 288
Платонова А.Ю., 375
Плеханов М.С., 289
Плехов Е.И., 154
Плотникова К.А., 68
Подкорытов А.Л., 97, 232, 233, 235
Подшивалова К.А., 37
Политов Б.В., 181
Полуйкова А.А., 375
Полякова О.Б., 319, 321
Поплаухина А.С., 377
Попова А.В., 378

Попова Н.В., 379
Попыванова А.С., 149
Постникова К.Н., 138
Постнова О.И., 380
Потеева А.Д., 382
Потеха Е.В., 73, 145
Пресняков И.А., 54
Протас С.А., 31
Прохорова П.Е., 327, 365
Процевская А.В., 383
Пузырев И.С., 116, 156, 179
Пупышев А.А., 59, 89, 122, 127, 131, 132
Пушкарев Е.В., 291
Пятниковская Ю.Р., 19
Рабинович Ю.В., 70
Радионова Е.С., 385
Раков Д.А., 142
Рахимова В.Ю., 146
Резникова О.Г., 292
Решетников С.М., 286
Рогожина Л.Г., 45
Розанова Е.Н., 387
Рудик В.В., 199
Русейкина А.В., 213
Русинова Е.В., 39
Русских О.В., 187, 190
Рыбаков Е.В., 386
Рыбаков И.И., 103
Рылкина М.В., 260
Рясенский С.С., 88, 130
Сабирова А.Р., 34
Саватеева Е.А., 149, 366
Савин П.А., 303
Савинова Н.В., 350
Сайдмагомедова Я.С., 154
Салех Аттиа С.Т., 26, 50
Салин А.В., 349
Салоутин В.И., 99
Салтыков С.Н., 295
Салькеева А.К., 405
Салькеева Л.К., 405
Саматов О.М., 6
Сандалов С.И., 9
Санникова А.А., 293
Санникова Н.Ю., 169, 171
Сараева С.Ю., 71
Саунина И.В., 78
Сафронов А.П., 6, 21, 22, 24, 34, 40, 41, 44, 47, 49, 51, 53, 303
Свалова Т.С., 128
Седнев А.Л., 182
Селезнев А.М., 27
Селезнев С.А., 257
Семикин В.А., 387
Сергеева Н.Н., 388
Силайчев П.С., 395
Скобин М.И., 145
Скогорева А.В., 130
Скутина Л.С., 184, 186
Слепухин П.А., 395
Слепушкин В.В., 248
Слободина В.А., 62
Смирнова А.П., 110, 287
Смольников М.И., 5
Собенникова М.В., 350

Собина Е.П., 120
Соколов А.А., 390
Соколов В.А., 133
Соловьева Н.А., 172
Соловьева С.И., 66
Солохин С.А., 173, 175
Солошенко Н.Г., 59, 111
Сосновских В.Я., 328, 335, 342, 346, 354, 374, 379
Степанова Д.П., 118
Степанова Е.А., 6
Степарук А.С., 183
Сторожева А.А., 76, 77
Стрелецкая М.В., 111
Строева А.Ю., 289
Субакова И.Р., 304
Суворов А.Л., 37
Суворова А.И., 37
Сугралина Л.М., 405
Суздальцев А.В., 305
Суханов П.Т., 166, 168, 169, 171
Сухорукова Е.С., 391
Сысоев П.И., 388
Тайшибекова Е.К., 405
Тарасова Н.А., 256, 288, 295
Тарасова Н.В., 295
Телегин С.В., 183
Терзиян Т.В., 22, 24, 34, 40, 49, 53
Тимофеев А.Л., 235
Тимофеева А.А., 237
Тиссен О.И., 138, 140, 144
Титова Ю.А., 385
Тихонова Л.В., 219
Толкачева А.С., 269
Толкачева Л.Н., 94
Толстовская Е.А., 47
Торопова Д.М., 172
Троицкая Е.А., 368
Трубачева Л.В., 58, 62, 93
Туленин С.С., 297
Тюкова И.С., 31
Тюнина В.В., 392
Уали А.С., 241, 242, 243
Узлова Е.М., 90
Ульянова М.И., 394
Урусова А.С., 196, 198, 199, 201
Усачев С.А., 342, 379
Усольцева М.К., 162
Устинова В.О., 299
Утин С.В., 8
Ушакова Ю.Н., 265
Ушмарин Н.Ф., 9, 15, 17
Фарленков А.С., 300
Фатхутдинов А.Р., 349
Федина А.А., 189
Федорова Е.А., 216
Федорова Л.С., 220
Федорова О.В., 75, 385
Феофанова О.Н., 9
Фефелова А.А., 222
Филимонов В.О., 395
Филиппова А.Д., 308
Филонова Е.А., 184, 186, 190

