

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

XXXIII Российской молодежной научной конференции
с международным участием, посвященной 100-летию
со дня рождения профессора В. Ф. Барковского

Екатеринбург, 24–27 апреля 2023 года



Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2023

УДК 543(063)

П 78

Редакционная коллегия:

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

П78 Проблемы теоретической и экспериментальной химии : тез. докл. XXXIII Рос. молодеж. науч. конф. с международ. участием, посвящ. 100-летию со дня рожд. проф. В. Ф. Барковского, Екатеринбург, 24–27 апр. 2023 г. / Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Уральский федеральный университет. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2023. – 415 с. : ил. – ISBN 978-5-7996-3501-5. – Текст : электронный.

ISBN 978-5-7996-3501-5

В сборнике представлены результаты исследований по пяти научным 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 978-5-7996-3501-5

© Уральский федеральный университет, 2023

ВЛАДИМИР ФИЛИППОВИЧ БАРКОВСКИЙ



В.Ф. Барковский родился в 24 января 1923 года в г. Саратове, в семье военно-служащего. Он окончил среднюю школу в июне 1941 года и разделил судьбу многих своих сверстников. Уже в июле 1941 года он был призван в армию, окончил артиллерийское училище и воевал в должности командира батареи артдивизиона в составе 31-й армии на 3-м Белорусском фронте. В 1944 г при освобождении Белоруссии был тяжело ранен и в январе 1945 года демобилизован по ранению. За боевые заслуги В.Ф. Барковский награжден двумя орденами Отечественной войны и медалями. До конца жизни День Победы был для Владимира Филипповича самым почитаемым и светлым праздником.

Несмотря на тяжелое ранение, он нашел в себе силы продолжить учебу и в 1945 году поступил на химический факультет Саратовского государственного университета. В 1950 году В.Ф. Барковский окончил университет по специальности "Органическая химия". Он был оставлен в аспирантуре и уже в 1953 году защитил кандидатскую диссертацию под руководством профессора Л.М. Кульберга - известного специалиста по применению органических реагентов в аналитической химии.

В этом же году он переезжает в Свердловск и работает до 1955 г в Свердловском горном институте ассистентом, а позже - доцентом кафедры химии. Уже в это время проявляется способность В.Ф. Барковского к постоянному самосовершенствованию и разносторонность научных интересов. Он с увлечением берет за чтение лекций по проблемам радиоактивности и распространении радиоактивных элементов в земной коре.

В 1956 г В.Ф. Барковский был избран доцентом кафедры аналитической химии Уральского государственного университета. В 1959 г он назначается и.о. заведующего, а с 1960 г становится заведующим кафедрой аналитической

химии и руководит ею в течение 20 лет. Его авторитет как ученого и руководителя позволяет объединить в сплоченный коллектив очень разных людей.

Основным научным направлением кафедры аналитической химии в период его руководства было углубление основ и внедрение в практику аналитических лабораторий спектрофотометрических методов анализа. Под руководством В.Ф. Барковского защищено 13 кандидатских диссертаций.

Тематика этих работ разнообразна и зачастую подчинена не только научным интересам руководителя, но и нуждам организаций, в которых работают ученики Владимира Филипповича. Заложенный еще в аспирантские годы интерес к органическим регантам в аналитической химии проявился в работах по использованию нитрозо-R-соли для спектрофотометрического определения ионов переходных металлов, изучению комплексообразования рзэ с арсеназо III (в содружестве с В.С. Шваревым).

Диссертационная работа В.И. Ганопольского переросла в последующее сотрудничество и написание монографии, посвященной теоретическим вопросам спектрофотометрического анализа (В.Ф. Барковский, В.И. Ганопольский. Дифференциальный спектрофотометрический анализ". М.:Химия. 1969.).

Большая часть научных работ В.Ф.Барковского связана с изучением химии гетерополисоединений (ГПК) в водных растворах. Под его руководством были разработаны новые варианты способов определения фосфора в различных объектах, изучены условия образования, устойчивость, структура гетерополисоединений ниобия, ванадия, тория, церия, титана и других элементов. Были созданы чувствительные спектрофотометрические методики определения этих элементов. К циклу работ по химии гетерополисоединений относятся также работы по изучению сорбционных свойств кристаллических солей ГПК.

Вся трудовая деятельность Владимира Филипповича связана с вузами, с преподавательской работой. Он был блестящим лектором, сам вел лабораторные занятия со студентами. Самым главным качеством его как педагога было постоянное стремление к совершенствованию уровня своих лекций, а также общих приемов преподавания аналитической химии в университетах. В 1975 году кафедра аналитической химии одновременно с МГУ ввела физико-химические методы анализа в общий курс аналитической химии, изучаемый всеми студентами химического факультета, резко сократив долю классического качественного химического анализа. Для того времени это был революционный шаг. Хочется заметить, что на конференциях по преподаванию аналитической химии с удивлением узнаешь, что этот этап до сих пор не пройден в некоторых университетах. Согласно созданной В.Ф. Барковским концепции преподавания аналитической химии, общий курс аналитической химии делился на 2 части: 3-й семестр методы разделения и концентрирования; 4-й семестр - методы количественного определения. Им же в свое время была высказана идея преподавания аналитической химии не на 2-м, а на более старших курсах, после изучения физической и органической химии. В настоящее время она реализована на кафедре аналитической химии его учениками.

Владимиру Филипповичу удалось реализовать свои методические разработки в трех изданиях учебника "Основы физико-химических методов анализа" (1963, 1972 и 1983), вышедших под его редакцией.

В.Ф. Барковский обладал большими организаторскими способностями. С полной отдачей он занимался общественной работой в различных выборных партийных органах. При этом его усилия всегда были направлены на оптимизацию организации работы как химического факультета, так и Уральского университета в целом. Много сил отдавал он проведению Уральских конференций по аналитической химии.

В 1976 году В.Ф. Барковскому было присвоено звание профессора, и в этом же году он был награжден орденом Трудового Красного Знамени.

Владимир Филиппович был строг и требователен со своими учениками и коллегами, но еще более строг и требователен он был к себе. В то же время это был очень веселый по природе и справедливый человек, много помогавший людям в тяжелых жизненных ситуациях. Его увлеченность работой и самоотдача были настолько заразительны, что и вся кафедра старалась соответствовать его требованиям.

В 1981 году состояние здоровья вынуждает его оставить пост заведующего кафедрой.

В.Ф. Барковский умер 31 декабря 1984 года.

**ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ
ПРИГЛАШЕННЫХ УЧАСТНИКОВ**

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНОЙ ВУАЛИ И НАНОМОДИФИКАТОРОВ

Стожко Н.Ю., Бухаринова М.А., Хамзина Е.И.

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

Красители являются одной из наиболее популярных пищевых добавок и предназначены для придания, усиления или восстановления окраски пищевой продукции. При чрезмерном употреблении синтетические красители становятся потенциально токсичными для организма человека. Степень опасности красителя во многом зависит от его концентрации в продукте, поэтому содержание красителей в пищевых продуктах регламентируется и контролируется. Среди разных аналитических методов определения пищевых красителей электрохимические методы демонстрируют простое, быстрое, высокочувствительное и селективное определение красителей с применением недорогого портативного оборудования и сенсоров. Важной задачей электроаналитики является разработка новых сенсоров с лучшими характеристиками.

Углеволоконные материалы, в том числе углеродная вуаль, вызывают растущий интерес со стороны исследователей из-за их хорошей электропроводности, большой площади поверхности, объемной 3D-структуры, обеспечивающей прочное закрепление модификатора в сети углеродных волокон. Углеродная вуаль – доступный и недорогой материал, пригодный для массового производства планарных сенсоров, которые вместе с портативным оборудованием способны обеспечить выполнения on-site и in-site анализа.

В докладе представлены результаты разработки сенсоров на основе модифицированной углеродной вуали. В качестве модификаторов использовали различные наноматериалы, включающие наноллисты графена, графитовую пудру, наночастицы металлов, а также нанокompозиты, в том числе на основе природных минералов. Модификаторы способствовали снижению перенапряжения электродных реакций, улучшению электронно-транспортных свойств, кинетики электродного процесса и аналитических характеристик сенсоров. Разработаны сенсоры для вольтамперометрического определения азокрасителей: желтый «солнечный закат» (E110), тартразин (E102), пунцовый 4R (E124), красный очаровательный (E129), которые способны детектировать одновременно несколько красителей. Разработанные сенсоры обладают низкими пределами обнаружения 10^{-10} – 10^{-8} М, широкими линейными диапазонами 10^{-9} – 10^{-6} М, высокой селективностью, отличными операционными характеристиками, выгодно отличающимися от характеристик других сенсоров.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 23-23-00353, <https://rscf.ru/project/23-23-00353/>.

**СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ЛОКАЛЬНОГО АНАЛИЗА
ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МАТЕРИАЛОВ***Патраков Е.И.*Институт физики металлов УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 18

В докладе рассматриваются методы определения химического состава малых объектов и участков структуры металлических, неорганических и органических материалов с локальностью менее 10 мкм. Приводится исторический экскурс и обзор современного состояния аппаратной базы для проведения анализа.

Применяемые в настоящее время методы локального анализа основаны на возбуждении и регистрации фотонных спектров (в рентгеновском, оптическом или инфракрасном диапазоне), электронных спектров или использовании масс-спектрометрии. В зависимости от способа пробоотбора они подразделяются на разрушающие и неразрушающие. Наиболее распространенным является рентгеноспектральный микроанализ с электронным возбуждением рентгеновского спектра, применяемый для анализа широкого круга объектов в металло- и материаловедении, геологии, биологии, криминалистике и т.д. Меньшее распространение получили локальный рентгенофлюоресцентный анализ, лазерный микроанализ, вторично-ионная масс-спектрометрия, ИК-микроскопия. Уникальные высоколокальные исследования проводятся методами просвечивающей электронной микроскопии, спектроскопии характеристических потерь энергии электронов, методом атомного зонда.

Использование компьютерных технологий, современной электронной базы, новых конструктивных решений, улучшенных методов регистрации и обработки аналитических сигналов заметно расширили возможности вышеперечисленных методов, увеличили производительность исследований и качество получаемой информации.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема «Спин», № 122021000036-3). Часть представленных результатов получена с использованием оборудования ЦКП «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» ИФМ УрО РАН.

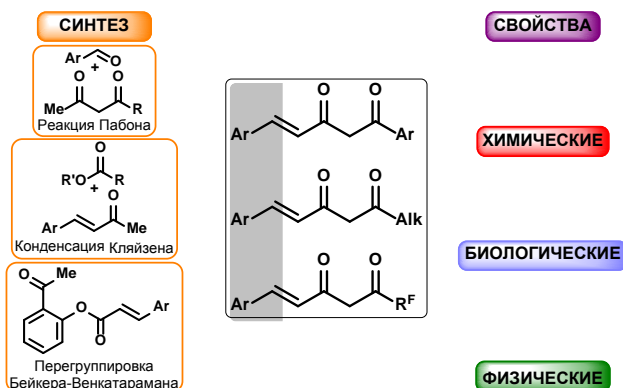
СЕМИКУРКУМИНОИДЫ (5-АРИЛПЕНТ-4-ЕН-1,3-ДИОНЫ) – РАЗНОСТОРОННИЕ СТОИТЕЛЬНЫЕ БЛОКИ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Зимницкий Н.С., Коротаев В.Ю., Сосновских В.Я.

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

Семикуркуминоиды – молекулы, в которых сочетаются 1,3-дикарбонильный фрагмент и сопряженная с ним активированная двойная связь. Такая комбинация обеспечивает арилпентендионам широкое разнообразие химических свойств и привлекает к ним внимание исследователей уже более сотни лет. За это время было разработано несколько способов синтеза эндионового фрагмента, включающих в себя реакцию Пабона, перегруппировку Бейкера-Венкатарамана и конденсацию Кляйзена. С5-Куркуминоиды могут вступать в реакции с динуклеофилами, нуклеофилами, электрофилами, а также выступать в роли амбифилов.

За последние несколько лет наша группа показала, что 5-арилпент-4-ен-1,3-дионы также являются эффективными диполярофилами в реакциях [3+2]-циклоприсоединения и могут быть использованы для синтеза полициклических биологически активных соединений.



1. Zimnitskiy N.S., Barkov A.Yu., Ulitko M.V., Kutyashev I.B., Korotaev V.Yu., Sosnovskikh V.Ya. // *New J. Chem.* 2020. 16185–16199.

2. Zimnitskiy N.S., Denikaev A.D., Barkov A.Yu., Kutyashev I.B., Korotaev V.Yu., Sosnovskikh V.Ya. // *J. Org. Chem.* 2020. 8683–8694.

3. Zimnitskiy N.S., Barkov A.Yu., Kochnev I.A., Kutyashev I.B., Korotaev V.Yu., Sosnovskikh V.Ya. // *New J. Chem.* 2022. 16047–16057.

4. Zimnitskiy N.S., Korotaev V.Yu., Barkov A.Yu., Kochnev I.A., Sosnovskikh V.Ya. // *New J. Chem.* 2023. 5110–5149.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проекты № 18-33-00635, 20-03-00716 и в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект 123031300049-8)

РАСТВОРЫ С НКТР В НЕ ВПОЛНЕ УСТОЙЧИВЫХ И НЕУСТОЙЧИВЫХ СОСТОЯНИЯХ

Скрипов П.В.

Институт теплофизики УрО РАН
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 107а

В обычной практике измерения теплофизических свойств жидкостей и жидких растворов производятся в абсолютно устойчивых состояниях, сохраняющихся сколь угодно долго при неизменных внешних параметрах. Действительно, такой подход приемлем для полностью совместимых систем. Рост различий в свойствах компонентов (что выражается в существенном отклонении значений $H^E \neq 0$, $V^E \neq 0$ от нуля) сопровождается усложнением диаграммы состояний раствора, в частности, сужением области устойчивости однофазного жидкого состояния. Как следствие, протяженные участки фазовой диаграммы за линиями равновесия жидкость-жидкость, жидкость-пар и, в первую очередь, выше диффузионной спинодали раствора оказываются практически неизученными.

Нами предполагается принципиальная измеримость свойств раствора в термодинамически неустойчивых состояниях, обусловленная кинетической затрудненностью начальной стадии распада однородной системы. Поиск подхода к изучению свойств не вполне устойчивых и неустойчивых растворов представляет собой масштабную задачу, сопряженную с экспериментальными трудностями методологического плана. Отметим, в этой связи, два обстоятельства. Во-первых, увеличение глубины захода в область неустойчивых состояний сопровождается уменьшением времени жизни системы; это обстоятельство накладывает жесткие ограничения на быстроедействие метода исследования, включающего в себя методики создания неустойчивого состояния и последующего проведения измерений. Во-вторых, быстрый перевод системы за границу устойчивости сопровождается, в общем случае, метастабильностью и неравновесностью системы по нескольким признакам; каждому признаку отвечает свой релаксационный механизм со своими характерными временами. Выяснение соотношения характерных времен релаксационных процессов в зависимости от приведенного давления и траектории нагрева (в координатах время – температура) представляет собой актуальную научную задачу. Ее решение дает понимание поведения системы в широкой области изменения температуры в масштабе малых характерных времен, свойственной процессам мощного тепловыделения.

В лекции будут обсуждены пионерские исследования теплоемкости и теплопроводности в окрестности критической точки НКТР, положения диффузионной спинодали раствора и их взаимосвязь с современными исследованиями теплопереноса при распаде существенно неустойчивой системы, послужившими дополнением к знаниям о физико-химической природе растворов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-00115-П.

**ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРИСТЫХ МЕТАЛЛОВ
ПОСРЕДСТВОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ДЕАЛЛОИНГА**

Ткачев Н.К.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Нанопористые металлы являются сравнительно новым классом материалов с многообещающими перспективами применения в самых различных областях. Особый подкласс составляют нанопористые металлы, получаемые посредством деаллоинга, которые имеют би-непрерывную структуру или непрерывный каркас лигаментов с характерными размерами, которые могут варьироваться от нескольких нанометров до нескольких микрон, а также открытую пористость с протяженными каналами. Сам процесс селективного растворения одного из компонентов сплава должен проходить в перколяционном режиме, что и обеспечивает образование подобных пористых структур. Отношение поверхности к объему для би-непрерывных структур велико, а каналы пор и каркас лигаментов обеспечивают транспортные пути для проведения химических или электрохимических реакций, протекание растворов или заряджение поверхности.

Такие материалы предоставляют новые возможности для проектирования новых устройств и изделий, которые находят применение как биосенсоры, биомаркеры и перфузионные системы в медицине. При этом удаление «жертвенного» металла из сплава возможно при газофазном деаллоинге (большой перепад парциальных давлений компонентов сплава), при химическом (воздействие кислотами или щелочами с выделением водорода), а также более универсальным – электрохимическим или посредством анодного селективного растворения. В последнем случае появляется больше возможностей управлять процессом за счет разности потенциалов, силы тока, температуры, состава электролита. Важным технологическим преимуществом таких процессов является то, что будущим изделиям еще перед деаллоингом можно придать нужную макроскопическую форму стандартными методами металлургии: литьем, прокатом и т.д.

Работы, посвященные изучению возможностей электрохимического деаллоинга в расплавленных солях при повышенных температурах, появились буквально в последние годы. В докладе, помимо общего введения в проблематику нанопористых металлов, будет представлен обзор результатов, полученных в ИВТЭ УрО РАН. На примере сплавов, содержащих благородные металлы (серебро, палладий) будут изложены особенности электрохимического деаллоинга в расплавленных солях. Рассмотрены особенности деаллоинга ферросплавов для получения нанопористого железа. Будут представлены результаты РФА-исследований, сканирующей электронной микроскопии, электрохимических характеристик, особенностей окисления и т.д.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-23-20073.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ В ВОДЕ МЕТОДОМ НИ-ВР-ЭТААС*Штин Т.Н.*

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

Кремний – это второй по распространенности элемент земной коры. Он образует многочисленные минералы, широко используется различных технологических процессах. Кремний содержится во всех природных водах.

Целью настоящей работы является изучение влияния матричных компонентов в водных объектах при анализе кремния методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения с источником непрерывного спектра (НИ-ВР-ЭТААС) и выбор условий для создания методик определения содержания растворенных и коллоидных форм кремния (в виде полиорганосилоксанов) в воде различной классификации, установленной нормативно-правовыми актами на территории РФ.

В работе установлено влияние состава СО на вид градуировочной зависимости при определении кремния методом НИ-ВР-ЭТААС. Принято в дальнейшем исследования проводить с использованием ГСО 8934-2008.

Изучено окружение спектральной линии Si 251.611 нм при атомизации реальной пробы воды. Установлена низкая степень атомизации кремния и мощный сигнал фонового поглощения. Для минимизации различного рода помех использовали химическую модификацию поверхности электротермического атомизатора созданием защитного покрытия из WC. Матричные хлорид-ионы из анализируемой пробы воды устранены добавлением в графитовую печь в значительном избытке химического модификатора в виде нитрата железа. Термостабилизация кремния в графитовой печи атомизатора осуществлена с использованием смешанного магний-палладиевого химического модификатора. Улучшена эффективность действия химических модификаторов: железа, магния и палладия в пробах с реальными матрицами после предварительного осаждения сульфат-ионов с помощью введения в анализируемую пробу воды избытка нитрата бария.

Оценено влияние матричных компонентов природной воды, определяющих их общую жесткость, на определение кремния методом ВР-НИ-ЭТААС. Зарегистрировано увеличение сигнала атомного поглощения определяемого элемента при неизменной концентрации кремния в водных растворах с общей жесткостью более 15 °Ж. Выбран подход для определения полиорганосилоксанов (по кремнию) в воде с применением метода экстракционно-атомно-абсорбционной спектрометрии высокого разрешения с источником непрерывного спектра.

Созданы температурно-временные программы нагрева печи. Разработаны методики измерения концентраций растворенного и коллоидного кремния в воде методом НИ-ВР-ЭТААС, проведена аттестация методик. Получены патенты на разработанные способы определения кремния.

**СЕКЦИЯ ФИЗИКОХИМИИ
ПОЛИМЕРНЫХ И КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ**

**БИОВОССТАНОВИТЕЛИ НА ОСНОВЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ
АМИНОКИСЛОТ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОЦИДНЫХ КОМПОЗИТОВ,
СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ И НАНОКЛАСТЕРЫ СЕРЕБРА***Аверкин Д.В.^(1,2), Вишневецкий Д.В.⁽¹⁾*⁽¹⁾ Тверской государственный университет
170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33⁽²⁾ Всероссийский научно-исследовательский институт
физико-технических и радиотехнических измерений

141570, Московская область, Солнечногорский район, г.п. Менделеево

Поиск и разработка новых эффективных антибактериальных систем является одним из важнейших направлений современной науки. Особенно это касается вопроса формирования биопленок, которые устойчивы к действию антибиотиков. Для этого динамично развивается новый и безопасный для окружающей среды и человека метод «зеленого» синтеза наночастиц серебра (НЧС), в котором используются биовосстановители [1, 2, 3].

В настоящей работе объектами исследования являлись водные растворы и гели на основе L-цистеина (ЦИС), N-ацетил-L-цистеина (НАЦ) и солей серебра – AgNO_2 , AgNO_3 и AgOOCCH_3 . В ходе эксперимента варьировались концентрации исходных компонентов и их соотношение. Методами физико-химического анализа установлено, что химическая природа аминокислоты существенно влияет на возможность получения НЧС или нанокластеров серебра (НКС). Изменение химической природы, концентрации исходных компонентов и их соотношения дает возможность контролировать важные конечные свойства систем: вязкость, коллоидную устойчивость, дисперсность, форму и размеры НЧ, величину заряда, концентрацию НЧ и индекс полидисперсности. Полученные системы показали высокую бактерицидную активность в отношении наиболее распространенных видов микроорганизмов, их биопленок и отсутствие токсичности к нормальным клеткам человека. Данные показатели в свою очередь зависят от химической природы аминокислоты и соли серебра. Системы на основе НАЦ оказались в два раза более эффективными, чем ЦИС, против планктонных бактерий и их биопленок.

1. D.V. Vishnevetskii, A.R. Mekhtiev, T.V. Perevozova, D.V. Averkin, A.I. Ivanova, S. D. Khizhnyak, P.M. Pakhomov, *SoftMatter*, 2020, 16, 9669–9673.

2. D.V. Vishnevetskii, D.V. Averkin, A.A. Efimov, A.A. Lizunova, A.I. Ivanova, P.M. Pakhomov, E. Ruehl, *SoftMatter*, 2021, 17, 10416–10420.

3. D.V. Vishnevetskii, A.R. Mekhtiev, T.V. Perevozova, A.I. Ivanova, D.V. Averkin, S. D. Khizhnyak, P.M. Pakhomov, *SoftMatter*, 2022, 18, 3031–3040.

Работа выполнена в рамках гранта РФФ № 21-73-00134 на оборудовании ЦКП ТвГУ, МФТИ, ИЭМ и ИБМХ им. В.Н. Ореховича.

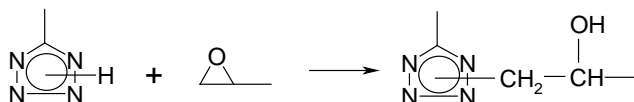
СЕТЧАТЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ТЕТРАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИСАХАРИДОВ С ЭПОКСИДНОЙ СМОЛОЙ

Акамова Е.В., Кижняев В.Н., Покатилов Ф.А.

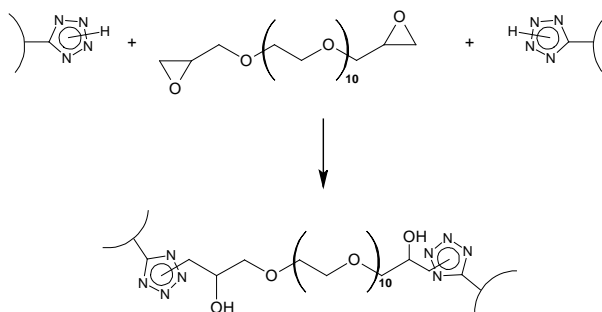
Иркутский государственный университет

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

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



Для формирования мостиков, связывающих макромолекулы в единую пространственную сетку, предложена реакция между N-H незамещенными тетразольными циклами полисахарида и оксирановыми циклами эпоксидной смолы на основе полиэтиленгликоля (ЭПЭГ). Строение получаемой указанным способом трехмерной сетки представляет собой сшитые между собой мостиковыми фрагментами эпоксидного соединения однотипные макромолекулы тетразолсодержащего полимера.



В результате реакции получены сетчатые полимеры склонные к ограниченному набуханию в воде с образованием гидрогелей. Полиэлектролитный характер гидрогелей проявляется в увеличении коэффициентов набухания с повышением температуры, в коллапсировании гидрогелей в присутствии в водной среде низкомолекулярных электролитов и в зависимости степеней набухания гидрогелей от pH окружающей среды с максимумом набухания в щелочной области.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта для поддержки научно-исследовательской работы аспирантов и Молодых сотрудников ИГУ 2022 № 091-22-311.

**МЕЖФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНКАХ
АЛЬГИНАТА НАТРИЯ С ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ,
ОКСИДОМ ЖЕЛЕЗА И ДИОКСИДОМ ТИТАНА**

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

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

В настоящее время все больший интерес вызывают полимерные композиционные материалы, наполненные наноразмерными частицами. При наполнении полимеров наночастицами существенно улучшаются такие свойства, как прочность, жесткость, термостабильность, которые дают возможность использования наполненных полимерных материалов в различных областях медицины, биотехнологии, пищевой промышленности и техники. Эти свойства на молекулярном уровне обуславливаются межфазным взаимодействием полимера с поверхностью частиц, одной из характеристик которого является энтальпия взаимодействия между полимером и наночастицами.

Целью данной работы было исследование межфазного взаимодействия наночастиц оксидов металлов с природным полисахаридом – альгинатом натрия, представляющим большой интерес для биотехнологии, медицины и биоинженерии.

Образцы готовили в виде пленок на основе альгината натрия (Sigma-Aldrich) с различным содержанием сферических наночастиц оксида алюминия, оксида железа и оксида титана, синтезированных в Институте электрофизики УрО РАН методом электровзрыва проволоки. Исследование межфазного взаимодействия проводили методом микрокалориметрии с использованием термохимического цикла, включающего растворение композитных пленок разного состава в воде. Измеряли тепловые эффекты при растворении альгината натрия и пленок на его основе в воде, а также тепловые эффекты смачивания порошков Al_2O_3 , FeO_x и TiO_2 . На основании полученных данных была построена концентрационная зависимость энтальпии растворения пленок. Установлено, что все пленки в избытке воды растворяются с выделением тепла.

По термохимическому циклу были вычислены значения энтальпий смешения с водой (ΔH_m) пленок различной степени наполнения. Показано, для пленок альгинат натрия/ Al_2O_3 зависимость энтальпии смешения от содержания частиц в пленке лежит в области отрицательных значений энтальпии смешения. Для пленок альгинат натрия/ TiO_2 зависимость энтальпии смешения от содержания частиц в пленке лежит в области положительных значений энтальпии смешения. Для пленок альгинат натрия/ FeO_x зависимость имеет знакопеременный характер. Положительные значения ΔH_m связаны с отсутствием взаимодействиями на границе раздела фаз. Отрицательные значения ΔH_m связаны с взаимодействиями на границе раздела и образованием молекулярных контактов звеньев полимера с поверхностью частиц наполнителя.

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

**ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА ЦИНКА,
СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПИРИДИНИЕВОЙ ИОННОЙ ЖИДКОСТЬЮ,
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ТИОМОЧЕВИНЫ С АЦЕТАТОМ ЦИНКА**

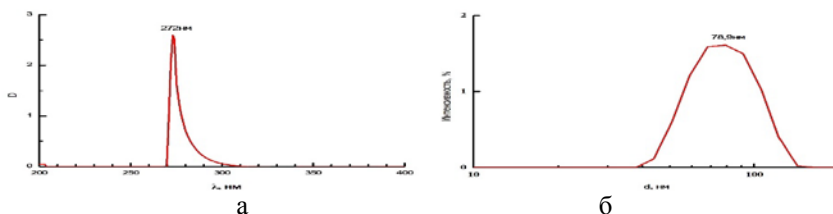
Арефьев А.А.

Тверской государственной университет
170002, г. Тверь, пер. Садовый, д. 35

Наночастицы полупроводников являются перспективными материалами, обладающими уникальными свойствами. Их свойства сильно зависят от размеров, потому важно получать стабильные золи с наночастицами заданных размеров. Ионные жидкости (ИЖ) могут выступать в качестве стабилизатора зольей наночастиц. Целью данной работы было изучить влияние пиридиниевой ИЖ на размер образующихся наночастиц сульфида цинка, синтезированных путем взаимодействия тиомочевины с ацетатом цинка.

В качестве прекурсоров использовали водно-спиртовые (1:1) растворы тиомочевины и ацетата цинка, pH системы довели до 10. В качестве стабилизатора использовали ИЖ: N-децилпиридиний тетрафторборат. Концентрации стабилизатора составляли: $5 \cdot 10^{-3}$, $1,5 \cdot 10^{-2}$ и $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Размерные характеристики наночастиц были получены методами УФ-спектроскопии и динамического светорассеяния (ДСР). В ходе данного синтеза получали наночастицы размерами 2,8–2,9 и 45–130 нм. На рисунке в качестве примера приведены УФ-спектр и данные ДСР для системы с концентрацией стабилизатора $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л.



УФ-спектр наночастиц, при концентрации стабилизатора $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л (а);
данные ДСР о распределении частиц в растворе по их гидродинамическим радиусам при
концентрации стабилизатора $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л (б)

По данным УФ-спектроскопии размер наночастиц в полученных золях составлял от 2,8 до 2,9 нм. Концентрация ИЖ не оказывала значительного влияния на размер наночастиц. Напротив, по данным метода ДСР размеры наночастиц оказались значительно больше (45–130 нм). Такая разница может быть обусловлена тем, что метод УФ-спектроскопии позволяет определить размер отдельных кристаллов наночастиц. В то время как метод ДСР определяет размер наночастиц с учетом адсорбированных молекул ИЖ и растворителя на поверхности наночастиц. Кроме того, возможна агрегация наночастиц в более крупные конгломераты, которые и определяются методом ДСР.

**ТЕРМОДИНАМИКА СМЕШЕНИЯ
ПОЛИДИАЛЛИЛДИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА
С ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ**

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

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

Полидиаллилдиметиламмоний хлорид ПДАДМАХ является широко используемым полимером. Он применяется в качестве коагулянта и флокулянта; для защиты каналов, дамб от ветровой и водной эрозии; для очистки сточных вод, в производстве электростатической бумаги для цветной электростатической записи; как биокаталитический агент в медицине; в качестве фунгицида и бактерицида для защиты растений. Проблемой в использовании ПДАДМАХ является его высокая растворимость в воде. Для уменьшения степени водопоглощения ПДАДМАХ смешивают с другими полимерами. При этом водопоглощение смесей определяется взаимодействием полимеров в бинарной композиции. Особый интерес представляет процесс взаимодействия ПДАДМАХ и ПАК, который сопровождается образованием полиэлектролитного комплекса.

В связи с этим целью данной работы является исследование термодинамических параметров взаимодействия ПДАДМАХ с ПАК.

Объектами исследования являлись пленки ПДАДМАХ, ПАК и их смесей с различным соотношением компонентов, полученные из 3%-ых водных растворов. С целью предупреждения выделения нерастворимого полиэлектролитного комплекса смеси готовили при 75 °С. Удаление воды из всех образцов проводили сушкой на воздухе при температуре 90 °С.

Определяли энергии Гиббса смешения полимеров Δg_x на основании экспериментально полученных изотерм сорбции воды образцами индивидуальных полимеров и смесей разного состава. Использовали объемный вариант сорбционного метода, реализованный на автоматическом сорбтометре ASAP 2020 фирмы Micromeritics. Рассчитывали величины разностей химических потенциалов воды $\Delta \mu_1$, полимерного компонента $\Delta \mu_2$, средние удельные энергии Гиббса смешения индивидуальных полимеров и смесей с водой Δg^m и средние удельные энергии Гиббса смешения полимеров друг с другом Δg_x .

Измеряли энтальпии смешения полимеров и смесей с водой с помощью микрокалориметра типа Тиана-Кальве и рассчитывали энтальпии смешения полимеров Δh_x . По уравнению $\Delta g_x = \Delta h_x - T\Delta s_x$ рассчитывали энтропийный вклад в термодинамику смешения ПДАДМАХ с ПАК.

Обнаружено, что смешение ПДАДМАХ с ПАК сопровождается большими отрицательными значениями энергий Гиббса, экзотермическим тепловым эффектом и возрастанием энтропии $T\Delta s_x$, что указывает на преобладание процессов разупорядочения при смешении компонентов.

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

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСА ВКЛЮЧЕНИЯ НИМЕСУЛИДА С β -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ.

Бартенева Е.С.⁽¹⁾, Грехнева Е.В.⁽¹⁾, Брескин К.А.⁽¹⁾, Ефанов К.С.⁽²⁾

⁽¹⁾ Курский государственный университет
305500, г. Курск, ул. Радищева, д. 33

⁽²⁾ Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ
Институт ядерной физики и технологии,
115409, г. Москва, Каширское шоссе, д. 31

На сегодняшний день фармацевтическая индустрия находится в активном поиске новых решений в области улучшения уже устоявшихся синтетических лекарственных соединений. Среди способов повышения биологической активности препаратов, в современном разделе химии, изучающем супрамолекулярные соединения, выделяют комплексообразование биологически активных веществ (БАВ) с циклодекстринами (ЦД) по типу «хозяин–гость».

Нами был осуществлен синтез комплексов включения БАВ–нимесулида с β -ЦД [1]. Методика получения основана на методе соосаждения. Процесс шел в несколько этапов. Первый этап: ЦД растворяли в воде и при постоянном перемешивании добавляли, растворенный в органическом растворителе (ДМФА), нимесулид, для включения в гидрофобную полость макроцикла. Второй этап: термостатирование при температуре 60 °С в течение 24 часов с последующим охлаждением до 5–10 °С. В результате комплексообразования образовался осадок кавитатов, сушка которого происходила на воздухе.

Теоретическое обоснование возможности получения данного комплекса включения заключается в соответствии размеров молекул. Внутренняя полость β -ЦД известна и составляет 7,8 Å. Структура нимесулида была построена и оптимизирована в программе Chem3D 16.0.

С помощью расчета длины вектора наиболее удаленных атомов, был вычислен диаметр молекулы, который составил 5,2 Å. Размеры молекул действующего вещества и полости β -ЦД соизмеримы. Следовательно, мы можем предположить, что получение комплекса включения является возможным исходя из стерического фактора. Данный подход может быть распространен на широкий спектр биологически активных веществ. Представленная методика позволяет повысить биодоступность различных БАВ, в том числе ряда нестероидных противовоспалительных средств в комплексе с циклодекстринами.

1. Бартенева Е.С., Грехнева Е.В. «Получение и теоретическое исследование комплексов включения нимесулида с β - и γ -циклодекстринами» // Электронный научный журнал Auditorium Курского государственного университета. 2022. № 4 (36).

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ В СМЕСЯХ ПОЛИЭТИЛЕНОВ*Болотова Е.К., Переславцева К.А., Русинова Е.В., Вишиков С.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Полимерные системы, в состав которых входят два полимера, начали применяться давно для получения материалов, сочетающих свойства обоих смешиваемых полимеров. К смесям полимеров следует относить системы, полученные при температурах, выше температуры стеклования или плавления компонентов с последующим охлаждением. Фазовая структура материала при этом определяется во многом совместимостью полимеров. Известно, что даже небольшие различия в структуре макромолекул смешиваемых компонентов могут привести к расслаиванию смеси. Существует мнение, что в смесях кристаллических полимеров невозможно образование совместных кристаллов. Есть данные, показывающие, что смеси фракций одного и того же полимера, значительно различающиеся по молекулярной массе, обнаруживают признаки двухфазной структуры [1]. Достоверные данные об образовании совместных кристаллов в смесях двух кристаллизующихся полимеров отсутствуют. Вместе с тем представляется важным изучение закономерностей кристаллизации полимеров в вязкой среде другого полимера, способного оказывать влияние на структуру расплава и кристаллическую структуру первого полимера, а также установление влияния молекулярно-массовых характеристик компонентов на температуры фазовых переходов в смесях полимеров. В этой связи представляют интерес исследования процессов кристаллизации в смесях полимергомологов.

В качестве объектов исследования были выбраны образцы промышленных полиэтиленов (ПЭ) марок: AALDRICH и 85612 NP «Сибур». Смеси ПЭ готовили из совместных растворов их в *орто*-ксилоле при 363 К в течение 7–10 суток. Растворитель испаряли до постоянной массы смесей. Температуры кристаллизации смесей определяли методом точек помутнения. Скорость охлаждения при этом составляла 12 градусов в час.

Построены кривые кристаллизации смесей ПЭ во всем диапазоне концентраций. Обнаружено, что температуры кристаллизации и плавления смесей не совпадают, что связано с релаксационным характером этих процессов. По полученным данным с использованием уравнений теории Флори-Хаггинса рассчитаны параметры термодинамического взаимодействия в смесях ПЭ. Методом поляризационной микроскопии исследована структура смесей ПЭ.

1. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия. 1980. 304 с.

**БЕЛКОВЫЕ ПЕНООБРАЗОВАТЕЛИ НА ОСНОВЕ ГИДРОЛИЗАТОВ
КЕРАТИНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ ГИДРОЛИЗОМ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ И СУЛЬФИДА НАТРИЯ**

Брескин К.А., Розанова Е.Н., Жмыхов В.М.

Курский государственный университет
305500, г. Курск, ул. Радищева, д. 33

Получение отечественного, относительно дешевого промышленного белкового пенообразователя с оптимальными пенообразующими свойствами является актуальным направлением исследования вследствие востребованности белковых пенообразователей в строительной отрасли.

Белковые пенообразователи на основе гидролизатов кератинсодержащего сырья, полученных с использованием щелочного гидролиза, обладают комплексом свойств, необходимых для применения их в процессе изготовления пенобетона. Изучение зависимости пенообразующих свойств белковых пенообразователей от условий проведения щелочного гидролиза кератинсодержащего сырья позволяет оптимизировать процесс гидролиза с получением гидролизата, являющегося основным компонентом белкового пенообразователя.

Проведенные исследования по поиску оптимального состава пенообразователя основывались на производственной методике, адаптированной к лабораторным условиям. Были приготовлены пенообразователи на основе гидролизатов, полученных с использованием гидроксида натрия и сульфида натрия при их различных концентрациях в гидролизующих растворах. Оценка пенообразующих свойств полученных в эксперименте пенообразователей проводилась по таким показателям пенообразования, как кратность пены, объемный вес пены, устойчивость пены в течение регламентированного времени и средняя скорость снижения устойчивости пены. Для первых двух показателей существуют оптимальные значения, используемые для характеристики качества пенообразователей: для кратности пены это – 12–18 единиц, для объемного веса – 50–80 г/л. Третий и четвертый показатели позволяют определять временные рамки изготовления изделий из пенобетона, т.е. чем выше устойчивость пены и чем ниже скорость снижения устойчивости пены, тем больше это время.

Анализ результатов проведенного эксперимента показал, что качество белкового пенообразователя непосредственно зависит от качественного и количественного состава гидролизующего раствора при получении гидролизата кератинсодержащего сырья. Из приготовленных в эксперименте пенообразователей только отдельные из них соответствовали установленным рамкам показателей кратности, объемного веса и характеризовались высокой устойчивостью пены в пределах 1,5 часов, что позволило выбрать оптимальные составы гидролизующих растворов для получения гидролизата кератинсодержащего сырья.

**ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ДОБАВОК НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА
НА БИОРАЗЛАГАЕМОСТЬ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПЭНП/НК***Варьян И.А.^(1,2), Колесникова Н.Н.⁽²⁾, Попов А.А.^(1,2)*⁽¹⁾ Российский экономический университет
115054, г. Москва, пер. Стремянный, д. 36⁽²⁾ Институт биохимической физики РАН
119334, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4

Полимер — это тип материала, который состоит из больших и очень тяжелых молекул, обычно связанных прочными ковалентными связями. Благодаря структурным особенностям синтетических полимеров, а также большому разнообразию свойств, которыми они обладают (долговечность, стойкость к механическим воздействиям, химическая и биологическая стойкость, отличные оптические свойства и другие), полимеры являются чрезвычайно популярным материалом, который используется практически в все сферы повседневной жизни. Также полимеры пользуются большим спросом в науке, технике, сельском хозяйстве, строительстве, медицине, розничной торговле и других сферах. Однако все те же свойства, которые делают синтетические полимеры столь популярным материалом, приводят к проблемам с их утилизацией. Ведь благодаря высокой устойчивости к химическим и биологическим воздействиям синтетические полимеры по окончании срока службы практически не разлагаются в естественных биологических процессах, как это происходит с другими видами отходов. Вместо этого они накапливаются в окружающей среде и тем самым представляют серьезную угрозу, которую необходимо устранять как можно скорее. Отличным решением этой проблемы была бы разработка биоразлагаемых полимеров, которые при попадании в окружающую среду будут легко разлагаться обычными видами микроорганизмов (бактериями, грибами и т. д.) с образованием природных продуктов, таких как биомасса, газ и вода. Для этого в синтетическую полимерную матрицу могут быть включены натуральные добавки, которые создают питательную среду для привлечения микроорганизмов на поверхность полимера и тем самым запускают процесс биodeградации. Однако практическая реализация этой идеи все еще остается сложной задачей. Так, в различных исследованиях предпринимались попытки создания композитов на основе полиэтилена низкой и высокой плотности с добавлением древесной и банановой муки, соевого белка, рисовой шелухи, кукурузы и др. Однако приемлемые скорости биodeградации при сохранении требуемых физико-химических свойств, а также рентабельная технология производства пока не достигнуты.

Целью исследования было установить влияние фазового состава на физико-механические свойства. Объектами исследования в данной работе являются двойные композиции на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП, 15803-020, Казань) и натурального каучука (НК, SVR-3L, Вьетнам) с содержанием НК 0, 20, 30, 40, 50 мас. %.

**КОНТРОЛИРУЕМАЯ РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
2,2,3,3,4,4,5,5-ОКТАФТОРПЕНТИЛАКРИЛАТА
И ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ
2-ЦИАНО-2-ПРОПИЛДОДЕЦИЛТРИТИОКАРБОНАТА**

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

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

В настоящее время динамично ведутся исследования в области изучения процессов контролируемой радикальной полимеризации. Одним из наиболее эффективных и универсальных методов синтеза полимеров с заданными свойствами является радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ) по механизму присоединение-фрагментация. ОПЦ-полимеризация позволяет проводить (со)полимеризацию большого количества мономеров в относительно мягких условиях.

Фторированные полимеры обладают высокой термической и химической стойкостью, стойкостью к старению и атмосферным воздействиям, уникальной инертностью к растворителям. Эти особенные свойства и обуславливают интерес к изучению (со)полимеризации 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилата, обладающего высокой реакционной способностью благодаря длине фторированной углеводородной части в сложнэфирной группе. Самым большим преимуществом полимеров на основе глицидилметакрилата является наличие реакционноспособной эпоксидной группы, которая допускает большое количество полимераналогичных превращений.

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

На первом этапе работы исследовали гомополимеризацию ОФПА и ГМА в присутствии различных концентраций 2-циано-2-пропилдодецилтретиокарбоната (ЦПДТ). Установили, что оптимальной концентрацией ОПЦ-агента, позволяющей получить ПОФПА и ПГМА с узким молекулярно-массовым распределением и достаточно большими молекулярными массами, является 0.01 моль/л. Далее была проведена сополимеризация ОФПА и ГМА методом классической радикальной сополимеризации, а также ОПЦ-сополимеризация в присутствии ЦПДТ и полимерного агента обратимой передачи цепи на основе ГМА (ПГМА-ЦПДТ). Исследованы конверсионные зависимости состава сополимеров для различных составов мономерных смесей, а также молекулярно-массовые характеристики полученных образцов. Получены кривые состава сополимеров, определены относительные активности методами Файнмана-Росса и Келена-Тюдеша. Было изучено поведение блок-сополимеров ПГМА-б-ПОФПА, синтезированных сополимеризацией ОФПА и ГМА в присутствии ПГМА-ЦПДТ, на границе раздела фаз вода-воздух методом Ленгмюра-Блоджетт.

ИЗУЧЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Волков М.С., Русинова Е.В., Вишивков С.А.

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

Водорастворимые полимеры привлекают внимание исследователей и практиков вследствие уникальности их свойств и возможности широкого практического применения. Полиэлектролиты – это полимеры, макромолекулы которых содержат группы, способные диссоциировать в воде с образованием ионов. Области применения полиэлектролитов определяются свойствами этих полимеров: растворимостью в водных средах, способностью эффективно взаимодействовать с заряженными частицами и поверхностями, способностью адсорбироваться на незаряженных частицах, сообщая им заряд, устойчивостью к химическим и биологическим воздействиям. Одним из подобных полимеров является поливинилпирролидон (ПВПД).

Целью настоящей работы явилось исследование реологических свойств водных растворов ПВПД при разных значениях температур в постоянном магнитном поле с напряженностью 3,7 кЭ. Молекулярная масса образца составляла 25 кДа (производство SERVA). Измерения вязкости растворов ПВПД проводили на реометре Rheotest при температурах 294 К и 302 К. Концентрация исследованных растворов составляла 20,0 % масс. Растворы готовили при температуре 313 К в течение 4 суток. Измерения зависимостей вязкости растворов от скорости сдвигового деформирования проводили в измерительной системе цилиндр-цилиндр. Использовали латунный рабочий узел. Силовые линии постоянного магнитного поля были направлены перпендикулярно оси вращения ротора. Скорость сдвига равномерно увеличивали от 0 до 100 с⁻¹ в течение 5 минут. Предварительно оценивали величину тормозящего электромагнитного момента по зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига при вращении незаполненного раствором латунного рабочего узла в магнитном поле.

Перед проведением измерений вязкости (η) в магнитном поле растворы помещали в измерительный узел и выдерживали в поле 20 минут (η_{20}). Обнаружено, что реологические кривые исследованных растворов имеют вид, характерный для неньютоновских вязкопластичных систем. Выдерживание растворов в магнитном поле приводит к росту начальной вязкости η^0 в 3–4 раза. Показано, что вязкость растворов ПВПД зависит от температуры. Полученные результаты трактуются с точки зрения существования в растворах ПВПД гидрофильно-гидрофобной гидратации и флуктуационной сетки зацеплений макромолекул. В приближении активационной теории течения Френкеля-Эйринга рассчитаны значения энтальпий активации течения для растворов в магнитном поле и в его отсутствие.

ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИЦИКЛООЛЕФИНОВ С ХЛОРОФОРМОМ

Воробьева А.Д., Терзиян Т.В., Адамова Л.В., Сафронов А.П.

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

Полициклоолефины торговой марки TOPAS, представляющие из себя сополимеры этилена и норборнена относятся к классу полимеров специального назначения. Отличительными особенностями этих полимеров являются такие технологические свойства, как высокая прозрачность, прочность и жесткость, низкая плотность ($1,02 \text{ г/см}^3$), хорошая диэлектрическая проницаемость, низкое двулучепреломление. Объектами исследования являлись полициклоолефины марок TOPAS-5013, TOPAS-8007 и пленка Cyclic Olefin. Первостепенное отличие марок заключается в разном количественном соотношении этилена и норборнена в макромолекулярной цепи. На одно звено норборнена приходится 1,17 и 1,86 звеньев этилена для сополимеров марки TOPAS-5013 и TOPAS-8007, соответственно. Так же отличием является разная температура плавления полимеров. Для полимера марки TOPAS-8007 и TOPAS-5013 температура стеклования равны $75 \text{ }^\circ\text{C}$ и $130 \text{ }^\circ\text{C}$, соответственно. Пленка Cyclic Olefin представляет из себя сшитые макромолекулы, по химической природе соответствует сополимеру марки TOPAS-5013. Полимеры используются в медицине для упаковок фармацевтических препаратов, в качестве оптических пленок или оптических носителей информации. Полимеры устойчивы к водному пару и воде, а также к высоким температурам, что позволяет на практике использовать паровую стерилизацию медицинских изделий.

Целью данной работы являлось изучение термодинамического взаимодействия полициклоолефинов марок TOPAS-5013, TOPAS-8007 и пленки Cyclic Olefin с хлороформом.

Сорбционным методом было получено изменение энергии Гиббса процесса растворения полициклоолефинов в хлороформе. Работа проводилась весовым вариантом, статистической изотермической интервальной сорбцией на вакуумной установке с чувствительными кварцевыми спиралями (в пределах $0,2\text{--}0,5 \text{ мм/мг}$). Измерения проводились при температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$ при остаточном давлении 10^{-3} Па . Гранулы перерабатывали в пленку через нагрев полимера до температуры стеклования.

Методом изотермической калориметрии были изучены энтальпии растворения полимеров и энтальпии разбавления растворов полимеров в хлороформе. Экспериментальные данные были получены с использованием микрокалориметра типа Тиана-Кальве. Для приготовления растворов с определенной концентрацией в калориметрических ампулах гранулы полимера переплавляли в пленку. Для получения теплового эффекта разбавления ампулы с растворами разбивали в избытке растворителя.

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

ВЯЗКОУПРУГИЕ И ПСЕВДОПЛАСТИЧНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ*Галеева А.И., Куряшов Д.А., Селиванова Н.М., Галяметдинов Ю.Г.*Казанский национальный исследовательский технологический университет
420015, г. Казань, ул. К.Маркса, д. 68

Важной характеристикой систем доставки лекарственных средств является их вязкость. Варьируя реологические параметры систем можно управлять релизингом биоактивной субстанции. Целью данной работы было исследование реологических свойств ранее полученных систем [1] и сред, содержащих витамин В12: гель Ch/LA 5/95% мас. ($C_{LA} = 2$ мас. %) и лиомезофаза (ЛЖК) Ch/LA 15/85% мас. ($C_{LA} = 10$ мас. %). Реологические свойства систем изучались на вискозиметре Брукфильда DV-II+PRO с измерительной системой конус/плита, скорость сдвига варьировалась от $0,07 \text{ с}^{-1}$ до 90 с^{-1} . Анализ кривых течения показал, что для ЛЖК при температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$, соответствующей стабильной мезофазе и гелеобразных систем, характерно неньютоновское течение нелинейного пластичного тела и наблюдается псевдопластичное поведение. Оценка реологического поведения систем проводилась в рамках микрореологических моделей Гершеля-Балкли и Кэссона, Бингами, Оствальда, Ньютона. Для гелеобразной системы Ch/LA адекватно экспериментальные данные описываются моделями Оствальда и Кэссона, а при больших скоростях сдвига - Освальда, что связано с распутыванием и упорядочением полисахаридных цепей вдоль сдвигового поля. Для лиомезофаз Ch/LA отмечаются более высокие значения вязкости при малых скоростях сдвига, что связано с присутствием цилиндрических агрегатов больших размеров, и описываются моделью Кэссона. Реологические измерения вязкоупругих свойств систем при динамическом и постоянном сдвиге проводили на ротационном реометре Haake RheoStress 6000. Для всех измерений использовали ячейку «конус-плоскость». Эксперименты в режиме постоянного сдвига проводились в диапазоне напряжений от 0,001 до 100 Па, при динамическом сдвиге - в частотном диапазоне 100–0,001 рад/с. Установлено, что для ЛЖК образцов модуль упругости G' больше модуля вязкости G'' в измеряемом частотном диапазоне. Зависимость комплексной вязкости не выходит на плато в низкочастотной области. Для геля Ch/LA значения модуля упругости G' находятся ниже модуля вязкости G'' . Установлено, что системы, содержащие рибофлавин демонстрируют вязкоупругие свойства.