Фионина А.А., 283
Форостяная Н.А., 214
Фролова Т.В., 402, 408
Фурина А.В., 141
Хабарова А.А., 110
Хабибуллина Г.Р., 396, 398
Харисова Э.Ф., 30
Хасенова Г.Т., 405
Хатмуллина Л.Ф., 114
Хижняк С.Д., 46
Хиллер В.В., 80
Холмогорова А.С., 116, 156, 179
Цветков Д.С., 181, 182, 183
Цветкова И.С., 113
Чанышева Е.В., 134
Чезганов Д.С., 187
Чеканова Л.Г., 86
Чемезов А.И., 401
Червина Н.М., 348
Черданцева Е.В., 146
Черемисинова Е.А., 387
Черепанов В.А., 191, 193, 195, 201, 206
Чернова С.П., 121
Чернышев А.А., 301
Чернышова В.Н., 25
Чернявская Е.А., 116
Чибисова Т.В., 166, 168
Чижов Д.Л., 68
Чикирева А.В., 121
Чистякова А.А., 227
Чичерская А.Л., 127
Членова А.А., 303
Чулаков Е.Н., 363
Чумак Н.А., 187
Чупахина Т.И., 210
Шабадров П.А., 41
Шаймерденова М.К., 243, 244
Шалькова Е.Н., 402
Шамсутдинова Ф.Г., 349
Шарафутдинова А.А., 264
Шарков Г.В., 71
Шауенова Д., 241
Шахмина Ю.С., 404
Шебунина Т.В., 390
Шевелёва В.Э., 190
Шеин А.Б., 270, 277, 279, 284
Шельдешов Н.В., 8
Шелюг А.С., 111
Шибаева А.К., 405
Шиляева З.А., 406
Ширяева И.А., 304
Ширяева Л.Н., 64
Шишкин Р.А., 262, 276
Шкерин С.Н., 253, 269
Шкляр Т.Ф., 47
Шкода В.В., 255
Шляпов Р.М., 242, 244, 246, 247
Штин С.А., 64, 154
Штрубель А.С., 408
Шубин Д.А., 343
Шуров Н.И., 305
Шуров С.Н., 406

Щеглова Н.В., 150, 223
Щуров Ю.А., 406
Юдин С.Ю., 33
Юровская Н.Л., 97, 235
Юшина И.Д., 330
Ягодина О.Н., 110
Якубенко Е.В., 125
Яр Зар Хтун, 387, 399
Яременко Д.А., 165
Яровикова А.А., 223
Ященко Н.Н., 96, 104, 108

СОДЕРЖАНИЕ

СЕКЦИЯ ФИЗИКОХИМИИ ПОЛИМЕРНЫХ
И КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ 5

СЕКЦИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ 58

СЕКЦИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ И СТРУКТУРЫ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ 181

СЕКЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ 251

СЕКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ.....316

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ.....410

ПРОБЛЕМЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ХИМИИ

Тезисы докладов XXIV Российской молодежной научной конференции,
посвященной 170-летию открытия химического элемента *рутений*
Екатеринбург, 23–25 апреля 2014 года

Ответственный за выпуск
Терзиян Татьяна Вячеславовна

Оригинал-макет В.В. Середа
Тезисы не редактировались

Подписано в печать 03.04.2014.
Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная. Гарнитура Таймс.
Уч.-изд. л. 25,8. Усл. печ. л. 24,6. Тираж 300 экз. Заказ 769

Издательство Уральского университета
620000, г. Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620000, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.
Тел.: + (343) 350-56-64, 350-90-13
Факс: +7 (343) 358-93-06
E-mail: press.info@usu.ru

ДЛЯ ЗАМЕТОК