1. Selivanova N.M., Galeeva A.I., Galyametdinov Yu.G. Chitosan. Lactic Acid Systems: Liquid Crystalline Behavior, Rheological Properties, and Riboflavin Release In Vitro // Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23, № 21. P. 13207.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 г. № 075-01508-23-00. Тема исследования «Создание научных основ получения новых multifunctional материалов широкого спектра применения».

ПРОЦЕССЫ САМОСБОРКИ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ЭМУЛЬСИЯХ ТОЛУОЛ–ВОДА–TWEEN-80

Гальцова В.В., Пахомов П.М., Хижняк С.Д.

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

Эмульсии различного типа находят широкое применение в пищевой, химической промышленности, сельском хозяйстве и медицине. В данной работе в качестве объекта исследования была выбрана трехкомпонентная эмульсия толуол–вода–Tween-80. Эта система является важной с экологической точки зрения, поскольку является модельной при разработке коллоидно-химических основ очистки объектов окружающей среды от ароматических загрязнителей с использованием дисперсий ПАВ. Tween-80 (полисорбат) – неионогенное поверхностно-активное вещество, является биоразлагаемым и экологически безопасным. Его применяют в качестве стабилизатора, эмульгатора и солиubilизатора.

Цель работы – изучение процессов самосборки в системах толуол–вода–Tween-80 с помощью метода динамического светорассеяния (ДСР) и УФ спектроскопии.

Было получено две серии трехкомпонентных эмульсий с различным содержанием толуола (высоко- и низкоконцентрированные), концентрация Tween-80 составляла 1%. Эмульсии были приготовлены двумя различными способами: методом последовательного разбавления образца с максимальным содержанием толуола и прямое приготовление каждого образца, так называемый, индивидуальный метод. В таблице показаны состав низкоконцентрированных образцов и размер частиц в этих модельных системах, полученных разными способами.

Зависимость среднего размера частиц от объема толуола

Состав эмульсий толуол– вода–Tween-80, мл	Средний размер частиц, нм	
	Метод разбавления	Индивидуальный метод
0,005–2,00–0,02	10,97	11,51
0,010–2,00–0,02	12,25	13,55
0,015–2,00–0,02	12,45	13,56
0,020–2,00–0,02	15,96	15,96

Из данных таблицы следует, что при увеличении в образце содержания толуола в исследуемом диапазоне увеличивается и размер частиц от 11 до 16 мкм. Обнаружено также, что способ получения эмульсий слабо влияет на размеры частиц. При использовании метода разбавления формируются несколько более мелкие частицы. Эмульсии с еще более высоким содержанием толуола (от 0,04 до 0,07 мл) были исследованы с помощью УФ спектроскопии для установления связи между интенсивностью рассеяния света и размером частиц.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА ПОЛИБЕНЗОКСАЗИНОВ НА ОСНОВЕ ДИАМИНОВ

Горбунова Е.А., Петракова В.В., Соболева Л.А.

Российский химико-технологический университет

125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9

В большей степени бензоксазины можно рассматривать как альтернативу эпоксидным смолам при производстве полимерных композиционных материалов. Для полибензоксазинов характерна пониженная горючесть, высокая термическая, химическая и коррозионная стойкость, высокая прочность на разрыв, низкое влагопоглощение, низкая усадка при отверждении, устойчивость к воздействию различных излучений. Важной особенностью является образование трехмерной структуры при отверждении действием повышенной температуры, без использования отвердителя. Таким образом, бензоксазиновые связующие однокомпонентны и более технологичны.

Данная работа посвящена синтезу новых бензоксазиновых мономеров на основе диаминов с различными заместителями в орто-положении и выявлению влияния природы заместителя на способность мономера к полимеризации, на его поведение в процессе полимеризации и на структуру и свойства полимеров на его основе.

На первой стадии 4,4'-диаминодифенилметан, 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан и 3,3'-диметил-4,4'-диаминодифенилметан реагируют с расчетным количеством салицилового альдегида, образуя основание Шиффа. На второй стадии полученные продукты восстановили боргидридом натрия. Затем проводили реакцию конденсации восстановленных оснований Шиффа с параформальдегидом в среде хлороформа при температуре 70 °С в течение 8 часов. Термические свойства полученных бензоксазиновых мономеров, а также полимеров на их основе, исследовали с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии. Полибензоксазины на основе 3,3'-диметил-4,4'-диаминодифенилметана (P-dm) и 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана (P-q) обладают меньшей температурой стеклования, чем полимер на основе 4,4'-диаминодифенилметана (P-d) что связано с рыхлой полимерной сеткой, которая обусловлена несогласованной ориентацией заместителей в диамине (см. таблицу).

Термические свойства бензоксазинов и полимеров на их основе

Образец	Температура стеклования, °С	Температурные характеристики экзотермы отверждения, °С		
		начало	пик	конец
P-d	190	263	266	269
P-dm	118	265	271	275
P-q	180	242	247	253

ПОЛИАМФОЛИТА НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ЭТИЛЕНДИАМИНА ПОД ВЛИЯНИЕМ ЭТИЛОВОГО СПИРТА

Горкина Т.Е., Литин В.А., Пошвина Т.А., Эрнандес Гарсиа Д.Д.

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

В зависимости от рН среды полиамфолиты способны проявлять себя как полиоснования и как поликислоты благодаря наличию положительно и отрицательно заряженных групп. Свое применение полиамфолиты и комплексные соединения на их основе нашли в различных областях промышленности. Они могут применяться в качестве флокулянтов для очистки воды, в качестве компонентов медицинских и композиционных материалов.

Одним из параметров, характеризующим свойства полиамфолитов, является параметр растворимости полимера, прогнозирующий химическую стойкость и проницаемость полиамфолита. Подбирая состав растворителя, можно добиться эффективного высаживания полимера из раствора в виде пленки или волокна, что расширит область применения полиамфолита. Легколетучие органические соединения способны высаливать полиамфолит из раствора. По конформационному состоянию макромолекулы полиамфолита в растворе можно определить необходимое количество высаливающего соединения.

Целью работы было изучение влияния этилового спирта на конформационное состояние полиамфолита на основе полиакриловой кислоты и этилендиамина.

В ходе исследования были применены следующие методы для изучения конформационного состояния макромолекулы полиамфолита: вискозиметрия, определения оптической плотности и электропроводности.

Было установлено, что при концентрации этилового спирта до 15 об.% макромолекула находится в развернутом конформационном состоянии, при достижении этой концентрации макромолекула полиамфолита начинает сворачиваться в клубок гидрофильными группами внутрь. Макромолекулярные клубки коагулируются с увеличением концентрации этилового спирта (от 20 об.% до 80 об.%). А при концентрации этилового спирта 90 об.% полиамфолит выделяется в отдельную фазу. При низких концентрациях этилового спирта в системе раствор имеет кислую реакцию, и наибольшую активность проявляют карбоксильные группы, на фоне которых химической активностью amino- и imino- групп можно пренебречь. При увеличении содержания этилового спирта в системе увеличивается рН и, соответственно, возрастает химическая активность amino- и imino- групп, активность карбоксильных групп при этом падает, так как уменьшается поляризующая способность растворителя в виду того, что этиловый спирт имеет намного меньшую, чем вода диэлектрическую проницаемость. При концентрации этилового спирта от 15 об.% до 90 об.% полимерная цепь переходит в состояние глобулы.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОРЕАКТОРОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПЕРОКСИОКСАЛАТНОЙ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ РЕАКЦИИ

Дец Е.А., Якимов Н.П., Мелик-Нубаров Н.С.

Московский государственный университет

119992, г. Москва, Ленинские горы, д. 1

В настоящее время важнейшей проблемой лечения раковых заболеваний является резистентность опухолей к классическим методам терапии. Эту проблему можно решить путем разработки новых стратегий диагностики и терапии онкологических заболеваний.

Одна из таких стратегий использует повышенную концентрацию пероксида водорода в раковых клетках для их выявления и селективного уничтожения. В данной работе мы использовали пероксиоксалатную хемилюминесцентную реакцию (ПО-реакция), которая обладает высокой селективностью по отношению к пероксиду водорода. Свет, излучаемый в ходе этой реакции, можно использовать для фотокаталитической генерации синглетного кислорода, способного убивать раковые клетки. В ПО-реакции участвуют ароматические эфиры шавелевой кислоты. ПО-реакция и гидролиз оксалатов протекают по нуклеофильному механизму, следовательно, увеличение реакционной способности оксалатов сопровождается понижением их стабильности в водной среде. Поэтому для применения таких систем в водных средах компоненты реакции необходимо поместить в гидрофобное ядро коллоидных частиц.

Цель настоящей работы состояла в исследовании протекания ПО-реакции в различных коллоидных системах: мицеллы блок-сополимеров лактида и полиэтиленгликоля (PLA-PEG), эмульсии изопропилмиристата (ИПМ) в воде, стабилизированные липидом, эмульсии диметилфталата (ДМФ) в воде, стабилизированные плуронином L64.

В работе были исследованы два оксалата, различающиеся по своей природе – биосовместимый бис-(N-бензоил-L-тирозин этиловый эфир) оксалат (БТЭЭ-оксалат), впервые синтезированный в настоящей работе, и коммерчески доступный бис-(2-карбопентилокси-3,5,6-трихлорофенил) оксалат (СРРО). Данные оксалаты почти на 5 порядков различаются по значениям рKa фенольной группировки, а, следовательно, по активности в ПО-реакции.

Оказалось, что тип используемой коллоидной системы сильно влияет на эффективность хемилюминесценции, причем для разных оксалатов наиболее эффективными оказываются носители разных типов: для малоактивного БТЭЭ-оксалата предпочтительнее оказались мицеллы PLA-PEG, а для активного СРРО – эмульсии ИПМ, стабилизированные лецитином. Также эффективность реакции линейно увеличивалась с ростом гидрофобного блока PLA в мицеллярной системе на основе PLA-PEG.

Работа была поддержана грантом РФФ №23-23-00119.

**ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ 4-АРИЛСТИРОЛОВ:
ОПТИЧЕСКИЕ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА**

*Дубовик А.И.⁽²⁾, Зен Еддин М.^(1,2,3), Жилина Е.Ф.⁽¹⁾,
Вербицкий Е.В.^(1,2), Русинов Г.Л.^(1,2), Чарушин В.Н.^(1,2)*

⁽¹⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

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

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽³⁾ Университет Алеппо

12212, г. Алеппо, ул. Мухафаза, д.

Метод фотометрической люминесценции наиболее часто применяется при создании приборов для обнаружения нитросодержащих взрывчатых веществ, поскольку этот метод достаточно чувствителен, а приборы на его основе просты и безопасны в использовании. Однако, большинство этих приборов еще недостаточно совершенны, как в плане конструкции, так и в плане выбора материала датчика.

Ранее нами изучены оптические и сенсорные свойства сополимеров 4-арилстиролов и стирола в растворе дихлорметана [1]. Полученный гомополимер на основе 4-(1-пиренил)стирола оказался не растворим в дихлорметане. Данная работа направлена на исследование оптических и сенсорных свойств гомополимера на основе 4-(1-пиренил)стирола (**1**) и его сополимера со стиролом (**2**) в растворе тетрагидрофурана (ТГФ).

Спектры поглощения растворов **1** и **2** в ТГФ подобны и имеют две группы полос поглощения в области 300–400 нм и 210–290 нм, которые могут относиться к π - π^* переходам пирена и стирола, соответственно. Выраженная флуоресценция соединений **1**, **2** наблюдается в сине-фиолетовом диапазоне спектра (380–490 нм) с абсолютными квантовыми выходами до 0.5.

Сенсорные свойства были исследованы посредством флуоресцентного титрования. В качестве тушителей использовали наиболее часто используемые нитросодержащие соединения: 2,4-динитротолуол, 2,4,6-тринитротолуол, нитробензол и пикриновую кислоту. Показано, что значения пределов обнаружения ниже, а значения констант тушения выше для сополимера **2** по сравнению с гомополимером **1**. По-видимому, наблюдаемое различие обусловлено преимущественным образованием эксимеров в случае соединения **1** по сравнению с **2**, а, следовательно, пространственными затруднениями включения молекул тушителя для образования нефлуоресцентного комплекса с молекулами флуорофора.

1. Zen Eddin M., Zhilina E.F., Chuvashov R.D. et al. // *Molecules*. 2022. V. 27. P. 6957–6977.

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования "Спектроскопия и анализ органических соединений" на базе ИОС УрО РАН.

**ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ
НА ОСНОВЕ ПОЛИГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА,
СШИТОГО АРОМАТИЧЕСКИМИ ДИАМИНАМИ**

Завьялов А.П., Франк Я.А., Романеева О.И., Межуев Я.О., Крайник И.И.

Российский химико-технологический университет

125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9

Одним из важнейших направлений современной полимерной химии является создание полимерных покрытий на металлических поверхностях с целью придания им особых свойств, защиты от негативных воздействий внешней среды. По этой причине получение новых полимерных покрытий и исследование их характеристик не теряет актуальности. На данный момент значительный интерес представляют покрытия на основе глицидилметакрилата (ГМА) и его сополимеров. Варьируя состав мономерной смеси, а также используя различные сшивающие агенты (отвердители) можно получить требуемую структуру конечного покрытия, добиться необходимой скорости отверждения и широкого спектра свойств у таких покрытий.

Целью данной работы является получение покрытий на основе ГМА и его сополимеров для защиты медицинского оборудования.

На первом этапе работы нами был получен гомополимер ГМА в растворе диоксана. В качестве инициатора радикальной полимеризации выступал динитрил азоизомасляной кислоты. Структура полученного полимера подтверждена методом ЯМР-спектроскопии.

Вторым этапом было отверждение полученного полимера. В качестве отвердителей использовались пара-фенилендиамин, орто-фенилендиамин, диаминодифенилоксид, диаминодифенилсульфон, диаминодифенилметан. Кинетика сшивки изучалась методом УФ-спектроскопии. Концентрация непрореагировавшего сшивающего агента определялась по изменению оптической плотности реакционной смеси на спектрофотометре BioSpectrometer после предварительной градуировки.

На третьем этапе производилось нанесение полученного покрытия на небольшие пластины из стали и алюминия. Затем проводились исследования свойств полученных покрытий.

Было установлено, что полученные покрытия, обладают значительной адгезией к поверхности металла. Поверхность покрытий гидрофильна, при этом в случае использования в качестве сшивателей диаминодифенилов краевой угол смачивания выше, чем в случае фенилендиаминов.

СВОЙСТВА ПЛЕНОК ИЗ ГИДРОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ, СШИТОЙ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

Зайнуллина Э.В., Галяс А.Г., Вшивков С.А.

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

Получение сетчатых полимеров на основе эфиров целлюлозы и изучение их свойств является достаточно актуальным направлением исследования. Сшитые эфиры целлюлозы используют при изготовлении контактных линз и в качестве сорбента в перевязочных материалах. Эфиры целлюлозы, как правило, сшивают бифункциональными соединениями, такими как глицидиловый альдегид, соединениями, содержащими эпоксидные и изоцианатные группы, а также с помощью γ -излучения. Данные по структурированию эфиров целлюлозы с помощью кислородсодержащих кислот малочисленны. В связи с этим целью данной работы стало изучение возможности сшивания гидроксиэтилцеллюлозы с помощью ортофосфорной кислоты и изучение свойств полученных сетчатых образцов.

Исследовали образец гидроксиэтилцеллюлозы (ГЭЦ) марки Natrosol 250 LR производства фирмы «Aqualon» ($M_n = 8.4 \cdot 10^4$, степень замещения СЗ = 2.5). В качестве сшивающего агента использовали ортофосфорную кислоту квалификации «ч» (КНР) с концентрацией 70% масс. Растворителем являлась дистиллированная вода. В качестве консерванта ГЭЦ использовали бензойную кислоту в соотношении 0.4 м.ч. на 100 м.ч. полимера.

Водные растворы ГЭЦ с концентрацией полимера 7% готовили при комнатной температуре в течение двух недель. В раствор ГЭЦ добавляли заданное количество ортофосфорной кислоты, перемешивали и сразу отливали на полипропиленовую подложку. Сушку пленок проводили в течение 3 суток при комнатной температуре. Затем пленки двукратно промывали дистиллированной водой до pH = 7. Смена воды при промывке проводилась один раз в сутки. Далее пленки сушили при комнатной температуре и атмосферном давлении в течение 3 – 4 суток.

Структуру пленок изучали методом поляризационной микроскопии с помощью микроскопа OLYMPUS BX-51. Набухание пленок производилось в дистиллированной воде. Степень набухания пленок определяли гравиметрически.

Обнаружено, что при высушивании с ортофосфорной кислотой пленки ГЭЦ теряют растворимость в воде; при этом набухшие образцы значительно изменяются в размерах. Сшитые пленки ГЭЦ более прозрачны, чем несшитые, и в них содержится значительно меньше анизотропных областей.

Получены кинетические кривые набухания и определены равновесные степени набухания для образцов ГЭЦ, сшитых разным количеством ортофосфорной кислоты.

ПОЛУЧЕНИЕ ИСКУССТВЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СУСПЕНЗИЙ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА С ПОЛОЖИТЕЛЬНЫМ ЗАРЯДОМ ЧАСТИЦ

Ивашкевич Д.С., Стужук А.Н., Грицкова И.А., Бондарев А.Н., Горбатов П.С.

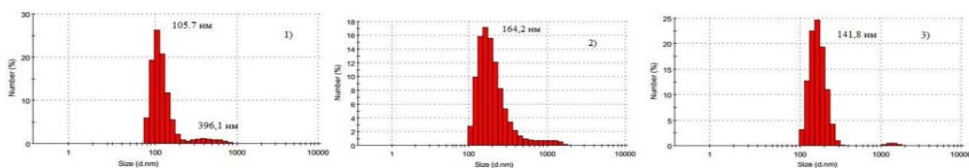
МИРЭА – Российский технологический университет

119571, г. Москва, пр. Вернадского, д. 86

БНК широко применяется в производстве деталей, требующих высокой механической прочности и устойчивости к износу, экструзии, химическим и термическим воздействиям, медицинских изделий, обладающих высокой стойкостью к проколу и химической инертностью, а также как связующее в керамических и асбофрикционных изделиях.

Физико-механические свойства БНК зависят от условий его получения, т.е. от свойств полимерной суспензии, из которой он выделяется. Их синтезируют методом эмульсионной полимеризации БНК и в качестве эмульгаторов используют ПАВ различной природы: ионогенные, неионные и их смеси. В последние годы широкое применение находят искусственные полимерные бутадиен-нитрильные суспензии, стабилизированные анионными ПАВ. При их синтезе большое значение уделяется дисперсности и устойчивости полимерной суспензии. Полимерные суспензии с положительным зарядом частиц практически отсутствуют.

В данной работе представлена методика получения искусственных бутадиен-нитрильных латексов с положительным зарядом частиц в присутствии катионных ПАВ различной природы. Приведены данные по получению искусственных латексов в присутствии разных растворителей, из которых был выбран наиболее оптимальный – этилацетат. Также полученные данные позволили выбрать из разных по природе катионных ПАВ наиболее подходящие, которые обеспечивают получение искусственных полимерных суспензий с наибольшими дисперсностью, величинами положительного заряда частиц и устойчивостью. Среди изученных катионных ПАВ выделены четвертичные аммониевые соединения (на примере дидецилдиметиламмония хлорида, гексадецилдиметилэтиламмония бромид и тетрадецилдиметиламмония бромид), в присутствии которых образуются наиболее устойчивые высокодисперсные полимерные суспензии (см. рисунок).



Числовые распределения частиц искусственного латекса по размерам при использовании в процессе получения в качестве ПАВ: 1) Дидецилдиметиламмония хлорид; 2) Гексадецилдиметилэтиламмония бромид; 3) Тетрадецилдиметилэтиламмония бромид.

ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИАКРИЛАМИДА С АЛЬГИНАТОМ КАЛЬЦИЯ

Исакова Ю.С., Курилова Н.М., Адамова Л.В., Сафронов А.П.

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

В современном мире большой интерес вызывает изучение материалов, применяющихся в медицине и биотехнологии. Одними из таких материалов являются гели со взаимопроникающими сетками, которые используют в качестве сорбентов, мембран и систем доставки лекарств. В качестве компонентов таких гелей можно использовать синтетические и природные полимеры. В частности, широко используемым компонентом таких систем является полиакриламид, который можно модифицировать альгинатом кальция. При этом свойства материала зависят от взаимодействия составляющих их компонентов.

Целью работы является изучение термодинамики взаимодействия сетчатого полиакриламида с альгинатом кальция.

Образцы готовили в виде гелей со взаимопроникающими сетками полиакриламида (ПАА) и альгината кальция (АК). Для синтеза полиакриламидной сетки гидрогелей методом радикальной полимеризации в воде в качестве мономера использовали акриламид (АА) с концентрациями 0,8, 1,6 и 3,2 М. Сшивающим агентом служил метилendiакриламид (МДАА). Мольное соотношение сшивающего агента к мономеру составляло 1:100. В качестве инициатора реакции полимеризации использовали персульфат аммония (ПСА). Полимеризация проходила 1 час при температуре 80 °С. Полученные образцы промывали 2 недели в дистиллированной воде. Для создания сетки альгината кальция в реакционную смесь добавляли альгинат натрия с концентрациями 1%. После полимеризации ПАА хранили 1 сутки в 0,5 М растворе хлорида кальция для образования сетки альгината кальция, затем промывали 2 недели в дистиллированной воде. Для дальнейших исследований полученные гели измельчали и сушили при температуре 80 °С.

Объемным сорбционным методом с использованием автоматического анализатора удельной пористости и поверхности ASAP 2020 фирмы Micromeritics изучена сорбция паров воды образцами гелей. На основании полученных результатов были рассчитаны изменения химических потенциалов воды, полимерных компонентов и средние удельные значения энергии Гиббса взаимодействия гелей с водой. Установлено влияние содержания АК и концентрации АА при синтезе на термодинамику набухания сеток в воде.

Измерения энтальпии набухания всех образцов гелей в воде при 298 К проводили на микрокалориметре типа Тиана – Кальве марки МКМ. Построена концентрационная зависимость энтальпии набухания гелей в воде. Установлено, что энтальпии набухания всех образцов гелей в воде принимают отрицательные значения.

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

**ФОРМИРОВАНИЕ КАНАЛОВ ФИЛЬТРАЦИИ РАСТВОРОМ HCl И HF
С ДОБАВКОЙ ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА
В ТЕРРИГЕННОЙ ПОРОДЕ С ПОВЫШЕННОЙ КАРБОНАТНОСТЬЮ**

Касымова Л.Т.⁽¹⁾, Антонов С.М.^(1,2), Киселев К.В.⁽²⁾, Андреев О.В.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Тюменский государственный университет
625003, г. Тюмень, ул. Перекопская, д. 15а

⁽²⁾ Сургутский научно-исследовательский и проектный институт
625003, г. Тюмень, ул. Розы Люксембург, д. 12 к.7

Разработка месторождений Республики Саха (Якутия) осложнена повышенной минерализацией пластовых вод (до 300 г/л NaCl) и низкой температурой пласта (12–14 °С). Для ремонта скважин и формирования каналов растворения в пласте используются смеси растворов HCl и HF с различными добавками. При обработке образуются дисперсные системы. Изопропиловый спирт в качестве добавки позволяет снизить межфазное натяжение на границе нефть-кислотный раствор, увеличить охват пласта воздействием. Не изучено влияние смеси растворов HCl (16 мас. %) и HF (3 мас. %) с добавкой изопропилового спирта (20 мас. %) на терригенный коллектор с повышенной карбонатностью.

Оценка влияния кислотного раствора проведена на фильтрационной установке ACRS-830Z (Coretest systems, США) в термобарических условиях приближенных к пластовым ($t = 14^{\circ}\text{C}$, $P = 10$ МПа). Проницаемость и пористость модели терригенного пласта с повышенной карбонатностью составили 79,9 мкм² и 11,8% соответственно. В качестве кольтманта использован фильтрат бурового раствора (в % масс.: ПАА Survey D1 - 1,0; БП Xanthan Gum - 1,0; стабилизатор фильтрации Survey FL - 2,0; ГП ПБМБ - 8,0; NaOH - 0,1).

В результате прокачки кислотного раствора через модель терригенного пласта отмечено многократное увеличение проницаемости. Преимущественное растворение карбонатных минералов привело к образованию множества макроскопических каналов растворения (см. рисунок).



до обработки



после обработки

Торцевая поверхность модели терригенного пласта
после взаимодействия с раствором HCl и HF с добавкой изопропилового спирта

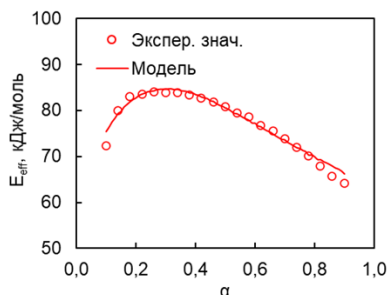
При исследовании раствора после реакции отмечена его дисперсность. Также отмечено незначительное выпадение в осадок кристаллов NaCl, что связано с повышением ионов Cl⁻ в высокоминерализованном растворе. Однако, это не влияет на успешность обработки, что позволяет рекомендовать к применению раствор HCl (16 мас. %) и HF (3 мас. %) с добавкой изопропилового спирта.

**ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА И КИНЕТИКИ
ТЕРМОИНИЦИИРУЕМОЙ ЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИИ АРИЛЦИАНАТОВ***Качмаржик А.Д.*Казанский Федеральный Университет
420111, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18.

Термоиницируемая полициклотримеризация арилцианатов приводит к образованию политриазинов – полимеров, обладающих высокой термической и механической прочностью, а также низкой диэлектрической проницаемостью. Благодаря сочетанию этих свойств, они получили широкое распространение в электронной и аэрокосмической промышленности.

Несмотря на большое количество работ, посвященных полимеризации арилцианатов, механизм данной реакции изучен достаточно слабо. Известно, что в присутствии фенолов, выступающих в качестве катализаторов, циклотримеризация арилцианатов протекает с промежуточным образованием имидокарбоната. Что касается механизма некаталитической циклотримеризации, то он остается скорее постулируемым, чем экспериментально определенным.

В ходе нашей работы был изучен состав реакционной смеси с помощью хроматографических методов анализа. В результате был обнаружен и выделен интермедиат реакции, структура которого была установлена методом РСА. Также были исследованы пути трансформации данного интермедиата в ходе циклотримеризации и предложен возможный механизм реакции. Полученные данные были сопоставлены с данными по кинетике циклотримеризации, что позволило нам установить скорость-лимитирующие стадии процесса. Итоговая кинетическая схема процесса включает в себя два параллельных реакционных канала, отличающихся природой связей, разрываемых на скорость-лимитирующих стадиях (С-О и N-N/O-N). На основании данной кинетической схемы было предложено описание кинетики процесса (см. рисунок).



Сопоставление экспериментально полученных с помощью ДСК и теоретически рассчитанных в рамках предложенной модели значений эффективной энергии активации циклотримеризации 4-бифенилцианата

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00643.

ЭВОЛЮЦИЯ МОРФОЛОГИИ ПЛЕНОК PbS, PbS (Al) И PbS (Al, I) ОСАЖДЕННЫХ ГИДРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

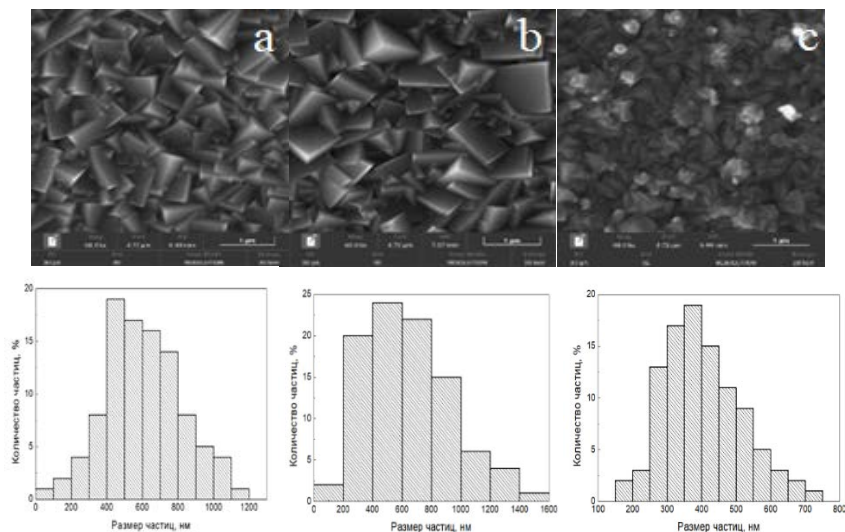
Клевакина А.С.⁽¹⁾, Поздин А.В.⁽¹⁾, Маскаева Л.Н.^(1,2)

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

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

Эффективным приемом синтеза пленок PbS с требуемыми свойствами является введение в реакционную смесь различных легирующих добавок (галогенид-ионов или ионов металлов), активно влияющих на формирование их морфологических, полупроводниковых и фотоэлектрических свойств.

Пленки были получены гидрохимическим осаждением из цитратно-аммиачной смеси, содержащей 0.001 моль/л $AlCl_3$ (б), 0.001 моль/л $AlCl_3$ и 0.15 моль/л NH_4I (с). Электронно-микроскопические изображения обсуждаемых слоев PbS, PbS(Al), PbS(Al,I) приведены на рисунке.



Электронно-микроскопические изображения пленок PbS (а), PbS(Al) (б), PbS(Al, I) (с) и гистограммы распределения в них частиц по размерам

Видно, что пленка PbS состоит из хорошо ограненных кристаллитов. Введение $AlCl_3$ и NH_4I приводит к уменьшению средних размеров зерен и нарушению кристаллической огранки соответственно. В синтезированных пленках PbS, PbS(Al), PbS(Al, I) преобладающими являются размеры зерен 400–800, 300–800, 250–450 нм при их процентном содержании в слое ~ 66, ~ 66, ~ 63% соответственно.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ АНИОНИТА АВ-17×8 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОЦЕССА ФЕНТОНА

Козлова М.М.⁽¹⁾, Марков В.Ф.^(1,2)

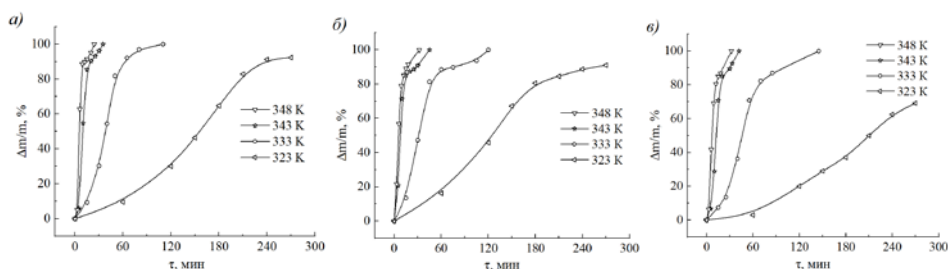
⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

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

Ионообменные смолы, в частности высокоосновный анионит АВ-17×8, широко используют для очистки сточных и промывных вод на объектах атомной энергетики. После исчерпания обменной емкости смол образуются пульпы малоактивных отработанных ионообменных смол, которые необходимо подвергать утилизации. Перспективным методом переработки смол является процесс Фентона, который заключается в деструкции органических соединений при действии на них пероксида водорода. Катализаторами процесса Фентона служат соли переходных металлов, например, меди(II).

В настоящей работе проведена окислительная деструкция анионита АВ-17×8 водным раствором пероксида водорода с использованием процесса Фентона.

Окислительное разложение анионита АВ-17×8 водным раствором пероксида водорода концентрации 20 об% с добавлением катализатора сульфата меди(II) (рисунок, *а*), хлорида меди(II) (рисунок, *б*) или нитрата меди(II) (рисунок, *в*) проводили в температурном диапазоне 323–353 К. Установлено, что температура оказывает существенное влияние на скорость растворения анионита. Стоит отметить, что активность солей уменьшается в ряду $\text{CuSO}_4 > \text{CuCl}_2 > \text{Cu(NO}_3)_2$.



Кинетические кривые относительной потери массы анионита АВ-17×8 в 20 % перексиде водорода с добавлением 0.003 моль/л CuSO_4 (*а*), CuCl_2 (*б*), $\text{Cu(NO}_3)_2$ (*в*)

Рассчитанные значения энергии активации реакции каталитического разложения анионита с добавлением $\text{Cu(NO}_3)_2$ составляют 141.5–120.6 кДж/моль. В присутствии CuCl_2 и CuSO_4 значения энергии активации снижаются до 100.0 – 91.0 и 124.3 – 115.7 кДж/моль соответственно. После упаривания водно-органического раствора, полученного в процессе окисления, и последующей сушке в электропечи остаточная масса анионита составила около 11%.

**КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОТВЕРЖДЕНИЯ
ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ МЕТАФЕНИЛЕН-ДИАМИНОМ
В ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**

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

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

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

Целью данной работы являлось калориметрическое исследование энтальпии отверждения эпоксидной смолы в изотермических условиях с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии.

Исследовали процесс отверждения эпоксидной смолы ЭД-20. В качестве отвердителя брали метафенилендиамин (МФДА) в соотношении (ЭС:МФДА) – 5:1. Тепловые эффекты отверждения измеряли с помощью дифференциального сканирующего калориметра SETARAM DSC-131. Измерения проводили в следующем температурном режиме: регистрация термограмм ДСК начиналась с температуры 10 °С, далее в режиме линейного нагрева со скоростью 5 К/мин поднимали температуру до определенного значения, которое поддерживали постоянным в течение 180 мин. За это время происходило отверждение ЭС при заданной температуре. После этого в режиме линейного разогрева со скоростью 5 К/мин температуру поднимали до 250 °С. Исследовали изотермическое отверждение при температурах 65, 70, 80, 85, 90, 95, 100, 105, 110, 120 °С.

Было обнаружено, что процесс отверждения ЭС происходит в два этапа. На первом этапе в изотермическом режиме происходит лишь частичное отверждение образца, на втором этапе в процессе линейного разогрева реализуется доотверждение эпоксидного композита. Энтальпия процесса отверждения в изотермическом режиме увеличивается с температуры, при которой происходит процесс. В то же время чем выше температура изотермического процесса, тем меньше значение энтальпии отверждения. Такой характер процесса связан с тем, что в процессе сшивания эпоксидной смолы происходит уменьшение подвижности образующейся полимерной сетки. В результате этого полимерная сетка может перейти в стеклообразное состояние, в котором полимерные цепи полностью теряют свою конформационную подвижность. Как следствие, процесс отверждения прекращается. Данный процесс возобновляется если частично отвержденный композит нагреть выше температуры его стеклования. Чем выше температура изотермического статирования, тем дольше сохраняется конформационная подвижность сетки, и тем более полно протекает процесс отверждения.

ВЛИЯНИЕ МЕТИЛЬНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ТЕРМОДИНАМИКУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ АКРИЛАМИДНОГО РЯДА С ВОДОЙ

Кондаков Г.Л., Сафронов А.П.

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

Процессы взаимодействия полимеров с низкомолекулярными жидкостями, приводящие к частичному набуханию или полному растворению полимеров, имеют большое фундаментальное и прикладное значение.

Среди водорастворимых полимеров широкое применение, в особенности в биомедицинских приложениях, находит полиакриламид (ПААм). Водные растворы и гели на основе ПААм используются в качестве суперабсорбентов, носителей лекарственных препаратов, в биохимическом анализе белков. Помимо этого, они исследуются как «умные» средства доставки лекарств. Кроме систем на основе ПААм, большой интерес для биоинженерии представляют его гомологи: полиметакриламид (ПМАм) и поли(N, N-диметилакриламид) (ПДМАм), которые отличаются наличием в звеньях метильных групп, что позволяет управлять смещать гидрофильно-гидрофобный баланс полимера.

Цель настоящей работы – исследование энтальпии и энергии Гиббса взаимодействия ПААм, ПМАм и ПДМАм с водой.

Линейные полимеры были синтезированы из водных растворов мономеров методом свободнорадикальной полимеризации с термоиницированием, инициатор полимеризации – пероксодисульфат аммония.

Энтальпии разбавления водных растворов и растворения индивидуальных полимеров определяли на микрокалориметре типа Тиана-Кальве с чувствительностью ячеек 0.032 В/Вт и объемом камер 10 см³. Из полученных калориметрических данных рассчитывали энтальпию смешения полимеров с водой во всем диапазоне составов. Объемным вариантом сорбционного метода с использованием автоматического сорбционного анализатора Micromeritics ASAP 2020 были получены изотермы сорбции паров воды образцами полимеров и рассчитаны концентрационные зависимости средней энергии Гиббса смешения полимеров с водой.

Смешение полимеров с водой сопровождается экзотермическим тепловым эффектом, возрастающим в ряду ПААм – ПМАм – ПДМАм. На основании термодинамического моделирования было показано уменьшение энтальпийного параметра Флори-Хаггинса от положительного у ПАА до отрицательного у ПДМАм, рассчитаны доли метастабильных вакансий в стеклообразной структуре полимера и энергии когезии полимерных звеньев.

Обнаружено увеличение по абсолютной величине отрицательных значений энергии Гиббса смешения в указанном ряду, что соответствует усилению термодинамического сродства полимеров к воде несмотря на увеличение числа гидрофобных метильных групп в составе их цепей.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ЭКРАНИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА, НАПОЛНЕННОГО КОРОТКИМ УГЛЕРОДНЫМ ВОЛОКНОМ И МАГНЕТИТОМ

Корнилицина Е.В.⁽¹⁾, Лебедева Е.А.⁽¹⁾, Астфьева С.А.⁽¹⁾, Малкин А.И.⁽²⁾,
Князев Н.С.⁽²⁾, Князев С.Т.⁽²⁾, Коротков А.Н.⁽²⁾

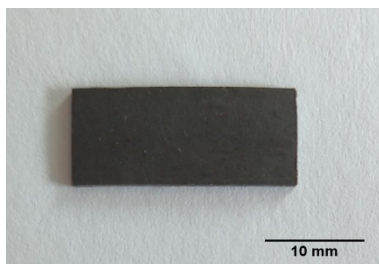
⁽¹⁾ Институт технической химии УрО РАН
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3

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

В последние десятилетия электронные технологии развиваются достаточно быстро и требования к электронным системам и устройствам приводят к улучшению их характеристик. Известно, что активное использование электронных ресурсов (мобильная связь, телевидение и др.) приводит к увеличению испускаемого электромагнитного излучения в окружающую среду. Вследствие этого возрастающая электронизация негативно влияет не только на работу электронных приборов, но и неблагоприятно воздействует на живые организмы.

Проблема электромагнитного загрязнения может быть решена с помощью экранирования, т.е. блокировки передачи электромагнитных волн с помощью материала, включающего в себя проводящие или магнитные материалы. Одним из ключевых факторов при создании новых экранирующих материалов является эффективность экранирования, определяющая какая часть электромагнитной энергии проходит через исследуемый экран.

В качестве экрана в нашей работе предложен композит на основе термопластичной матрицы (АБС пластик), армированный углеродным волокном и частицами магнетита (см. рисунок).



Внешний вид исследуемого образца

В дополнение к электродинамическим свойствам были исследованы физико-механические характеристики полученных образцов для оценки влияния введения наполнителей на различные свойства композиционного материала.

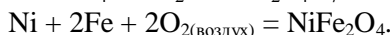
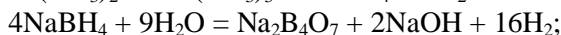
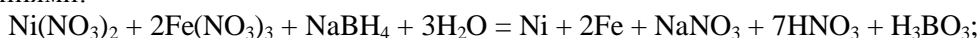
«Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Пермского края в рамках научного проекта № С-26/702».

ПОЛУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНЫХ ГИДРОЗОЛЕЙ NiFe_2O_4 *Кроликов А.Е., Немкова Д.И.*Сибирский федеральный университет
660041, г. Красноярск, пр. Свободный, д. 79

Перспективным в нанотехнологии является использование золь – наночастиц. Важным условием получения высокодисперсного материала является сохранение агрегативной устойчивости гидрозолей.

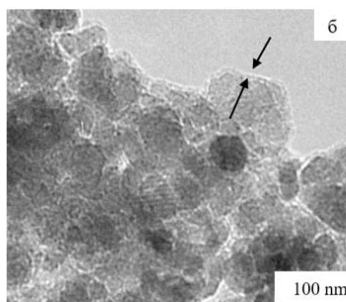
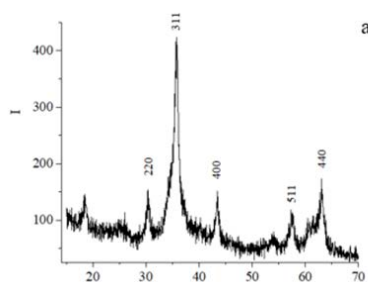
В наших исследованиях был предложен новый метод синтеза стабильных гидрозолей феррита никеля, основанный на соосаждении ионов никеля и железа в присутствии борогидрида натрия и полиэтиленimina (ПЭИ) без стадии прокаливания конечного продукта.

Схематично процесс образования феррита никеля можно представить уравнениями:



По данным рентгенофазового анализа и микродифракции электронов (ПЭМ), образец, полученный в оптимальных условиях, является чистофазным ферритом никеля (рисунок, а). Размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Шеррера (3) для пяти наиболее интенсивных рефлексов ($\langle 30,35 \rangle$; $\langle 35,72 \rangle$; $\langle 43,39 \rangle$; $\langle 57,45 \rangle$; $\langle 63,0 \rangle$), составил $11,4 \pm 2,6$ нм.

ПЭИ в данном процессе играет роль стабилизатора, повышающего агрегативную и седиментационную устойчивости дисперсной системы. Молекулы ПЭИ, адсорбируясь на поверхности частиц дисперсной фазы, способствуют уменьшению межфазного натяжения и образованию сольватного или двойного электрического слоя. При стабилизации поверхность частиц приобретает свойства вещества – стабилизатора. Адсорбция молекул полиэтиленimina на поверхности наночастиц, обеспечивающая стабилизацию их золь подтверждается данными ПЭМ (рисунок, б).



Рентгенограмма (а), микрофотография ПЭМ (б) полученных частиц феррита никеля

**ТЕРМОДИНАМИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
ПОЛИДИАЛЛИЛДИМЕТИЛАММОНИЯ ХЛОРИДА
С ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ**

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

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

В настоящее время для модификации свойств и расширения областей применения полимерных материалов широко используются смеси полимеров. Свойства таких композиций в значительной степени определяются взаимодействием входящих в них компонентов. Такие взаимодействия могут приводить к образованию интерполимерных комплексов за счет водородных связей, ион-дипольных и др. взаимодействий. В растворах полиэлектролитов интерполиэлектролитные комплексы ИПЭК образуются в результате реакций ионного обмена между противоположно заряженными ионами.

Одной из систем, в которой образуются ИПЭК в водном растворе, являются смеси полидиаллилдиметиламмоний хлорида ПДАДМАХ с полиакриловой кислотой ПАК. ПДАДМАХ является сильным катионным полимером, а ПАК – слабый анионный полиэлектролит. Известно, что добавление соляной кислоты к растворам комплексов, в котором хотя бы один из компонентов является слабым полиэлектролитом, предотвращает образование ИПЭК за счет подавления диссоциации карбоксильных групп.

В связи с этим целью работы являлось исследование термодинамики взаимодействия компонентов полимерных смесей ПДАДМАХ с ПАК, полученных из водных и кислых растворов. С этой целью были определены энергии Гиббса ΔG , энтальпии ΔH и энтропии смешения компонентов ΔS .

Объектами исследования являлись полимеры ПДАДМАХ, ПАК с молекулярными массами: $M_{\text{ПДАДМАХ}}=1,36 \cdot 10^4$ г/моль, $M_{\text{ПАК}}=2,09 \cdot 10^4$ г/моль, и их смеси с различным соотношением компонентов. Смеси готовили двумя способами: первый – смешением водных растворов ПДАДМАХ с ПАК в необходимом соотношении; второй – смешением растворов полимеров в 0,1М соляной кислоте. Образцы высушены при 90 °С на воздухе, а затем при остаточном давлении 10^3 Па, при 25 °С. Полноту удаления воды контролировали гравиметрически.

Изучена равновесная изотермическая сорбция паров воды объемным методом с использованием автоматического сорбтометра ASAP 2020 фирмы Micromeritics. Рассчитаны разности химических потенциалов воды $\Delta \mu_1$, полимеров $\Delta \mu_2$, средние удельные энергии Гиббса смешения полимеров с водой и друг с другом Δg .

Измерены энтальпии растворения в воде смесей ПДАДМАХ и ПАК, полученных из водных и кислых растворов при 25 °С с помощью микрокалориметра типа Кальве. Рассчитан энтропийный вклад в энергию Гиббса $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$.

Обнаружена разница в поведении композиций, полученных из разных сред.

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

ПОВЕРХНОСТЬ ТЕРРИГЕННОЙ ПОРОДЫ ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ РАСТВОРОМ HCl И HF С ДОБАВКОЙ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Латина А.Д.⁽¹⁾, Антонов С.М.^(1,2), Киселев К.В.⁽²⁾, Андреев О.В.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Тюменский государственный университет

625003, г. Тюмень, ул. Перекопская, д. 15а

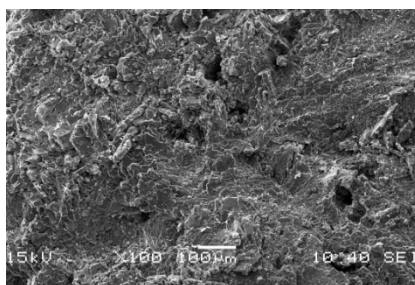
⁽²⁾ Сургутский научно-исследовательский и проектный институт

625003, г. Тюмень, ул. Розы Люксембург, д. 12 к.7

Пласт ЮС₂ повсеместно распространенный на территории Западной Сибири имеет запасы нефти от 3 до 4,5 млрд тонн. Интенсификация притоков нефти и ремонт скважин осуществляются при кислотной обработке породы растворами HCl и HF. Добавки в кислотный раствор применяются для снижения межфазного натяжения на границе нефть-кислотный раствор, повышения адгезии кислотного раствора с породой пласта. При взаимодействии кислотного раствора с терригенной породой пласта образуются дисперсные системы. Интерес представляет влияние смеси раствора HCl (16 % масс.) и HF (3 % масс.) с добавкой этиленгликоля (10 % масс.) на структуру поверхности терригенной породы.

Опыты по воздействию растворов кислот проведены на фильтрационной установке ACRS-830Z (Coretest systems, США) в термобарических условиях, приближенных к пластовым ($t = 78^{\circ}\text{C}$, $P = 10$ МПа). Образцы терригенной породы с проницаемостью и пористостью по гелию составляли 7,23–8,90 мкм² и 13,42–14,30 % соответственно. В качестве кольтманта использовался фильтрат бурового раствора (в % масс.: ПАА Survey D1 - 1,0; БП Xanthan Gum - 1,0; стабилизатор фильтрации Survey FL - 2,0; ГП ПБМБ - 8,0; NaOH - 0,1). Установление макродефектов породы проведено на растровом электронном микроскопе (РЭМ) SM-150 (Topcon, Япония).

По результатам опытов установлено кратное увеличение проницаемости модели породы пласта. На структуре поверхности образовались макроскопические каналы фильтрации, которые будут способствовать притоку нефти (см. рисунок).



Образец терригенной породы после взаимодействия с раствором HCl и HF с добавкой этиленгликоля

Сделан вывод о применимости раствора HCl (16 % масс.) и HF (3 % масс.) с добавкой этиленгликоля (10 % масс.) для обработки пласта ЮС₂.

ПОЛУЧЕНИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ АМФИФИЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРОВ

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

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

Псевдоживая радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи (RAFT полимеризация) показывает высокую эффективность в создании материалов с заданными свойствами.

Фторсодержащие полимеры обладают высокой химической стойкостью, низкой поверхностной энергией и гидрофобностью. Рассматриваемые азотсодержащие мономеры являются стабильными, гидрофильными соединениями, которые показывают хорошую биологическую совместимость. Одним из основных применений таких сополимеров может стать создание покрытий для изготовления биосенсоров, искусственных эндопротезов и других имплантатов, для которых недопустимо прилипание тромбообразующих компонентов.

Целью данной работы является исследование особенностей RAFT сополимеризации азотсодержащих мономеров: N-винилпиролидона (NBП), диметилэтилметакрилата (ДМАЭМА), с различными фтор(мет)акрилатами: гексафторизопропилакрилатом (ГФИПА), октафторпентилакрилатом (ОФПА), тетрафторпропилметакрилатом (ТФПМА), а также изучение поверхностных свойств полученных сополимеров.

Как в случае сополимеров поли(NBП-со-ГФИПА), так и поли(NBП-со-ОФПА), на графиках зависимости конверсии в полулогарифмических координатах от времени наблюдались линейные зависимости, кривые молекулярно-массового распределения сдвигались в область больших молекулярных масс с ростом конверсии, а дисперсность снижалась. Эти факты подтвердили протекающие сополимеризации в контролируемом режиме.

Во всех случаях кривые состава имели S-образный характер, что говорит о возможной тенденции к чередованию мономерных звеньев. С ростом доли NVP в исходной мономерной смеси до 30 % росла его доля в сополимере. Далее состав сополимера оставался практически неизменным и составлял 40–45 % NBП в широком интервале содержания NBП в исходной мономерной смеси.

В случае поли(NBП-со-ГФИПА) при изменении pH сохранялось плато, отвечающее погружению гидрофильных звеньев в водную субфазу, но поверхностное давление этого процесса различалось. В кислой среде звенья NBП полностью ионизируются и погружаются в субфазу перед сжатием барьеров, в нейтральной – частично, в щелочных условиях ионизация отсутствует, а давление плато выше, чем в остальных случаях. Для сополимеров поли(NBП-со-ОФПА) изменение среды на кислую слабо сказывалось на характере изотерм, возможно «перекрывание» гидрофильных звеньев NBП длинными фторированными цепями, которые затрудняют взаимодействие фрагментов NBП с водной субфазой.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УКСУСНО-ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ХИТОЗАНА

Липатова Е.Е., Русинова Е.В., Вишивков С.А.

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

В последние десятилетия предметом интенсивных исследований являются природные полимеры. Среди них особенно выделяются хитин и хитозан. Функциональное разнообразие в сочетании с биосовместимостью, биоразлагаемостью, экологической безопасностью и воспроизводимостью открывают широкие возможности применения хитозана и его растворов в медицине, косметической, текстильной, пищевой и других отраслях промышленности. Как и большинство природных полимеров, хитозан склонен к самоассоциации в водных растворах. Структура растворов во многом определяет свойства пленок, мембран и волокон, формируемых «мокрым» способом, а магнитное поле может являться важным фактором, влияющим на размеры надмолекулярных структурных элементов. В этой связи целью работы явилось изучение реологических свойств растворов хитозана в магнитном поле и в его отсутствие.

В качестве объектов исследования были выбраны водно-уксусные растворы хитозана с молекулярной массой 200 кДа, степень деацетилирования 83%. Изучение реологических свойств растворов проводили с использованием ротационного реоскопа HAAKE MARS с рабочим узлом типа конус-плоскость и реометра Rheotest с рабочим узлом цилиндр-цилиндр. Диапазон напряжений при измерениях составлял 0,1–200 Па и частот 0,1–100 Гц при температурах 297, 307 и 317 К. Измерения частотных зависимостей комплексной вязкости, модуля упругости и модуля потерь проводили при постоянных напряжениях 10 Па. Концентрация исследованных растворов составляла 5,0 % масс. и 2 % масс. Растворы готовили при температуре 303 К в течение 5 суток. Измерения зависимостей вязкости растворов от скорости сдвигового деформирования (в диапазоне 0–10 с⁻¹) проводили в измерительной системе цилиндр-цилиндр. Использовали латунный рабочий узел. Силовые линии постоянного магнитного поля были направлены перпендикулярно оси вращения ротора. Скорость сдвига равномерно увеличивали от 0 до 10 с⁻¹ в течение 5 минут. Предварительно оценивали величину тормозящего электромагнитного момента по зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига при вращении незаполненного раствором латунного рабочего узла в магнитном поле.

Обнаружено, что водно-уксусные растворы хитозана являются неньютоновскими вязкоупругими системами псевдопластичного типа. Построены частотные и амплитудные зависимости динамических модулей растворов хитозана. Показано, что магнитное поле приводит к повышению вязкости растворов. В приближении активационной теории течения Френкеля-Эйринга рассчитаны значения энтальпий активации течения для растворов в магнитном поле и в его отсутствие.

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА СТАБИЛИЗАЦИИ
НАНОЧАСТИЦ ФОСФАТА КАЛЬЦИЯ L-ЛИЗИНОМ
С ПОМОЩЬЮ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

*Маглакелидзе Д.Г., Блинова А.А., Тараванов М.А.,
Филиппов Д.Д., Яковенко А.А.*

Северо-Кавказский федеральный университет
355017, г. Ставрополь, ул. Пушкина, д. 1

Нанотехнологии становятся все более популярными в различных отраслях промышленности. Использование наноматериалов обусловлено их уникальными физико-химическими и медико-биологическими свойствами. Так, для регенеративной медицины актуальным материалом являются наночастицы фосфата кальция, стабилизированные биоактивными веществами. Дело в том, что *P* и *Ca* являются необходимыми элементами в процессе минерализации костных тканей. В свою очередь, материал $Ca_3(PO_4)_2$ обладает повышенными остеоиндуктивными свойствами, что дает возможность создать на его основе биомимикрирующие костную ткань имплантаты. Внедрение в наночастицы фосфата кальция таких веществ, как аминокислоты, позволит увеличить биологическую активность материала и ускорить остеоинтеграцию кальцийфосфатных имплантатов в организм. Поэтому актуальной задачей является исследование механизма стабилизации наночастиц фосфата кальция аминокислотами, а в частности *L*-лизином.

Наночастицы силиката кальция, стабилизированные *L*-лизином получали методом химического осаждения в водной среде. В качестве прекурсора кальция использовали ацетат кальция, осадителем выступал ортофосфат калия, а стабилизатором являлась незаменимая аминокислота *L*-лизин [1]. Исследования колебаний связей функциональных групп, а также механизма стабилизации наночастиц проводили методом инфракрасной спектроскопии на ИК-спектрометре ФСМ-1201 с преобразованием Фурье. Результаты представлены на рисунке 1.

В результате анализа ИК-спектров установлено, что в спектре *L*-лизина в области от 1537 до 1654 cm^{-1} , наблюдается падение интенсивности полос, которые соответствуют симметричным колебаниям ионизированной аминогруппы NH_3^+ . В ИК-спектре $Ca_3(PO_4)_2$ в области от 1564 до 1651 cm^{-1} также наблюдается падение интенсивности полос, которые, в свою очередь, характеризуют колебания *P-O*. Таким образом, можно сделать вывод, что взаимодействие аминокислоты с поверхностью частицы происходит при связывании кислорода с аминокислотными группами в молекуле *L*-лизина.

1. Блинова А.А. и др. Компьютерное квантово-химическое моделирование взаимодействия фосфата кальция с аминокислотами // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2022. №. 14. С. 352–361.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (проект СП-476.2022.4).

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ ХИТОЗАНА
И Na-КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ***Макаров М.Ю., Шур И.М., Русинова Е.В., Вишков С.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Полисахариды, которым присущи свойства полиэлектролитов – это полимеры, макромолекулы которых способны приобретать заряд при диссоциации функциональных групп. Такие свойства полиэлектролитов как эффективное взаимодействие с заряженными частицами и поверхностями, растворимость в полярных растворителях, в том числе и в воде, способность адсорбироваться на незаряженных частицах, сообщая им заряд, открывают новые возможности в их применении. Смешение двух полимеров, несущих противоположно-заряженные ионогенные группы, может приводить к образованию интерполиэлектролитных комплексов. Такие комплексы, образованные природными полимерами, представляют большой интерес, как основа для создания экологически безопасных материалов, пригодных для получения селективных мембран, упаковочных пленок и др.

В работе исследованы растворы хитозана и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы. Хитозан - деацетилированное производное хитина, имеет широкое применение. В медицине хитозан и его производные используются при лечении воспалительных заболеваний желудочно-кишечного тракта, также хитозан может использоваться в качестве антикоагулянта и биоинкапсулянта. Хитозан также нашел применение в сельском хозяйстве, пищевой промышленности и косметике. Известно, что карбоксиметилловый эфир хитозана, который является полиамфолитом, в водно-кислотных растворах образует внутри- и межмолекулярные связи из-за взаимодействия ионизированных групп COO^- и $^+\text{H}_3\text{N}$. В этой связи представляют интерес исследования реологических свойств растворов хитозана и Na-карбоксиметилцеллюлозы, в которых формируются интерполиэлектролитные комплексы.

В качестве объектов исследования были выбраны образцы хитозана ($M_n = 500$ кДа, $СД = 83\%$) и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ, $M_n = 1,2 \cdot 10^5$, $СЗ = 0,7$). Растворы полимеров готовили в течение 7–10 суток при 313 К при периодическом перемешивании. Реологические характеристики растворов получали с использованием реоскопа Нааке Mars в режимах сдвигового течения и малоамплитудных колебаний. Анализировали температурные и концентрационные зависимости вязкости растворов и динамических модулей. Обнаруженные закономерности обсуждены с позиции влияния кислотности среды на степень ионизации макромолекул хитозана и КМЦ.

СТРУКТУРА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША

Маркова М.Е., Емельянова С.Д., Степачёва А.А., Быков А.В., Сульман М.Г.

Тверской государственной технической университет

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

На сегодняшний день снабжение жидкими углеводородами основного химического синтеза и транспортного секторов экономики базируется на углеводородах, выделяемых из нефти. Прогноз международного энергетического агентства на ближайшие 25 лет включает увеличение потребления углеводородов на 25–30%, при уменьшении объемов добычи на 10–15%. Следовательно, необходимо значительное изменение и пересмотр сырьевой базы, а также самих процессов получения углеводородов, для возможной замены традиционных источников энергии. Производство жидких углеводородов из отходов через синтез-газ рассматривается как перспективный процесс. Последующая переработка синтез-газа в углеводороды путем синтеза Фишера-Тропша позволяет решить проблему истощения ископаемых источников. Выбор оптимального катализатора Фишера-Тропша является актуальной задачей.

В данной работе проведено исследование состава и структуры биметаллических катализаторов, нанесенных на полимерную матрицу сверхсшитого полистирола методом осаждения в субкритической воде. Синтезированные катализаторы были изучены с помощью методов низкотемпературной адсорбции азота, просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, хемосорбции аммиака.

Было обнаружено, что осаждение металлосодержащей фазы на полимерный носитель в условиях субкритической воды приводит к образованию металлосодержащих частиц, равномерно распределенных по внешней и внутренней поверхности полимера. Использование сверх/субкритического подхода при синтезе полимерных композитов приводит к изменению пористости исходного полимера и переходу его структуры с микропористой в микромезопористую с бимодальным распределением пор по размерам (2–6 нм и 20–50 нм). При этом такая перестройка практически не оказывает влияния на значение удельной площади поверхности полимера и композита на его основе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 23-23-00653).

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ТРУБОК НА ОСНОВЕ ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

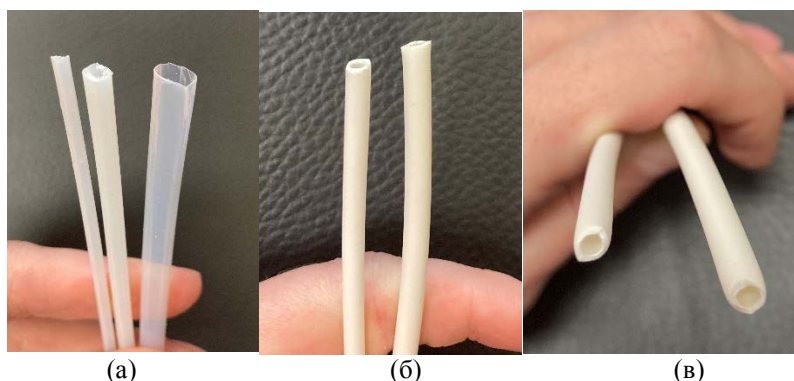
Масталыгина Е.Е.^(1,2), Анишин С.М.^(1,2), Попов А.А.^(1,2)

⁽¹⁾ Российский экономический университет
117997, г. Москва, Стремянный пер., д. 36

⁽²⁾ Институт биохимической физики РАН
119334, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4

Применение алифатических полиэфиров с повышенной способностью к ферментативному гидролизу под действием активных микробиологических сред перспективно для создания материалов и изделий с коротким жизненным циклом. Полимолочная кислота (полилактид, ПЛА) является наиболее доступным и технологичным полиэфиром, способным к биоразложению в условиях промышленного компостирования.

В работе проведена апробация получения изделий на основе ПЛА и композитов на основе смесей ПЛА Revode 195 и полибутилен адипат терефталата (ПБАТ) ТН801Т с применением экструдера с формующей головкой кольцевого типа (170–180 °С). Были получены прототипы трубок с варьированием диаметра: с внешним диаметром 4–6 мм и внутренним диаметром 1–3 мм (см. рисунок).



Изображения полученных трубок на основе чистого ПЛА разного диаметра (а), на основе смесей ПЛА/ПБАТ (б, в)

Прототипы трубок из чистого ПЛА характеризуются жесткостью и излишней хрупкостью, поэтому целесообразно применение компонентов, оказывающих пластифицирующий эффект на ПЛА, например, гибкоцепных полиэфиров. Показано, что добавка ПБАТ в ПЛА повышает гибкость расплава и конечного изделия, что позволяет уменьшить количество дефектов и обеспечить универсальность применения трубок.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации (МК-3573.2022.1.3).

СИНТЕЗ МАГНИТООТДЕЛЯЕМЫХ ХИТОЗАНСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ

Матвеева В.Г., Тихонов Б.Б., Лисичкин Д.Р., Стадольникова П.Ю., Сульман М.Г.
Тверской государственной технической университет
170026, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, д. 22

Хитозан – полисахарид, получаемый деацетилизацией хитина, широко распространенного в природе компонента панциря ракообразных и насекомых. В последнее десятилетие, благодаря наличию аминогрупп в своем составе и способности к гелеобразованию, он успешно применяется для синтеза микро- и наночастиц. Однако нестабильная структура хитозановых частиц и сложность их отделения от реакционной среды не позволяет полноценно использовать их в таких сферах, как иммобилизация ферментов. Перспективной возможностью устранения этих недостатков является включение в хитозановые частицы наночастиц Fe_3O_4 , обладающих магнитными свойствами. Синтезируемая система легко и полностью отделяется от реакционной среды, а наличие реакционноспособных аминогрупп хитозана на поверхности носителя позволяет ковалентно иммобилизовывать на данном носителе ферменты различных классов.

Для получения магнитоотделяемых хитозаносодержащих наночастиц в термостатируемом реакторе, оборудованном обратным холодильником, входом для подачи реагентов и механической мешалкой, смешивали по 15 мл водных растворов $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,4 моль/л) и $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,2 моль/л). Смесь перемешивали в течение 15 минут со скоростью 400 мин^{-1} , нагревали до 65°C , после чего вносили в нее по каплям со скоростью 2 мл/мин 10 мл раствора аммиака водного. Далее к смеси добавляли 10 мл раствора хитозана (0,0625 г в 10 мл 0,2 М уксусной кислоты) и выдерживали при постоянном перемешивании 30 минут. После окончания синтеза наночастицы отделяли с помощью постоянного магнита и многократно промывали дистиллированной воды для удаления неспецифически связанных реагентов.

Полученные наночастицы обладали хорошими магнитными свойствами, средним размером 50–100 нм и дзета-потенциалом +30–50 мВ, определенными методом дифференциального рассеяния света. Они стабильны и сохраняют свои магнитные свойства и поверхностные характеристики при хранении в течение 1 месяца при температуре +2–+4 °С. Микроскопирование образцов показало, что большинство частиц обладает сферической формой с образованием небольших агломератов. Инфракрасная Фурье-спектроскопия диффузионного отражения образцов синтезированных наночастиц показала наличие в них функциональных групп, характерных для хитозана, что подтверждает успешную функционализацию частиц.

Полученные наночастицы могут быть использованы в качестве носителя для иммобилизации ферментов и металлов в каталитических процессах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект № 075-15-2022-1232).

КИНЕТИКА ГИДРОГЕНОЛИЗА ГЛЮКОЗЫ ДО ДИОЛОВ НА МАГНИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ Ru-Fe₃O₄/СПС

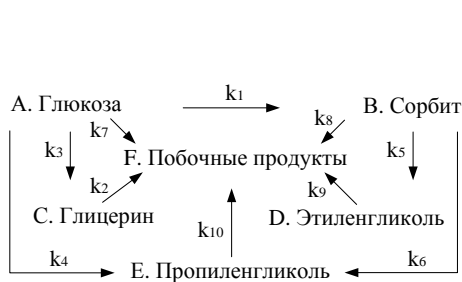
Манаенков О.В., Кислица О.В., Матвеева В.Г., Косивцов Ю.Ю.

Тверской государственный технический университет

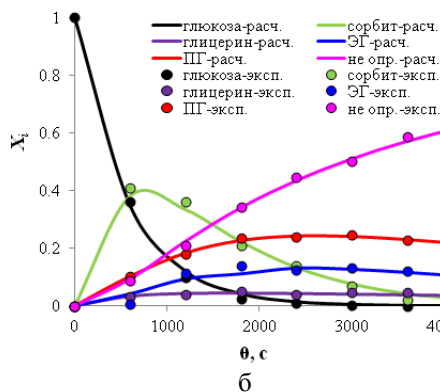
170026, г. Тверь, наб. Аф. Никитина, д. 22

В данной работе приводятся результаты исследования кинетики реакции гидрогенолиза глюкозы до этилен- и пропиленгликоля – как части общего процесса каталитической трансформации целлюлозы в гликоли в присутствии Ru-содержащих гетерогенных катализаторов в субкритической воде. В работе был использован разработанный ранее катализатор на полимерной основе – 3 % Ru-Fe₃O₄/СПС, обладающий магнитными свойствами. Тестирование 3 % Ru-Fe₃O₄/СПС в реакции гидрогенолиза целлюлозы до гликолей проводили в ранее определенных оптимальных условиях: 255 °С; 60 бар H₂; 50 мин; 0,3 г целлюлозы; 0,07 г катализатора; 30 мл H₂O; 0,07 г Ca(OH)₂ (0,195 моль Ca(OH)₂ на 1 моль целлюлозы).

Полученные в данном исследовании экспериментальные результаты позволили провести математическое моделирование процесса и предложить формальную кинетическую модель гидрогенолиза глюкозы (моносахарида целлюлозы) до гликолей (рисунок, а). Расчетные данные сравнивались с полученными экспериментально. По значению среднеквадратичного отклонения (СКО) из нескольких возможных вариантов систем дифференциальных уравнений была выбрана математическая модель, наиболее адекватно описывающая экспериментально полученные данные (рисунок, б).



а



б

Схема гидрогенолиза глюкозы до гликолей в присутствии магнитного катализатора 3 % Ru-Fe₃O₄/СПС MN270 (а), сравнение экспериментальных данных с расчетами (б)

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 23-79-00009).

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНТАЛЬПИИ СМЕШЕНИЯ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ И ПОЛИАКРИЛАМИДА*Мелюхнова М.А., Курилова Н.М., Сафронов А.П.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Создание биоразлагаемых материалов на основе смесей природных и синтетических полимеров, которые под действием окружающей среды распадаются на безвредные для окружающей среды вещества, является одной из важных задач современной полимерной химии. Среди большого числа соединений природного происхождения значительное место занимают полисахариды. Одним из таких полисахаридов является альгинат натрия, обладающий высокими пленкообразующими способностями. Альгинат натрия (АН) – природный гидрофильный полисахарид растительного происхождения – соль альгиновой кислоты, получаемый путем щелочной экстракции морских бурых водорослей. Он представляет собой блочный сополимер, образованный Na-замещенными остатками двух уроновых кислот: β -D-маннуриновой и α -L-гулуриновой, соединенными (1-4)-связью. Свойства, характерные для пленок альгината натрия включают в себя сохранение влаги, биосовместимость, термонеобратимость, отсутствие токсичности и биodeградируемость. Полиакриламид (ПАА) является синтетическим нетоксичным полимером линейного происхождения, который используется для гелеобразования жидкостей, в процессе производства пленочных материалов. ПАА способен к быстрому растворению в водной среде.

Целью данной работы являлся синтез пленок на основе смеси альгината натрия и полиакриламида и исследование энтальпии смешения полимеров друг с другом в составе пленок.

Пленки АН, ПАА и смесей ПАА-АН различного состава получали методом полива из смешанных в разной пропорции 3 % водного раствор альгината натрия из порошка альгината натрия, производства фирмы SigmaAldrich, и 3 % водного раствора полиакриламида синтезированного радикальной полимеризацией из акриламида производства SigmaAldrich. Пленки были высушены на воздухе при температуре 80 °С.

Измерения энтальпии растворения пленок АН, ПАА и смесей ПАА-АН различной концентрации в воде проводили на микрокалориметре типа Тиана – Кальве марки МКМ. На основании экспериментальных данных были построены концентрационные зависимости энтальпии растворения пленок на основе альгината натрия и полиакриламида в воде. Было обнаружено, что энтальпии растворения пленок ПАА-АН в воде принимают отрицательные значения, зависящие от концентрации. При этом, чем больше в составе пленки альгината натрия, тем больше экзотермический тепловой эффект. На основании полученных данных были рассчитаны значения энтальпии смешения полиакриламида и альгината натрия.

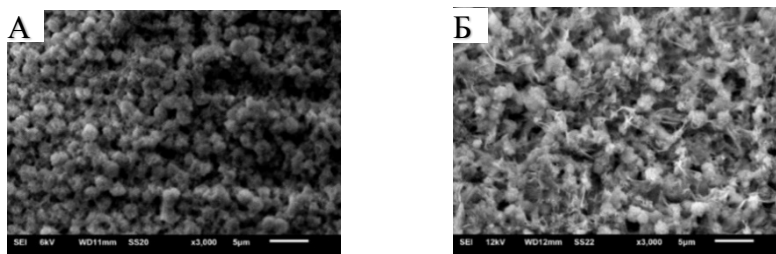
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 20-12-00031).

ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ В ВОДНЫХ L-ЦИСТЕИН-СЕРЕБРЯНЫХ РАСТВОРАХ, ИНИЦИИРОВАННОЕ БРОМИД-АНИОНОМ*Механников И.А.*Тверской государственный университет
170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33

Супрамолекулярные гели на основе низкомолекулярной аминокислоты L-цистеин (L-Cys) и нитрата серебра можно отнести к классу аниончувствительных супрамолекулярных систем. Цель работы – изучение гелеобразования в L-цистеин-серебряных растворах (ЦСР), инициированное бромид-анионом, имеющего высокое сродство к иону серебра.

Для исследования была приготовлена серия образцов ЦСР с различным содержанием бромида калия (0.1–0.3 мМ). Отношение концентраций $\text{AgNO}_3/\text{L-Cys}$ составляет 1.25–1.27; концентрация L-Cys равна 3.0 мМ. Оказалось, что в случае бромид-аниона мы имеем дело с быстро протекающими процессами, гели быстро мутнеют и разрушаются. Процессы гелеобразования в ЦСР-KBr образцах были изучены с помощью методов вискозиметрии, УФ спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии. Результаты, полученные с помощью вибровискозиметра, указывают на различный характер процессов структурирования ЦСР под влиянием бромид-аниона вблизи порога гелеобразования.

Существенные изменения супрамолекулярных кластерных цепочек ЦСР на основе молекул меркаптида (цистеината) серебра, происходящие под влиянием KBr, обнаружены с помощью УФ спектроскопии и подтверждаются данными СЭМ. На рисунке показано как меняется морфология агрегатов в ЦСР при увеличении концентрации аниона. При низком содержании KBr кластерные цепочки ЦСР формируют агрегаты почти сферической формы (рисунк, А). Рисунок, Б демонстрирует частичное разрушение сферических агрегатов вследствие фрагментации супрамолекулярных цепочек, поскольку бромид-анионы могут координироваться как с избыточными ионами Ag^+ , так и с ионами серебра супрамономеров.



СЭМ изображения вымороженных в жидком азоте ЦСР-KBr образцов:
А – 0.1; Б – 0.3 мМ

Работа выполнена на оборудовании лабораторий спектроскопии и электронной микроскопии ЦКП ТвГУ.

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИЦИЙ
ТИПА «ЯДРО-ОБОЛОЧКА» НА ОСНОВЕ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ
И НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА**

*Михеев А.В.⁽¹⁾, Паллаева Т.Н.⁽¹⁾, Бурмистров И.А.⁽¹⁾, Артемов В.В.⁽¹⁾,
Хмеленини Д.Н.⁽¹⁾, Букреева Т.В.⁽¹⁾, Трушина Д.Б.^(1,2)*

⁽¹⁾ ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

119333, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 59

⁽²⁾ Первый Московский государственный медицинский университет

119991, г. Москва, ул. Трубецкая, д. 8, стр. 2

В качестве перспективного материала для медико-биологических применений рассматривают поликристаллические частицы карбоната кальция CaCO_3 в модификации ватерита, пористая структура которых позволяет инкапсулировать широкий спектр биологически активных веществ. Чтобы обеспечить адресность доставки загруженного препарата к очагу поражения и придать чувствительность микроконтейнерам к магнитному воздействию, поверхность ватерита модифицируют магнитными наночастицами (МНЧ). В зависимости от способа модификации могут меняться свойства и поведение частиц в организме.

Целью данной работы было получение композитных частиц типа «ядро-оболочка», в которых в качестве ядра выступают мезопористые микросферы CaCO_3 , а в качестве оболочки – МНЧ оксидов железа Fe_3O_4 . Формирование структур «ядро-оболочка» было проведено двумя методами – адсорбции МНЧ на частицы CaCO_3 и загрузкой, индуцированной заморозкой смеси суспензии CaCO_3 и Fe_3O_4 .

Методом конденсации двух- и трехвалентного железа синтезированы МНЧ, их характеристики изучены методами рентгеновской дифрактометрии, динамического и электрофоретического рассеяния света. Методами физической сорбции и загрузки, индуцированной заморозкой растворителя, поверхности ватеритных частиц успешно модифицированы МНЧ. С помощью колориметрических измерений обнаружено, что в обоих случаях с каждым последующим циклом загрузки увеличивается количество наночастиц, внедренных в поры и на поверхность карбоната кальция. Продемонстрировано, что использование меньшего количества микрочастиц CaCO_3 приводит к более высокому весовому проценту загрузки МНЧ. Синтезированные образцы охарактеризованы методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа. По результатам измерений показано, что толщина оболочки варьируется от 100 до 300 нм, и имеет пористую структуру. С помощью метода рентгеновской дифрактометрии показано, что снижение процентного содержания ватерита в частицах происходит при использовании загрузки, индуцированной заморозкой суспензии.

Работа в части синтеза частиц карбоната кальция выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 21-74-10058).

**ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ
«НЕОНОЛ АФ 9-9 – АЛЬФА-ОЛЕФИНСУЛЬФОНАТ НАТРИЯ»***Муфтахутдинова В.Е., Щербань М.Г.*Пермский государственный национальный исследовательский университет
614068, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15

В связи с тем, что смеси анионных и неионных ПАВ способствуют повышению устойчивости дисперсий, обеспечивая при адсорбции на поверхности частиц не только электростатическое, но и стерическое отталкивание, они находят самое широкое применение. В связи с этим изучение поведения бинарных смесей ПАВ представляет несомненный интерес. В данной работе изучалось поведение смеси, состоящей из неионного ПАВ неонол АФ 9-9 и анионного ПАВ альфа-олефинсульфоната натрия (AOS).

Поведение смеси на границе жидкость – газ изучали методом висючей капли на приборе DSA-25E для смесей разных составов в интервале концентраций растворов ПАВ 2 мк/моль/л ÷ 20 ммоль/л. В таблице представлены значения ККМ смешанных систем, определенные на основании изотерм поверхностного натяжения, построенных в полулогарифмических координатах. Проведено их сравнение с теоретическими значениями, вычисленными по уравнению

$$\frac{1}{C_{12}^{\text{ид}}} = \frac{\alpha}{C_1} + \frac{1-\alpha}{C_2},$$

где $C_{12}^{\text{ид}}$ – ККМ смеси, C_1 – ККМ НПАВ (Неонол АФ 9-9), C_2 – ККМ второго компонента, α – мольная доля НПАВ (Неонол АФ 9-9) в растворе, $(1-\alpha)$ – мольная доля второго компонента в растворе.

Влияние состава смеси на величину ККМ

Мольная доля AOS	ККМ _{ид} , ммоль/л	ККМ _{практ} , ммоль/л
0	6,05	6,05
0,1	0,78	2,27
0,6	0,26	0,44
0,9	0,19	0,33
1,0	0,14	0,14

Из представленных результатов следует, что поведение смеси отклоняется от идеального. Более высокие по сравнению с теоретическими значения ККМ смешанных систем указывают на отсутствие явного синергизма среди изученных составов, что может быть объяснено значительным различием в ККМ индивидуальных ПАВ.

**ОБРАЗОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СЕТКИ
ГИДРОГЕЛЕЙ ПОЛИГИДРОКСИЭТИЛАКРИЛАТА,
ИНИЦИИРОВАННОЕ ПЕРСУЛЬФАТОМ АММОНИЯ**

Нохрин К.А., Шишков А.В., Сафронов А.П.

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

Изучение редкосшитых гидрогелей на основе синтетических полимеров является активно развивающимся научным направлением. Интерес к этим системам обусловлен хорошей биосовместимостью полученных материалов, что открывает широкие возможности для практического применения в медицине, биоинженерии и биотехнологии. Например, использование в качестве контактных линз, устройств контролируемой доставки лекарств, пластырей или пленок для заживления ран, матриц для инкапсуляции клеток и т.д. Основными характеристиками гидрогелей, определяющими их применение, являются степень набухания, механические свойства, а также взаимодействие с растворителем. Для целей практического использования важна возможность задавать эти параметры на стадии синтеза гидрогеля и контролировать их при его использовании.

Целью работы является исследование влияния концентрации мономера и инициатора при синтезе на сшивание и степень набухания гидрогелей полигидроксиэтилакрилата (ПГЭА).

Гидрогели получали методом радикальной полимеризацией в водном растворе. В качестве мономера использовали 2-гидроксиэтилакрилат (ГЭА). Диапазон концентрации мономера составлял от 0.4 до 1.6 М. Инициирование реакции полимеризации проводили с использованием окислительно-восстановительной реакции персульфата аммония (ПСА) с N,N,N',N'-тетраметил-1,2-этилендиамина (ТЕМЕД) при комнатной температуре. Сшивание происходило за счет боковых ответвлений растущих цепей, инициированное персульфатом аммония, что приводило к образованию непрерывной пространственной сетки.

Обнаружено пороговое значение концентрации инициатора ПСА для начала реакции полимеризации, которое составило 2 ммоль/л. Ниже данного значения инициирование реакции полимеризации не наблюдалось во всем диапазоне концентраций мономера. Определена пороговая концентрация мономера ГЭА, начиная с которой происходит образование химической пространственной сетки по всему реакционному объему без использования сшивающего агента. Пороговая концентрация мономера составила 0.6 моль/л. Синтез с использованием концентрации мономера ниже пороговой приводит к образованию линейного полимера.

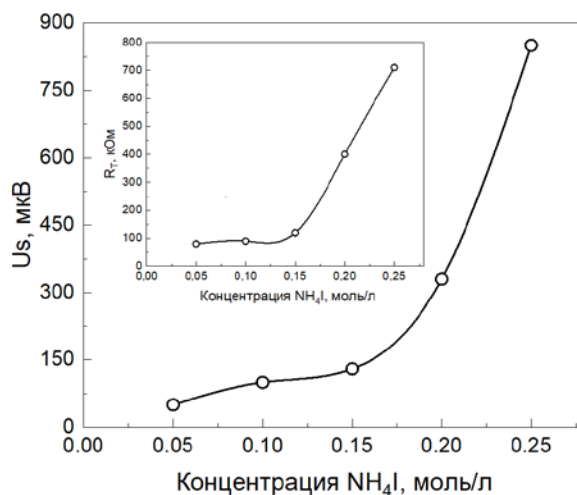
Из линейного полимера получали пленки, которые сушили при температуре 80 °С в течение 24 часов. Полученные пленки являлись нерастворимыми в воде, что свидетельствует о сшивании во время сушки. В то же время, пленки, полученные сушкой при комнатной температуре, растворялись в воде спустя 24 часа.

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК PbS (Ga, I), ПОЛУЧЕННЫХ ХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ*Овсякова Т.Д.⁽¹⁾, Поздин А.В.⁽¹⁾, Маскаева Л.Н.^(1,2)*⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19⁽²⁾ Уральский институт Государственной противопожарной службы МЧС России
620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 22

Известным приемом, обеспечивающим получение требуемых функциональных свойств, является легирование пленок узкозонного PbS как катионами, так и анионами. Исследователями обсуждается разработка термоэлектрических материалов на основе PbS путем легирования галлием, сочетающим большую эффективную массу и низкий деформационный потенциал, обеспечивающих высокую термоэлектрическую эффективность. Кроме того, отмечается, что примесные атомы йода в составе пленок PbS могут выступать в качестве ловушек для электронов, эффективно предотвращая рекомбинацию носителей, увеличивая их время жизни и усиливая отклик к ИК-излучению.

В настоящем сообщении приведены результаты одновременного легирования галлием и йодом пленок PbS в процессе химического осаждения. Зависимость вольтовой чувствительности и темнового сопротивления PbS(Ga,I) от концентрации NH₄I при постоянной концентрации Ga₂(SO₄)₃ в реакторе, приведенная на рисунке, свидетельствует о росте U_s в 20 раз, а R_T от ~70 до 720 кОм.



Зависимости вольтовой чувствительности U_s и темнового сопротивления R_T (вставка) пленок PbS(Ga, I) от концентрации NH_4I в реакторе

Самокомпенсационный механизм в пленках PbS(Ga, I) реализуется, по-видимому, за счет образования точечных дефектов в виде примеси внедрения в межузельном пространстве и создания комплексов “вакансия – примесь”.

**СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ПОЛИАМФОЛИТНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ
ПО ОТНОШЕНИЮ К КРАСИТЕЛЯМ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ**

Петрова Ю.А., Эрнандес Гарсиа Д.Д., Липин В.А., Пошвина Т.А.

Санкт-Петербургский Государственный Университет

Промышленных Технологий и Дизайна

Высшая школа технологии и энергетики

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

Азокрасители – самый многочисленный класс синтетических красителей, которые применяют для крашения тканей, кожи, бумаги, резины, в лакокрасочной, полиграфической и других отраслях промышленности. Сточные воды данных производств содержат неочищенные окрашенные выбросы, которые оказывают токсическое воздействие на окружающую среду разложением загрязняющих веществ на канцерогенные соединения. Удаление азокрасителей является большой проблемой, поскольку они остаются растворенными в воде в виде коллоидных частиц, которые содержат гидрофильные остатки. Одним из перспективных методов очистки водных растворов является сорбция из-за ее высокой эффективности, низкой стоимости и простоты используемого оборудования.

Полиамфолитные гидрогели — сшитые полимеры, являющиеся полифункциональными соединениями ввиду содержания в своей структуре кислотных и основных групп, что обуславливает их способность к сорбции по отношению к веществам различной природы и возможность их использования в средах с различными значениями рН. Исследовалась сорбционная способность полиамфолитных гидрогелей на основе частично гидролизованного полиакриламида и алифатических диаминов - этилендиамина, 1,3-диаминопропана, 1,4-диаминобутана - по отношению к водным растворам красителей различной природы. Сорбционные емкости полученных гидрогелей были определены с использованием растворов следующих красителей: конго красный, пиразолоновый желтый, метиленовый голубой и метиловый оранжевый с концентрациями 5, 10, 20, 30, 40, 50 мг/л.

Для обработки полученных в ходе экспериментов численных значений равновесной сорбции были использованы модели Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радушкевича. Было установлено, что для описания рассматриваемых процессов сорбции можно использовать модель Ленгмюра, так как $R^2 > 0.9$. Для определения механизма сорбции была использована модель Дубинина-Радушкевича, численные значения кажущейся энергии активации сорбции красителей полиамфолитными гидрогелями во всех экспериментах составили менее 8 кДж/моль, что указывает о протекании данного процесса по механизму физической сорбции.

Установлено, что полученные полиамфолитные гидрогели являются эффективными сорбентами по отношению к красителям различной природы и могут быть использованы для очистки сточных вод.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК НАНОЧАСТИЦ ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТА КОБАЛЬТА КАК ПЕРСПЕКТИВНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ СЕНСОРИКИ

*Пирогов М.А.⁽¹⁾, Леонтьев П.С.⁽¹⁾, Колодкин М.А.⁽¹⁾,
Кузнецов Е.С.⁽²⁾, Жуковский Д.А.⁽¹⁾*

⁽¹⁾ Северо-Кавказский федеральный университет
355017, г. Ставрополь, ул. Пушкина, д. 1

⁽²⁾ Ставропольский государственный медицинский университет
355017, г. Ставрополь, Мира, д. 310

Гексацианоферраты переходных металлов в настоящее время являются одним из наиболее перспективных материалов для использования их в качестве модификаторов сенсоров на различные соединения. Так, например, гексацианоферрат кобальта используется для сенсоров на пероксид водорода и глюкозу в щелочных и нейтральных средах.

Таким образом, целью данной работы является синтез наночастиц гексацианоферрата кобальта, стабилизированного различными поверхностно-активными веществами (ПАВ), и последующее получение пленок на поверхности проводящего покрытия, перспективных для сенсоров на различные соединения.

Синтез наночастиц гексацианоферрата кобальта проводился путем смешивания 0,01 М растворов $K_3[Fe(CN)_6]$ и $Co(NO_3)_2$ в соотношении 1 к 1 в присутствии 0,3 % ПАВ. В качестве ПАВ использовались дидецилдиметиламмония хлорид (ДДАХ), лауретсульфат натрия, кокаמידопропилбетаин и Tween 80.

У полученных образцов исследовали гидродинамический радиус с помощью метода динамического рассеяния света на установке Photocor Complex. В результате анализа установлено, что наименьший радиус частиц наблюдается при использовании лауретсульфата натрия ($R = 35,2 \pm 1,8$ нм), в то время, как наибольшим значением радиуса обладают частицы, полученные с использованием ДДАХ ($R = 2582 \pm 129,1$ нм), что обусловлено тем, что его использование приводит к мгновенной коагуляции частиц.

Полученные образцы использовали для формирования пленок на поверхности проводящего стекла методом осушения. Проводящее стекло вертикально располагали в объеме стеклянного сосуда. Далее с использованием перистальтического насоса в сосуд при скорости 10 рад/мин помещали золь гексацианоферрата кобальта. После заполнения сосуда из него извлекали золь гексацианоферрата кобальта при той же скорости. Полученное проводящее стекло с пленкой высушивали в течении 20 минут при температуре 100 °С. Процедуру нанесения и высушивания повторяли 2 раза. В дальнейшем планируется провести исследование морфологии полученных поверхностей с помощью атомно-силового микроскопа, а также провести исследование их сенсорных свойств на глюкозу.

Исследования проводятся при финансовой поддержке Федерального государственного бюджетного учреждения «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (Фонд содействия инновациям)», Договор № 17164ГУ/2021 от 16.12.2021.

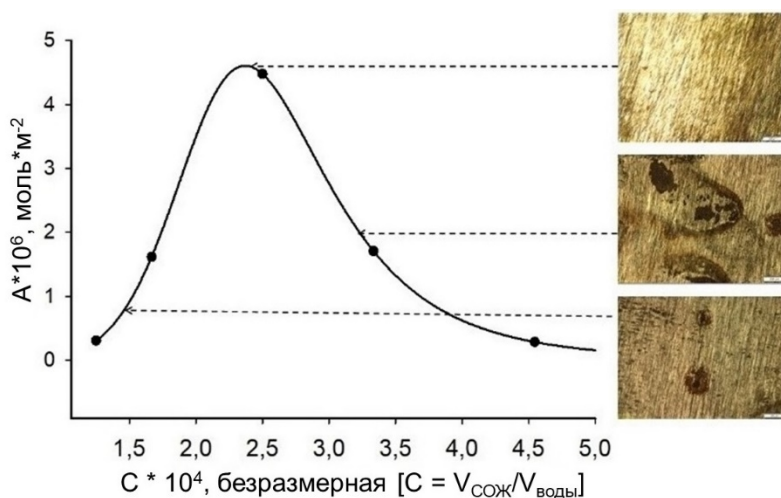
АДСОРБЦИОННЫЕ И АНТИКОРРОЗИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЖ ДЛЯ ПИТАТЕЛЕЙ СТЕКЛОФОРМУЮЩИХ МАШИН

Пономарев Д.А., Щербань М.Г., Красновских М.П.

Пермский государственный национальный исследовательский университет
614068, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15

Для эффективной работы режущего инструмента требуется его опрыскивание водной эмульсией смазочно-охлаждающей жидкости. Данная работа посвящена исследованию СОЖ Gelltex-437, применяемой для смазывания лезвий ножниц капельного питателя стеклоформирующих машин.

На основе значений поверхностного натяжения водных эмульсий СОЖ в диапазоне разбавлений 1:20000 – 1:2000 и краевых углов смачивания была рассчитана изотерма адсорбции СОЖ на поверхности стали (см. рисунок). Как следует из представленных результатов, рост концентрации СОЖ приводит к ее десорбции в раствор, что может негативно отразиться на коррозионной устойчивости защищаемой поверхности.



Влияние концентрации СОЖ на ее адсорбционные и антикоррозионные характеристики

Данное предположение было подтверждено результатами гравиметрических испытаний.

Из полученных результатов можно сделать вывод, что наиболее эффективным защитным действием будут обладать СОЖ, не проявляющие склонности к десорбции с поверхности стали в широком диапазоне концентраций.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Пермского научно-образовательного центра «Рациональное недропользование», 2023 г.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СИСТЕМАХ «ПОЛИМЕР – РАСТВОРИТЕЛЬ»*Попова М.В., Вишивков С.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

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

Целью настоящей работы явилось построение фазовых диаграмм и расчет термодинамических параметров взаимодействия между компонентами систем: полиметилметакрилат – о-ксилол, поливинилацетат – четыреххлористый углерод, поливинилацетат – изопропанол.

Растворы полимеров готовили в стеклянных запаянных ампулах при температуре 363 К. Температуры фазового разделения T_{ϕ} растворов, мутнеющих при расслаивании, определяли методом точек помутнения (метод Алексева), согласно которому температуру начала помутнения растворов принимали за T_{ϕ} . Скорость изменения температуры составляла 12 град/ч. Помутнение было обратимым.

Построены бинодали с верхней критической температурой растворения систем: полиметилметакрилат – о-ксилол, поливинилацетат – четыреххлористый углерод, поливинилацетат – изопропанол. Рассчитаны температурные зависимости параметров взаимодействия между компонентами.

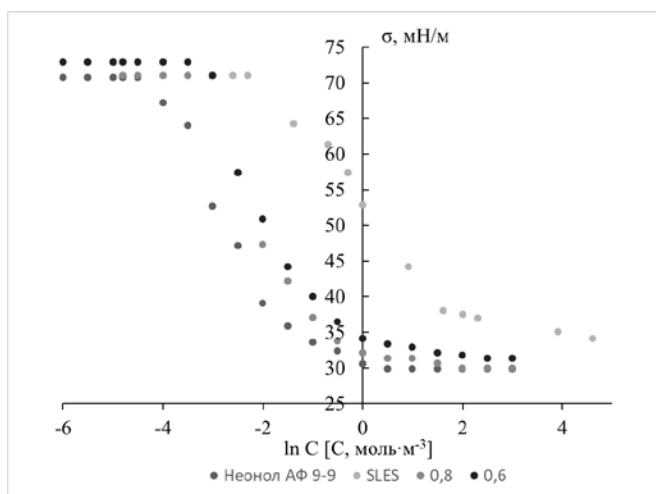
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ «НЕОНОЛ АФ 9-9 – ЛАУРЕТСУЛЬФАТ НАТРИЯ»

Просвирякова Ю.А., Щербань М.Г.

Пермский государственный национальный исследовательский университет
614068, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15

Наряду со способностью адсорбироваться на межфазной поверхности многие ПАВ обладают важным свойством – при определенных условиях в растворах образуются самоорганизованные наноагрегаты (мицеллы), состоящие из десятков и сотен молекул или ионов ПАВ. При использовании смеси ПАВ возможно возникновение синергетического эффекта, когда поверхностно-активные свойства смеси выше, чем у составляющих ее индивидуальных компонентов. Чаще всего это явление проявляется в композициях на основе анионных и неионных ПАВ. В данной работе взаимодействие в системе неионный ПАВ – анионный ПАВ изучали на примере системы неонол АФ 9-9 и лауретсульфат натрия (SLES).

Была получена серия изотерм поверхностного натяжения, на основании которых в полулогарифмических координатах были определены значения ККМ. (см. рисунок).



Влияние состава композиции на поверхностную активность смеси, мольная доля Неонол АФ 9-9: 1 – 1; 2 – 0,8; 3 – 0,6; 4 – 0

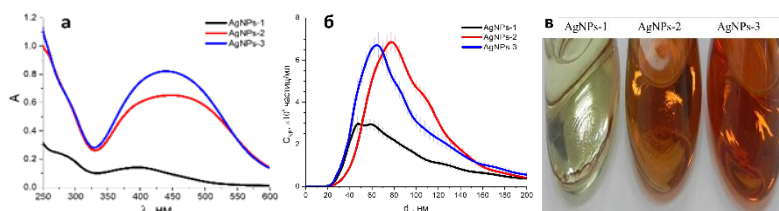
Их сравнили с величинами ККМ идеальных смесей, рассчитанными по уравнению Ланге-Бека. Полученные ККМ смесей 0,6 ммоль/л и 0,74 ммоль/л для композиций, содержащих 0,8 и 0,6 мольных долей неонола превышали теоретические. Это свидетельствует об отклонении от идеального поведения и может быть объяснено существенным различием в ККМ индивидуальных компонентов.

ФОРМИРОВАНИЕ КОЛЛОИДНО УСТОИЧИВЫХ НАНОСИСТЕМ НА ОСНОВЕ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННОГО ПОЛИЭФИРОПОЛИАМИНА, ДОПИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА

Прытков В.А., Кутырева М.П., Ханнанов А.А.

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

Металлополимерные системы представляют большой интерес для медицины в качестве носителей лекарственных препаратов. Одним из значимых направлений является внедрение в их состав наночастиц благородных металлов, обладающих дополнительно антимикробной активностью. При этом, выбор соединений и синтетических процедур впоследствии определяет физико-химические свойства материала и его функциональную активность. Перспективным подходом к созданию наносистем с комплексной активностью является одностадийный синтез в двухкомпонентной системе, когда восстановитель и стабилизатор является одним и тем же веществом, что позволяет снизить токсичность и контролировать агрегационные свойства систем. В рамках проведенного исследования изучены процессы формирования коллоидно устойчивых систем на основе сверхразветвленного полиэфирополиамиона (**НВРЕ-РА**) с включенными наночастицами серебра и оценка их свойств. Формирование нанофазы серебра в среде **НВРЕ-РА** осуществлялось методом одностадийного синтеза в водной среде. В качестве соединения предшественника использован AgNO_3 . Подобраны условия, в которых **НВРЕ-РА** выступает и в роли восстановителя, и в роли стабилизатора. В результате получены металлополимерные системы AgNPs-1 – AgNPs-3 при варьировании мольного отношения $\text{Ag}^+:(\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)$ -фрагменты (1:4, 1:1, 5:1 соответственно) (рисунок, в). Данные образцы были изучены методами УФ-спектрофотометрии и НТА (рисунок, а-б) и представляют собой агрегаты сверхразветвленного полиэфирополиамиона, допированными наночастицами Ag .



Электронные спектры поглощения гидрозолей (а), данные НТА-анализа (б) и фотографии (в) образцов AgNPs-1-3

Установлено, что только образцы AgNPs-2 – AgNPs-3 представляют собой коллоидно устойчивые наносистемы, в то время как для образца AgNPs-1 происходит седиментация металлополимерных частиц через 24 часа. Разработанный подход позволит синтезировать наносистемы на основе сверхразветвленных полиэфирополиаминов с потенциальной биоцидной активностью.

**РАЗРАБОТКА МЕТОДА СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ СЕЛЕНА,
СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ЛАУРЕТСУЛЬФАТОМ НАТРИЯ**

*Рехман З.А., Маглакелидзе Д.Г., Блинов А.В.,
Назаретова Е.Д., Эркинов Ф.Г.У.*

Северо-Кавказский федеральный университет
355017, г. Ставрополь, ул. Пушкина, д. 1

Наночастицы селена привлекли значительное внимание, благодаря низкой токсичности, своим антиоксидантным, противомикробным свойствам и высокой биологической активности [1]. Кроме того, наночастицы селена имеют важное значение для окружающей среды из-за их свойств улавливать ртуть, также оказывают детоксицирующее действие при воздействии тяжелых металлов. Таким образом, целью данной работы является оптимизация методики синтеза наночастиц селена, стабилизированных лауретсульфатом натрия.

Наночастицы селена получали методом химического восстановления в водной среде. Прекурсором выступала селенистая кислота, стабилизатором – лауретсульфат натрия, а в качестве восстановителя использовали аскорбиновую кислоту [1]. Для оптимизации параметров эксперимента проводили многофакторный эксперимент с тремя входными параметрами и тремя уровнями варьирования. Выходными параметрами являлись средний гидродинамический радиус частиц (r_{cp}) и ζ -потенциал. В результате с помощью предварительных экспериментов оценены уровни варьирования переменных (концентрации селенистой кислоты, лауретсульфата натрия и аскорбиновой кислоты).

Исследование размера полученных наночастиц селена проводили методом динамического рассеяния света на приборе *Photocor-Complex* (ООО «Антек-97», Российская Федерация), а исследование ζ -потенциала проводили методом акустической и электроакустической спектроскопии на установке *DT-1202 (Dispersion Technology Inc., США)*. Результаты представлены в таблице 1.

Анализ полученных данных показал, что наименьшим радиусом обладает образец с размером 14,22 нм, а наибольшим – 45,02 нм. В свою очередь, результаты измерения электрокинетического потенциала показали, что наиболее стабильным является образец №6 с величиной дзета-потенциала - 43,61 мВ и радиусом 16,05 нм. Таким образом установлено, что оптимальными параметрами синтеза наночастиц селена, стабилизированных лауретсульфатом натрия являются следующие значения концентраций: концентрации селенистой кислоты (0,03 мг/мл), лауретсульфата натрия (0,12 мг/мл) и аскорбиновой кислоты (0,03 мг/мл).

В дальнейшем планируется исследовать медико-биологические свойства полученных наночастиц селена, стабилизированных лауретсульфатом натрия *in vivo*.

1. Blinov A.V. et al. Synthesis of Selenium Nanoparticles Stabilized by Quaternary Ammonium Compounds // Russian Journal of General Chemistry. 2022. V. 92, № 3. P. 424–429.

**НЕРАСТВОРИМЫЕ В ВОДЕ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫЕ
БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА
И ПОЛИПРОПИЛЕНОКСИДА РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТНЫХ СУСПЕНЗИЙ**

*Романенко Г.А., Ковтун И.Д., Шульгин А.М.,
Короткий В.И., Асмандияров А.В., Грицкова И.А.*
МИРЭА – Российский Технологический университет
119454, г. Москва, пр. Вернадского, д. 78

Интерес к полимерным суспензиям обусловлен их широким использованием в различных областях науки и техники, в том числе и в медицине, в которой к полимерным суспензиям предъявляются требования: определенный интервал значений диаметров, узкое распределение частиц по размерам, высокая устойчивость в процессе применения и хранения.

Полимерные суспензии с такими свойствами получают гетерофазной полимеризацией мономеров в присутствии растворимых в воде ПАВ. Однако полимерные суспензии характеризуются невысокой устойчивостью. Известно, что устойчивые суспензии можно получить в присутствии нерастворимых в воде ПАВ. В данной работе представлены данные по полимеризации ММА в присутствии нерастворимых в воде оксиэтилированных блок-сополимеров. Оказалось, что способ ориентации гидрофобного полиоксипропиленового блока и концевых гидрофильных групп (рисунок 1) существенно влияет на диспергирование мономера, диаметры частиц и их устойчивость (рисунок 2).

ПАВ Pluronic P123 ($x = 20, y = 70$) ПАВ Pluronic RPE 3110 ($x = 26, y = 8$)

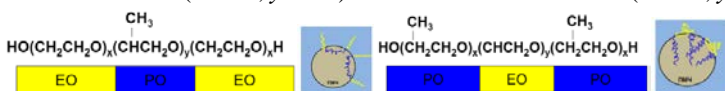


Рисунок 1. Строение плуроников P123 и RPE 3110

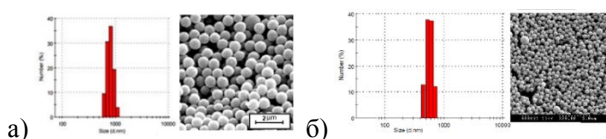


Рисунок 2. РЧР и электронные микрофотографии частиц, полученных в присутствии 2 %масс. ПАВ в расчете на мономер при объемном соотношении мономерный раствор ПАВ/вода, равном 1:9: а) P123, б) RPE 3110

Устойчивость полимерных суспензий, полученных в присутствии плуроников с ориентированными в мономерную фазу полиоксипропиленовыми группами оказалось выше, чем у содержащих полиоксиэтиленовые блоки, ориентированные в водную фазу. Это позволило в их присутствии получить полимерные суспензии с большим содержанием полимера.

ВЛИЯНИЕ НЕБОЛЬШОГО КОЛИЧЕСТВА НАПОЛНИТЕЛЯ CLOISITE 30B НА ЯЧЕИСТУЮ СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЖЕСТКОГО ПЕНОПОЛИУРЕТАНА

Рябова Д.И., Власов Р.Р.

Нижегородский государственный университет
603057, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23

Полиуретаны – сложные полимерные материалы, образуемые по реакции жидких изоцианатных компонентов с компонентами жидких полиольных смол. Известно, что жесткие полиуретановые пены обладают невысокой механической прочностью и низкой термической стабильностью, что осложняет их использование в некоторых областях.

Возможным путем решения данной задачи является введение в полимерную матрицу наноразмерных наполнителей для создания композиционных материалов. Особый интерес представляют те наполнители, которые, действуя как гетерогенные центры зарождения, способны улучшать морфологию ячеистой структуры пенопластов, повышая прочность готовых пен.

Известно большое количество зародышеобразователей твердого типа, например, органоглины различного состава, обладающие большой удельной поверхностью и хорошо диспергируемые в полимерной матрице.

Цель данной работы была посвящена исследованию влияния добавки малых количеств модифицированной органоглины Cloisite 30B на ячеистую структуру жестких полиуретановых пенопластов и их физико-механические характеристики.

Методами оптической и сканирующей электронной микроскопии было показано уменьшение среднего размера ячеек пен, что говорит об улучшении морфологии их структуры в результате равномерного распределения частиц наполнителя в матрице полимера.

Не смотря на увеличение количества открытых ячеек, исследование теплопроводности образцов показало более низкие ее значения, что непосредственно связано с величиной среднего размера ячеек, уменьшение которого и приводит к улучшению теплофизических свойств.

Анализ прочности образцов посредством проведения испытаний на сжатие показал значительное ее увеличение, что, в целом, также объясняется улучшенной морфологией ячеек пенопластов.

Таким образом, полученные в ходе настоящего исследования жесткие полиуретановые композиционные пенопласты сочетают в себе достоинства полиуретанов, такие как небольшая плотность и низкая теплопроводность и, благодаря уникальным свойствам наполнителя, приобретают улучшенные термические и физико-механические свойства, что обеспечит новым полимерным композиционным пенопластам огромное преимущество по отношению к традиционным материалам.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ИЗОЦИАНАТОВ НА СВОЙСТВА КОНСТРУКЦИОННЫХ ПЕНОПЛАСТОВ

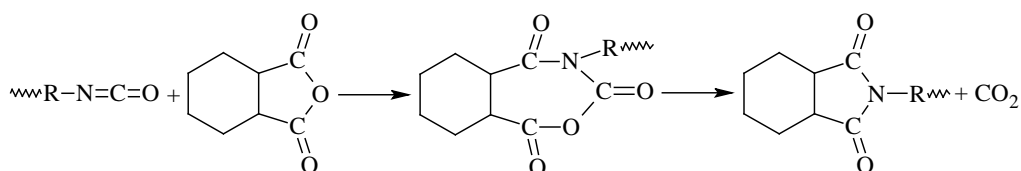
Сафонов А.Н.^(1,2), Корниенко П.В.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров
606000, г. Дзержинск, Автозаводское ш., д. 11

⁽²⁾ Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет
603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23

Конструкционные пенопласты, используемые в элементах конструкций морской, транспортной, ветроэнергетической и авиационной промышленности, должны иметь высокие физико-механические и температурно-деформационные свойства. Известно, что комплексом необходимых характеристик обладают пеноматериалы, содержащие жесткие имидные циклы. В этой связи особенный интерес представляют материалы на основе различных термопластов и реакционноспособных соединений, способных к формированию жесткой сшитой полимерной структуры в процессе производства пенопласта. Целью данной работы являлось исследование влияния природы реакционноспособных изоцианатов на структуру и свойства пенопластов на основе поливинилхлорида.

Методом ИК-спектроскопии установлено, что использование ароматического полиизоцианата (ПИЦ) приводит к образованию химически разнообразной полициклической структуры, содержащей фрагменты димеров изоцианатов, изоциануратов, карбодиимидов и уретонимидов, которые не образовывались при использовании циклоалифатического изофорондиизоцианата (ИФДИЦ). Указанные превращения приводят к контролируемой сшивке полимерной матрицы и, как следствие, к росту физико-механических параметров пенопластов. Также было установлено, что ароматический полиизоцианат вступает в реакцию с гексагидрофталевым ангидридом (ГГФА) с образованием имидных фрагментов (см. рисунок).



Взаимодействие ПИЦ и ГГФА с образованием имида

Присутствие в структуре высокомолекулярных соединений имидных фрагментов приводит к значительному росту температурно-деформационных характеристик получаемых материалов. Методом термомеханического анализа (ТМА) установлено, что пенопласт на основе ароматического ПИЦ имеет более высокую температуру стеклования (123,8 °С) по сравнению с материалом на основе алифатического ИФДИЦ (83,9 °С).

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СМЕСЯХ ПОЛИЭТИЛЕНОВ*Скрипов К.А., Русинова Е.В., Вишников С.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Изучение термодинамических свойств и фазового состояния смесей полимеров представляет научный и практический интерес. Высокомолекулярные углеводородные соединения могут быть использованы в качестве плавящихся химически инертных фазопереходных веществ в устройствах, предназначенных для накопления тепла. Известны теплоаккумулирующие материалы на основе алифатических парафинов, полиэтиленгликолей и полиамидов. Полиэтилен (ПЭ) является перспективным в данном отношении полимером, поскольку для него характерна более высокая величина удельной теплоты плавления, по сравнению с вышеперечисленными веществами. На сегодняшний день в научной литературе есть противоречивая информация относительно вида фазовых диаграмм смесей ПЭ разной молекулярной массы. В связи с вышеуказанными моментами исследования фазовых переходов в смесях полиэтиленов являются актуальными.

Для получения смесей использовали образцы ПЭ с молекулярными массами 35000 г/моль и 15000 г/моль. Степень кристалличности ПЭ определяли методом РСА. Смеси полимеров готовили методом плавления после предварительного совместного растворения образцов полиэтиленов в орто-ксилоле в течение 5 суток при 90–100 °С. Температуры плавления индивидуальных полимеров и их смесей определяли оптическим методом. Структуру смесей исследовали методом поляризационной микроскопии.

Получены фазовые диаграммы смесей полиэтиленов. Исследован характер плавления и кристаллизации смесей ПЭ разной молекулярной массы. При трактовке результатов принимали во внимание то, что на изучаемые свойства оказывают существенное влияние разветвленность макромолекул и широкое молекулярно-массовое распределение образцов.

STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF PVA-Fe₂O₃-rGO FILMS*Soliman T.S.*^(1,2), *Vshivkov S.A.*⁽¹⁾, *Khalid A.*⁽²⁾, *Ahmed R.M.*⁽³⁾⁽¹⁾ Ural Federal University

Ekaterinburg 620000, Russian Federation

⁽²⁾ Benha University, Benha 13518, Egypt⁽³⁾ Zagazig University, Zagazig 44519, Egypt

Polymer nanocomposite materials have evolved into a vital component of technological advancement and are now an integral part of daily life. Nowadays most studies focus on the fabrication of innovative polymer nanocomposite materials with enhanced physical properties. Polymer materials have attracted scientific and industrial interest due to their low cost, biodegradability, easy synthesis, and good optoelectrical properties. Polyvinyl alcohol (PVA) is a biocompatible and thermostable polymer material. It has been used as a host matrix for various filler materials, owing to their good features like; non-corrosive nature, soluble in water, thermal stability, good film forming, and highly transparent film. In our previous work, different nanoparticles (NPs) like Fe, SiO₂, and Mn₂O₃-rGO have been used as filler materials in PVA polymer matrices to tune and enhance optical properties and to tailor their optical parameters for optical industrial applications. The main aim of the present work is to study the impact of Fe₂O₃@rGO NPs in the structure and the optical properties of PVA films.

Fe₂O₃@rGO nanoparticles (NPs) were synthesized via the hydrothermal process and the polyvinyl alcohol (PVA) films doped with different concentration of Fe₂O₃@rGO NPs were prepared using a casting method. The obtained films were characterized using XRD and FTIR techniques. The PVA/Fe₂O₃@rGO films morphology was investigated using polarized optical microscope (OLYMPUS-BX51). The UV-visible absorption and transmission spectra were collected via Cary5000-UV spectrophotometer.

The polymer structure was changed with the additive of Fe₂O₃@rGO NPs to the PVA films. As the Fe₂O₃@rGO NPs concentration increases in the polymer matrix, the crystallinity index decreases as well. The transparency of the polymer film decreases with the increase in Fe₂O₃@rGO NPs concentration. In addition, the Fe₂O₃-rGO NPs additive to the polymer matrix causes the film's transparency in the UV region to vanish, which makes the present polymer films a potential candidate for the UV shielding application. The optical band gap was found to decrease for pure PVA film with the addition of Fe₂O₃@rGO NPs.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ И ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ СОПОЛИМЕРА L-ЛАКТИДА И ϵ -КАПРОЛАКТОНА

Соловьёва Я.В.^(1,2), Смирнов С.В.⁽¹⁾, Пузырев И.С.⁽²⁾,
Кузнецов В.А.⁽²⁾, Власов И.А.⁽²⁾, Пестов А.В.⁽²⁾

⁽¹⁾ Институт машиноведения УрО РАН

620049, г. Екатеринбург, ул. Комсомольская, д. 34

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

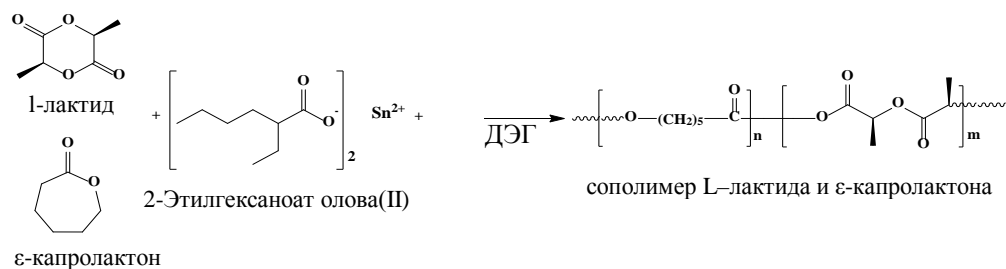
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Полилактид (ПЛА) считается самым популярным и важным биоразлагаемым полимером, полученный из возобновляемых ресурсов. ПЛА также обладает потенциальными свойствами, такими как хорошая обрабатываемость, отличная прочность на растяжение и жесткость. Одним из основных недостатков ПЛА является его хрупкость, что ограничивает его применение во многих областях. Чтобы улучшить хрупкость ПЛА, используется смешивание с пластичным биоразлагаемым полимером, таким как поликапролактон.

Для анализа полимеров предусматривается использование динамического механического анализа (ДМА). ДМА — это метод испытаний, в рамках которого с помощью небольшой деформации циклического типа можно получить различные отклики от материала в зависимости от напряжения, температуры, частоты и других параметров.

Целью данной работы является исследование механических и вязкоупругих свойств сополимеров L-лактида и ϵ -капролактона.

Синтез полимера осуществлялся в массе с использованием 2-этилгексаноата олова (II) и ДЭГ-1 в качестве каталитической системы при различном соотношении мономеров. Полимеризация проводилась при температуре в 110 °С в инертной атмосфере. Реакционную массу анализировали методом ЯМР.



Полимеры в формате пленок исследовались на анализаторе от фирмы NETZSCH DMA EPLEXOR. В результате были получены кривые сопротивления деформации для сополимеров (L-лактид)-(ϵ -капролактон) различного состава при 25 °С и 50 °С. Из данных зависимостей были извлечены такие характеристики как модуль упругости, модуль потерь, комплексный модуль и коэффициент потерь $\tan \delta$.

ВЛИЯНИЕ НЕРАСТВОРИМЫХ В ВОДЕ ПАВ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИАКРИЛОВЫХ СУСПЕНЗИЙ

Сотникова В.И., Ковтун И.Д., Грицкова И.А.

МИРЭА – Российский Технологический университет
119454, г. Москва, пр. Вернадского, д. 78

Акриловые мономеры широко используются в синтезе акриловых полимерных суспензий, нашедших применение в различных областях науки и техники. Известно, что основной проблемой при синтезе полиакриловых суспензий является их устойчивость в процессе синтеза, поэтому используют эмульгаторы различной природы – ионогенные, неионные и полимерные, а также их смеси. Их влияние на стабильность суспензий изучено достаточно подробно и описано в литературе. Несмотря на широкий ассортимент используемых ПАВ до сих пор эта проблема сохраняет свою актуальность.

В данной работе для получения устойчивых полиакриловых суспензий предложено использовать нерастворимые в воде ПАВ. Согласно литературным данным, в их присутствии образование частиц происходит по одному механизму – из капель мономера, размеры частиц на порядок больше, чем в присутствии растворимых в воде ПАВ, а их устойчивость сохраняется при концентрациях ПАВ намного ниже. Такое влияние нерастворимых в воде ПАВ на устойчивость латексов объясняется формированием прочных межфазных слоев на поверхности частиц.

Рассмотрены результаты получения устойчивых полиакриловых суспензий, полученных при сополимеризации бутилакрилата, метилметакрилата и метакриловой кислоты. В качестве нерастворимых в воде ПАВ использовали оксиэтилированный полипропиленгликоль (плюроник РРЕ 3110, в работе использовали продукт фирмы Sigma Aldrich с молекулярной массой 3500 г/моль), оксиэтилированный кремнийорганический блоксополимер П-483 (в работе использовали продукт фирмы ООО «Пента-91» с молекулярной массой 16082 г/моль) и кремнийорганический каучук СКТН-Г. Полимеризацию инициировали персульфатом калия при объемном соотношении мономерный раствор/вода 1:9 и 1:4 для каждого ПАВ. Концентрации ПАВ и инициатора равны 3% и 1% масс. соответственно в расчете на мономер. Все полученные полимерные суспензии сохраняли устойчивость до полной конверсии мономеров, характеризовались узким распределением частиц по диаметрам. Диаметры, в свою очередь, зависели от природы ПАВ.

Область применения полиакриловых суспензий требовала исследования влияния повышенных температур и электролитов на их устойчивость. Проведенные исследования показали, что наиболее устойчивым к действию повышенных температур (до 100 °С) и электролитов (до 1 М) оказались полиакриловые суспензии, стабилизированные кремнийорганическим каучуком, что, видимо, связано с образованием прочных межфазных адсорбционных слоев.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СИСТЕМЕ «ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ – ЭТИЛАЦЕТАТ» В МАГНИТНОМ ПОЛЕ И В ЕГО ОТСУТСТВИИ*Токарева М.Д., Русинова Е.В., Вишивков С.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Исследования фазовых переходов в растворах полимеров имеют как практическое, так и теоретическое значение. На сегодняшний день построено огромное количество фазовых диаграмм для систем полимер-растворитель с различными типами фазовых переходов. Интерес представляет информация об изменении температур фазовых переходов в растворах полимеров под влиянием механического, электрического или магнитного полей. В последние годы получены фазовые диаграммы для растворов жесткоцепных и умеренно-жесткоцепных (производные целлюлозы) полимеров в условиях постоянного магнитного поля. Для растворов гибкоцепных полимеров такая информация практически отсутствует. В этой связи целью данной работы явилось исследование процессов кристаллизации низкомолекулярного полиэтиленгликоля (ПЭГ) из его растворов в этилацетате (ЭА).

Исследовали ПЭГ с $M_w = 6000$ г/моль (Австрия). Растворы полимера в ЭА готовили в стеклянных запаянных ампулах в течение семи суток при температуре 363 К. Температуры кристаллизации определяли методом точек помутнения В.Ф. Алексеева. За температуру фазового разделения принимали температуру начала возникновения сферолитов в растворе. Магнитное поле создавали с помощью постоянного магнита с напряженностью поля 7,2 кЭ. Вектор напряженности магнитного поля был направлен перпендикулярно слою раствора в ампуле. Растворы охлаждали со скоростью 0,2 градуса в минуту. Морфологию кристаллов ПЭГ изучали методом поляризационной микроскопии (микроскоп «Olympus BX-51»).

Обнаружено, что фазовая диаграмма для растворов ПЭГ в ЭА представляет из себя типичную кривую ликвидуса. Рассчитаны значения параметра термодинамического взаимодействия (χ) по уравнению, основанному на теории Флори-Хаггинса. Показано, что магнитное поле приводит к повышению температуры кристаллизации индивидуального ПЭГ и к уменьшению температуры кристаллизации ПЭГ из растворов с концентрациями в диапазоне 17,0 - 37,9 % масс. Это может быть связано с изменением структуры полимера при его кристаллизации в магнитном поле. Получены данные об изменении морфологии сферолитов ПЭГ под влиянием постоянного магнитного поля.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА БЕМИТОМ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАПОЛНЕННОГО АБС ПЛАСТИКА*Трухинов Д.К.⁽¹⁾, Лебедева Е.А.⁽¹⁾, Астафьева С.А.⁽¹⁾, Балаشو М.^(2,3)*⁽¹⁾ Институт технической химии УрО РАН

614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3

⁽²⁾ Объединенный институт ядерных исследований

141980, г. Дубна, ул. Жюлио-Кюри, д. 6

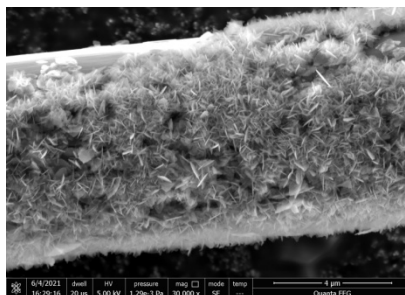
⁽³⁾ Национальный институт физики и ядерной инженерии имени Хория Холубея
077125, г. Магуреле, жудец Илфов

Вследствие уникальных физико-механических характеристик и малого удельного веса углеродных волокон (УВ), исследование полимерных композиционных материалов, наполненных данным наполнителем, является одним из приоритетных направлений для многих отраслей промышленности.

Однако слабое межфазное взаимодействие между УВ и полимерной матрицей является лимитирующим фактором при их использовании. Одним из путей решения данной проблемы является модификация поверхности УВ специальными аппретами или покрытиями на основе минеральных/органических соединений.

В рамках работы был предложен способ модификации поверхности УВ наночастицами бемита для увеличения межфазного взаимодействия и повышения прочностных характеристик композита на основе АБС пластика.

Методом сканирующей электронной микроскопии была проанализирована поверхность УВ после модификации (см. рисунок). Видно, что на поверхности филамента УВ образуется упорядоченная структура, состоящая из наночастиц бемита, которая придает рельефность. Благодаря этому, увеличивается смачиваемость УВ полимерной матрицей, и как следствие, прочность композита примерно в 1,5 раза при введении 1 % наполнителя.



Изображение модифицированного углеродного волокна

Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Пермского края в рамках научного проекта № С-26/702.

БИОСОВМЕСТИМЫЕ НЕТКАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-3-ГИДРОКСИБУТИРАТА С ДОБАВЛЕНИЕМ ГЕМИНА*Тюбаева П.М.^(1,2), Варьян И.А.^(1,2), Ольхов А.А.^(1,2), Попов А.А.^(1,2)*

Российский экономический университет
115054, г. Москва, пер. Стремянный, д. 36
Институт биохимической физики РАН
119334, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4

Разработка инновационных биомедицинских нанокompозитных волокнистых материалов с ценными полифункциональными свойствами на основе биоразлагаемых полукристаллических полимеров и модифицирующих добавок представляет собой актуальную проблему современного материаловедения и экологической безопасности. В данной работе были получены и изучены композиционные волокнистые материалы на основе полукристаллического биodeградируемого поли-3-гидроксибутирата (ПГБ) и природного компонента гемина. Нетканые образцы – были получены методами двойного растворного формования.

В работе была изучена динамика кристаллической и аморфной структуры, возникающей вследствие изменений концентрации вводимой добавки, на свойства (в том числе и антимикробная активность к действию патогенных и условно патогенных микроорганизмов и процесса деградации в условиях окружающей среды) нетканых материалов на основе модифицированного ПГБ. В качестве сравнения и установления базовых условий проведения экспериментов приведены результаты исследования изменений структуры и свойств чистого ПГБ в зависимости от технологии получения (порошок, пленка, электроформование).

Результаты исследования чистого ПГБ различных способов получения показали, что с точки зрения физико-механических характеристик, наиболее оптимальным является равномерное распределение волокон, так как именно оно демонстрировало наибольшее постоянство свойств. При равномерном распределении волокон снижалась роль отдельных макро и микродефектов на волокнах, что в целом позволяло материалу выдерживать большие нагрузки.

Добавление гемина в исходный раствор ПГБ (более 3 % масс.) обеспечивает заметное улучшение показателей процесса электроформования и приводит к формированию хорошо организованных и однородных нетканых материалов с большим объемом пор и хорошими механическими свойствами.

В работе исследованы и описаны закономерности изменения системы ПГБ/гемин при старении под действием внешних факторов. Полученные результаты позволили глубже понять структурную организацию макромолекул ПГБ и их реакцию на окислительные процессы.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ МК-1651.2022.1.3.

**ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНОГО НОСИТЕЛЯ
НА СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРА
В ПРОЦЕССАХ КОНВЕРСИИ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ**

*Филатова А.Е., Сульман А.М., Шиманская Е.И.,
Гребенникова О.В., Монжаренко М.А.*

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

Разработка новых высокоэффективных каталитических систем для промышленных процессов тесно связано с активным развитием современной химии. Повышение эффективности используемых катализаторов можно достигнуть путем направленного формирования частиц металлов, проявляющих высокую каталитическую активность. В настоящее время, наиболее актуальными являются проблемы получения каталитических систем с контролируемым размером металло-содержащих частиц; возможностью стабилизации частиц металла полимерами; исследования физико-химических свойств катализаторов; исследования кинетики реакции и установления особенностей механизмов протекания процессов тонкого органического синтеза на полученных системах. Использование катализаторов на основе благородных металлов позволяет увеличить селективность и скорость промышленно-значимых процессов химической технологии. Среди каталитических процессов одним из важных в практическом и теоретическом отношении является конверсия растительной биомассы в полиспирты. Все большее внимание современные ученые уделяют работам, направленным на разработку эффективных методов конверсии растительной биомассы в сырье для химической и топливной промышленности, в частности в этилен- и пропиленгликоль.

Для решения данной задачи был проведен процесс гидрогенолиза целлюлозы в субкритической воде. Использование субкритической воды позволило проводить данный процесс в одну стадию. Отличительной чертой данного способа переработки, является возможность использования непищевой целлюлозы в качестве сырья для производства полиспиртов что, в свою очередь, позволит сократить использование сельскохозяйственной продукции. Проведение реакции в среде субкритической воды способствует увеличению скорости реакции гидрогенолиза и повышению эффективности процесса. Это обусловлено кислотными свойствами воды, которыми она обладает в субкритических условиях.

В качестве подложки для катализатора использовали сверхсшитый полистирол (СПС). В ходе работы были исследованы различные типы СПС и проведены его физико-химические исследования. Использование катализатора на подложке СПС показало высокую конверсию 97% и селективность глюкозы 98%.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 22-79-00052.

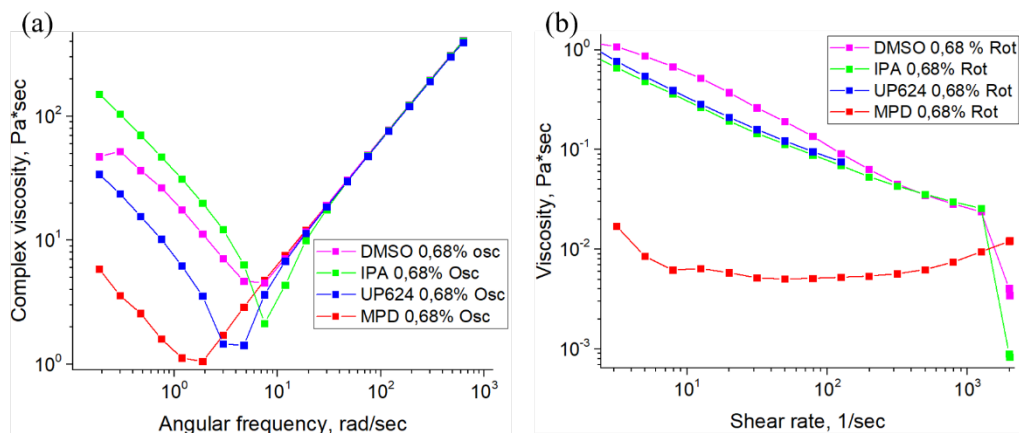
РАСТВОРИМОСТЬ ОКСИДА ГРАФЕНА В НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Хамидуллин Т.Л.

Казанский федеральный университет
420111, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 29/1

Оксид графена является перспективным материалом для создания полимерных композитов ввиду высоких механических свойств, родству к эпоксидной смоле, а также возможности его модификаций. Для того, чтобы полноценно реализовать свойства оксида графена, необходимо добиться полного расслоения его наноразмерных листов. Обычно это достигается путем растворения оксида графена в воде. Однако наличие воды обычно является неприемлимым для полимерных композитов, а введение оксида графена в сухом состоянии приводит к наличию крупных агломератов. Решением данной задачи может быть растворение оксида графена либо промежуточных растворителях, совместимых с полимерной смолой. Либо растворение оксида графена в компонентах готового композита.

В данной работе мы изучили, как оксид графена расслаивается в различных растворителях. Контроль качества проводился с помощью измерения реологических свойств растворов оксида графена. Мы получили стабильные растворы оксида графена. Измерения их вязкости представлены на рисунке. Особый интерес вызывает растворитель, обозначенный как UP624, ввиду того, что он является коммерческой добавкой для эпоксидных смол, и его не нужно удалять из системы.



Вязкость растворов оксида графена в различных растворителях при 25 °С.
Концентрация оксида графена указана в массовых процентах.

(a) режим измерения – осциляция.

(b) режим измерения вращения.

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПАВ НА УСТОЙЧИВОСТЬ
ПОЛИ-2-ЭТИЛГЕКСИЛАКРИЛАТНЫХ СУСПЕНЗИЙ***Цыганов Н.С., Ковтун И.Д., Ключин Е.С., Грицкова И.А.*

МИРЭА – Российский Технологический университет

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

2-Этилгексилакрилат является одним из основных компонентов рецептур получения различных адгезивных материалов. Основная проблема их синтеза методом гетерофазной полимеризации — это устойчивость полимерной суспензии в процессе полимеризации. Использование водорастворимых ПАВ различного строения и их смесей не позволило добиться желаемого результата. В данной работе приведены результаты изучения полимеризации 2-ЭГА в присутствии нерастворимых в воде ПАВ различного строения. Полимеризацию проводили в присутствии оксиэтиленпропиленгликолей (Р 123), оксиэтилированных кремнийорганических ПАВ, кремнийорганических ПАВ гребнеобразного строения, кремнийорганического СКТН марки Г, нерастворимых в воде, а также растворимых в воде полипропиленгликолей с высокой степенью оксиэтилирования (F-127), декстрана и поливинилового спирта. Использование индивидуальных ПАВ не привело к удовлетворительным результатам. Это означает, что образованные в мономерной и водной фазах слои ПАВ не обеспечивали равномерного распределения ПАВ по поверхности частиц. Чтобы решить эту проблему в качестве ПАВ были выбраны кремнийорганические вещества, характеризующиеся высокой поверхностью на границе полимерные частицы/вода и несовместимые с 2-ЭГА. Использование смеси полиоксиалкиленорганосилоксанового блоксополимера и α, ω -бис(триметилсилокси-олигодиметилметил-(10-карбоксидецил)силоксана позволило сформировать на границе раздела фаз слой из молекул КОПАВ, а из водной - слой из ПВС, обеспечивающих формирование полимерных частиц с диаметрами ≈ 100 мкм, диспергированных в водной фазе и устойчивых при хранении.

ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕРНОЙ МЕМБРАНЫ НАФИОН С ВОДОЙ

Чернюк С.Д.^(1,2), Сафронов А.П.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ Институт химии твердого тела УрО РАН

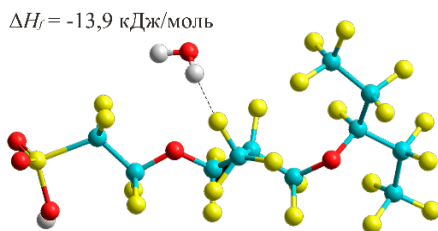
620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

Сульфотетрафторированные мембраны семейства Нафион благодаря уникальным свойствам, сочетающим униполярную проводимость по катионам с химической стойкостью, являются перспективными материалами в производстве водородных топливных элементов и химических источников тока.

Целью данной работы являлось термодинамическое исследование взаимодействия мембраны Нафион с водой методами сорбции, микрокалориметрии, а также квантовое моделирование молекулярного взаимодействия.

Концентрационная зависимость энергии Гиббса смешения с водой была определена на основании изотерм сорбции из паровой фазы. Концентрационная зависимость энтальпии смешения была получена на из экспериментально измеренной энтальпии набухания мембраны в воде. Результаты были обработаны с использованием термодинамической модели, оценивающей вклады парного взаимодействия, неравновесной стеклообразной структуры, а также эффекты диссоциации ионогенных сульфо-групп Нафиона. Квантовое моделирование взаимодействия мономерного звена Нафиона с молекулой воды было проведено полуэмпирическим методом PM3 и неэмпирическим методом DFT B88-PW91.

Было установлено, что во всем концентрационном диапазоне энергия Гиббса и энтальпия смешения Нафиона с водой отрицательны, а энтропия смешения положительна. Основной вклад в энтальпию взаимодействия привносит релаксация стеклообразной структуры. Рассчитанное значение параметра Флори-Хаггинса составило 1.48, а значение его энтальпийной компоненты оказалось близко к нулю. Квантовое моделирование показало, что связывание молекул воды с полимером происходит не только за счет ионогенных сульфо-групп, но также и атомов фтора (см. рисунок) с энергией близкой к энергии водородных связей.



Геометрия комплекса молекулы воды с атомом фтора мономерного звена Нафиона по результатам квантового моделирования

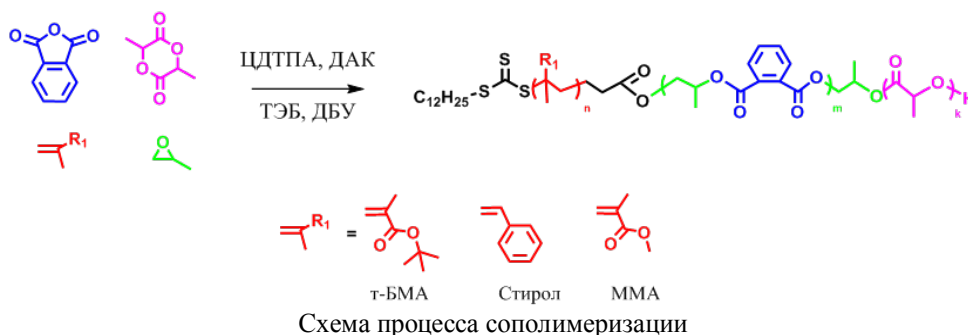
РОСОР-RAFT ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КАК СПОСОБ ОДНОСТАДИЙНОГО СИНТЕЗА ТРИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА

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

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

Одним из перспективных полимеров для изготовления биоразлагаемых и биосовместимых материалов является полилактид. Сополимеризация лактида с синтетическими мономерами позволит улучшить физико-механические и термомеханические свойства подобных материалов, а также снизить их стоимость.

Вовлечь лактид в сополимеризацию с дешевыми виниловыми мономерами, эпоксидами и ангидридами возможно при использовании универсального агента обратимой передачи цепи (RAFT-агента) – 4-циано-4-(додецилкарбонотиоилтио)-пентановая кислота (ЦДТПА), способного взаимодействовать по радикальному механизму с виниловым мономером и с эпоксидом по карбоксильной группе. Триэтилборан (ТЭБ) и 1,8-диазабисцикло[5.4.0]ундец-7-ен (ДБУ) инициируют сополимеризацию с раскрытием цикла. Использование подобной системы позволяет получить триблок-кватерполимеры различного состава с заданными свойствами и узким молекулярно-массовым распределением (ММР) одностадийно по следующей схеме:



Были получены сополимеры, молекулярно-массовые характеристики сополимеров были изучены методом гель-проникающей хроматографии. Во всех случаях кривые ММР сополимера являлись унимодальными и имели низкие значения дисперсности ($\bar{D} = 1.08\text{--}1.22$), что доказывает тот факт, что сополимер является единственным выделенным продуктом. Состав сополимеров был подтвержден методом ^1H ЯМР спектроскопии.

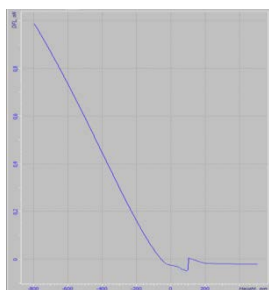
**ПРИМЕНЕНИЕ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АДГЕЗИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА**

Шамарина К.А., Кузнецова Ю.В., Веролайнен Н.В.

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

Ранее было проведено исследование композитных пленок Лестосила СМ методом контактной спектроскопии на установке сканирующего зондового микроскопа Solver P47, в котором для расчета локальных значений модуля Юнга на поверхности образца применялась модель Герца [1].

На полученных силовых кривых отвода зонда (см. рисунок) наблюдается гистерезис (который проявляется как изгиб вниз от исходного равновесного состояния), связанный с адгезией. Этой частью силовой кривой можно воспользоваться для оценки поверхностной энергии и для измерения силы адгезии.



Силовая кривая отвода зонда

Модель Дерягина-Мюллера-Топорова – модель контактного взаимодействия, учитывающая, в отличие от модели Герца, адгезию путем введения величины работы силы адгезии γ , равной удельной энергии, отнесенной к единице площади контакта, необходимой для разрыва контакта наконечника и исследуемой поверхности.

В данной работе по экспериментальным силовым кривым (см. рисунок), полученным в работе [1], были вычислены значения силы адгезии и получены значения удельной поверхностной энергии по формуле:

$$\gamma = F_{\text{ад}} / (2\pi R), \text{ где } F_{\text{ад}} \text{ – сила адгезии; } R \text{ – радиус наконечника зонда.}$$

В работе показано, что значение силы адгезии составило $2 \cdot 10^{-9}$ Н, а удельной поверхностной энергии – 0,03 Н/м.

1. Шамарина К.А., Кузнецова Ю.В., Веролайнен Н.В. Получение локальных значений модуля Юнга на поверхности полимеров методом контактной силовой спектроскопии // XXIX Российская конференция по электронной микроскопии RSEM-2022. Москва, 2022. С. 565–566.

НАБУХАНИЕ В ВОДЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОГЕЛЕЙ СОПОЛИМЕРОВ ГИДРОКСИЭТИЛАКРИЛАТА И ГИДРОКСИЭТИЛМЕТАКРИЛАТА

Шишков А.В., Нохрин К.А., Сафронов А.П.

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

В последнее время редкосшитые полимеры привлекают внимание в качестве материалов, способных воспроизводить свойства биологических высокогидратированных тканей. На такого рода вещества накладываются определенные условия: биосовместимость, механическая устойчивость в заданном интервале напряжений, отсутствие деградации во времени и устойчивость в среде организма. Акриловые гидрогели зарекомендовали себя в качестве биосовместимых и влагоемких полимеров, что позволяет их рассматривать в первом приближении как имитация тканей организма. Однако они по отдельности обладают неудовлетворительными механическими свойствами, что обусловлено их топологией. Это является одним из ограничений в применении гелевых материалов.

Целью работы является изучение набухания акриловых гелей сополимеров полигидроксиэтилакрилата (ПГЭА) и полигидроксиэтилметакрилата (ПГЭМА) в воде, а также рассмотрение их механических свойств во всем диапазоне мольных соотношений мономеров в составе гидрогеля.

Метод радикальной полимеризации в водном растворе использовали для получения гидрогелей. Концентрация мономерной смеси 2-гидроксиэтилакрилата (ГЭА) и 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) составляла 1.6 М. Мономерные смеси получали во всем диапазоне соотношения компонентов. Для инициирования реакции полимеризации проводилась окислительно-восстановительная реакция персульфата аммония (ПСА) с N,N,N',N'-тетраметил-1,2-этилендиамина (ТЕМЕД) при комнатной температуре. Метиленадиакриламид (МДАА) выступал в качестве сшивающего агента при мольном соотношения к мономерной смеси 1:100.

Полученные гидрогели были прозрачными в мольном диапазоне составов от 0 до 30% ГЭМА, а при содержании ГЭМА от 40 до 100% имели молочно-белую окраску. Степень набухания гидрогелей исследовали гравиметрическим методом. Степень набухания уменьшается при увеличении содержания ГЭМА в сополимерах в соответствии с уменьшением доли полярных групп в структуре, следовательно, и гидрофильности цепей, что приводит к микрофазовому разделению.

Метод последовательных нагружений применяли для определения механических свойств гидрогелей. По мере увеличения содержания звеньев ГЭМА в сополимерах, происходит уменьшение модуля упругости гидрогелей. Данный факт можно объяснить наличием гетерогенной фазы и образованием микропор в структуре гидрогелей.

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

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ЭКСТРУЗИОННОМ ОБОРУДОВАНИИ РАЗЛИЧНОЙ МОЩНОСТИ

Шуклина Н.Н., Рябов С.А., Власова Е.А.

Нижегородский государственный университет
603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, к. 5

Ранее авторами были получены лабораторные наработки полимерных композиций на основе полиэтилена высокой плотности с включением в матрицу полимерного материала антимикробного вещества органической соли цинка. Образцы (1) были получены на лабораторном выдувном экструдере, мощностью пропускания полимерного состава около 2 кг/час. Были получены следующие числовые параметры для физико-механических характеристик пленки, представленные в таблице.

При переходе на промышленный выдувной экструдер мощностью 100 кг/час были получены следующие данные прочностных характеристик образцов пленки (2), соответственно выше, чем у лабораторных прототипов (см. таблицу).

Сравнительная характеристика полиэтиленовых пленок

Параметр сравнения	Контрольная пленка	Образец (1)	Образец (2)
Толщина, мм	0,3	0,3	0,5
Цвет (прозрачность)	Прозрачная, без включений	Слегка мутная	Прозрачная, светломатовая
Относительное удлинение при разрыве, %	До 300	До 150	До 450
Прочность при разрыве, МПа	16–18	14–15	20–22

Полученные результаты свидетельствуют о более равномерном распределении компонентов и получении материала на промышленном экструдере в большем диапазоне температур (6 и 4 температурных зоны на промышленном экструдере и лабораторном соответственно), что дало авторам более точную температурную зависимость в получении пленочного материала, т.е. его переработке как в лабораторных, так и в промышленных условиях.

В качестве подтверждения полученных экспериментальных данных приведены результаты прочностных характеристик при разных температурах получения прототипов пленочного материала и прочностные характеристики при получении материала на промышленном экструдере.

Работа реализована в рамках гранта Фонда содействия инновациям по программе СТАРТ-1 и гранта Фонда гражданского общества ПФО.

**СМАЧИВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИЭФИРИМИДА
ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ КАТИОННЫХ ПАВ – АЗОЛОВ**

Шульгин А.М.⁽¹⁾, Ивашкевич Д.С.⁽¹⁾, Стужук А.Н.⁽¹⁾,
Клюжин Е.С.⁽²⁾, Грицкова И.А.⁽¹⁾

⁽¹⁾ МИРЭА – Российский Технологический университет

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

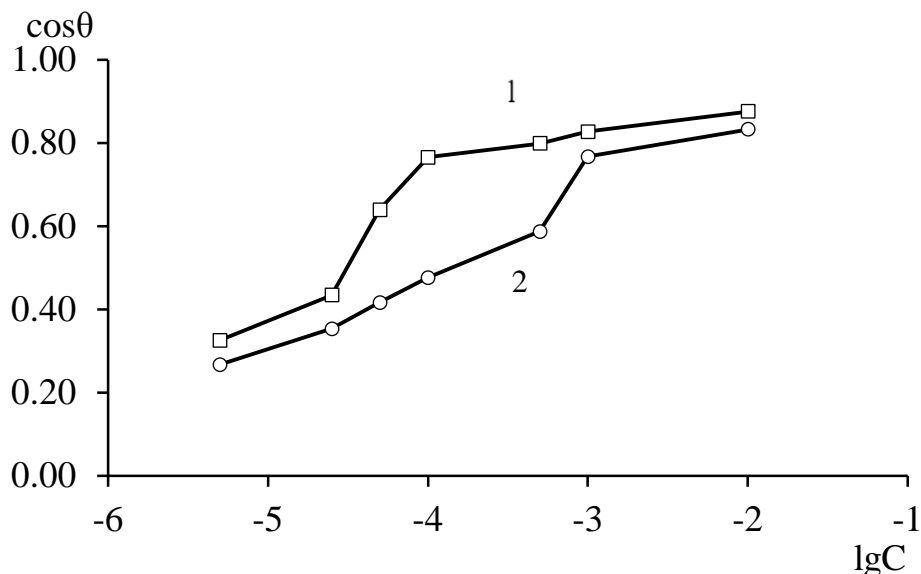
⁽²⁾ ООО "СВАН"

606000, г. Дзержинск, ул. Науки, д. 12 «Б»

Катионные ПАВ широко используются для стабилизации частиц полимерных суспензий, полученных синтетическим и искусственным способом. Описанные в литературе коллоидно-химические свойства различных типов ПАВ (катамин АБ, диаминов, гексаминов и др.) свидетельствуют об их высоких поверхностно-активных свойствах, они снижают $\sigma_{1,2}$ до низких значений, характеризуются высокой поверхностной активностью

Среди изученных катионных ПАВ выделены Азолы, в присутствии которых образуются высокодисперсные устойчивые полимерные суспензии.

Для выбора наиболее эффективного Азола для использования его в качестве эмульгатора были получены изотермы смачивания, по которым были определены работа адгезии, которая оказалась выше у Азола-138 чем у Азола-129. На рисунке показана зависимость $\cos\theta$ от концентрации Азола в воде.



Изотермы угла смачивания полиэфиримида водными растворами ПАВ:

1 – Азол-138, 2 – Азол-129. pH = 7,2; T = 298K

**ТЕРМОДИНАМИКА И СТРУКТУРА ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ
ГИДРОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

*Щербаков Н.Е.⁽¹⁾, Кузнецова Е.Д.⁽¹⁾, Галяс А.Г.⁽¹⁾,
Вишивков С.А.⁽¹⁾, Кузнецов В.Л.⁽²⁾*

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

⁽²⁾ Институт катализа СО РАН
630090, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, д. 5

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

Исследовали гидроксипропилцеллюлозу (ГЭЦ) с молекулярной массой $M_n=8.4 \cdot 10^4$ и степенью замещения 2.5. Растворы ГЭЦ готовили в 20% водно-этанольной смеси при комнатной температуре с последующим фильтрованием через стеклянный фильтр с размерами пор 100 мкм. Для стабилизации ГЭЦ использовали бензойную кислоту в соотношении 0.4 м.ч на 100 м.ч. полимера. Пленки получали методом полива растворов на подложку из полипропилена, с последующей сушкой при комнатной температуре и атмосферном давлении как в магнитном поле, так и в его отсутствие. Для генерации магнитного поля использовались постоянные магниты с параллельным и перпендикулярным направлением силовых линий магнитного поля относительно подложки с напряженностью поля 3,6 кЭ и 3,7 кЭ соответственно. Окончательная сушка пленок до постоянной массы проводилась при комнатной температуре в вакуумном шкафу при остаточном давлении 100–130 мм рт. ст.

Изучение равновесной изотермической сорбции паров воды объемным методом проводили с использованием автоматического анализатора ASAP 2020. Изучение кинетики набухания пленок проводились в изобарно-изотермических условиях в цилиндрическом сосуде с использованием спиральных весов Мак-Бена. Изменение массы пленок фиксировали с помощью катетометра КМ-8.

Получены изотермы сорбции и кинетические кривые сорбции паров воды пленками ГЭЦ, определены коэффициенты диффузии паров воды, рассчитаны изменения энергий Гиббса и химических потенциалов, показано влияние магнитного поля и наполнителя на структуру ГЭЦ.

ОСОБЕННОСТИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТЕТРАХЛОРАУРАТА БЛОК-СОПОЛИМЕРАМИ ТИРОЗИНА И ЭТИЛЕНОКСИДА

Якимов Н.П., Дец Е.А., Мелик-Нубаров Н.С.

Московский государственный университет

119992, г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1

Наночастицы золота находят множество приложений благодаря своим необычным оптическим свойствам. Обычно золотые наночастицы получают в ходе реакции золотохлористоводородной кислоты с восстановителем в присутствии стабилизатора. При этом увеличение концентрации стабилизатора всегда приводит к уменьшению размера золотых наночастиц. Если ввести HAuCl_4 в реакцию с веществом, проявляющим одновременно свойства восстановителя и стабилизатора, эта закономерность может нарушаться. В данной работе мы исследовали одну из таких систем, в которой в качестве восстановителя и стабилизатора выступали блок-сополимеры тирозина и этиленоксида.

В ходе полимеризации с раскрытием цикла N-карбоксииангидрида тирозина, инициированной аминоксипроизводным полиэтиленоксида, нами были синтезированы три блок-сополимера, содержащие полиэтиленоксидный блок одинаковой длины (43 звена) и политирозиновые блоки разной длины (6, 17, 67 звеньев).

Для проведения реакции сополимеры диспергировали в воде путем 50-кратного разбавления водой растворов сополимеров в ДМФА. Добавление к этим растворам HAuCl_4 приводило к образованию золотых наночастиц. Реакцию проводили 8 часов, после чего образцы диализовали и лиофилизовали. Мы показали, что взаимодействие HAuCl_4 с блок-сополимерами протекает в две стадии: быстрое комплексообразование HAuCl_4 с частицами полимера, медленное восстановление HAuCl_4 . Нами были изучены кинетика и стехиометрия реакции, которая соответствовала соотношению тирозин/ HAuCl_4 – 1/3.

Оказалось, что при проведении реакции с избытком HAuCl_4 образуются частицы с размером порядка 10 нм, в случае добавления недостатка HAuCl_4 размер наночастиц сильно увеличивается (около 30 нм). Полученная закономерность вызвана кинетическими особенностями протекания реакции восстановления тетрахлораурата в мицеллах блок-сополимеров. Кроме того, было установлено, что эффективность восстановления HAuCl_4 уменьшается с ростом длины политирозинового блока, что, вероятно, связано с различной формой исходных полимерных агрегатов. Нами была исследована кинетическая активность полученных композитов в модельной реакции восстановления п-нитрофенола боргидридом натрия. Композиты показали высокую каталитическую активность.

Таким образом, мы впервые показали возможность образования золотых наночастиц в реакции HAuCl_4 с блок-сополимерами этиленоксида и тирозина, а также установили зависимость свойств получаемых частиц от концентрации реагентов и от состава блок-сополимеров, участвующих в реакции. Была продемонстрирована высокая каталитическая активность получаемых композитов.

Работа была поддержана грантом РНФ №23-23-00119.

**СЕКЦИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
И ХИМИИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

РАДИКАЛЬНЫЕ ИНТЕРМЕДИАТЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ НАТРИЕВОЙ СОЛИ 3-НИТРО-4-ГИДРОКСИ-7-МЕТИЛТИО-4Н-[1,2,4]ТРИАЗОЛО[5,1-С][1,2,4]-ТРИАЗИНИДА МОНОГИДРАТА

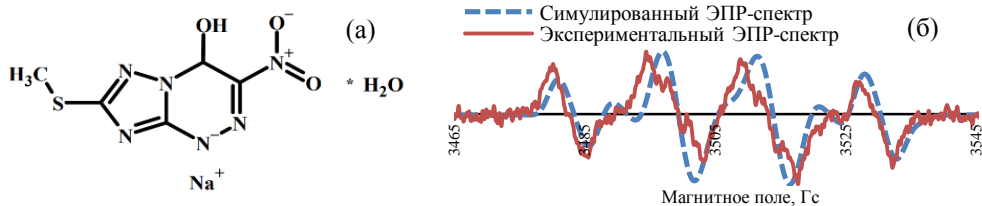
Балин И.А.⁽¹⁾, Цмокалюк А.Н.⁽¹⁾, Можаровская П.Н.⁽¹⁾,
Козицина А.Н.⁽¹⁾, Иванова А.В.⁽¹⁾, Русинов В.Л.^(1,2)

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

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

Натриевая соль 3-нитро-4-гидрокси-7-метилтио-4Н-[1,2,4]триазоло[5,1-с][1,2,4]-триазиныда моногидрат (**1**) (рисунок, а) – новое синтезированное соединение из ряда нитроазолоазинов, структурный аналог противовирусного препарата Триазавирин®. Моделирование **1** *in silico* показало возможную биологическую активность в отношении различных вирусов клещевого энцефалита и вируса Коксаки В3. В литературе [1] биологическую активность данного класса соединений связывают с образованием радикалов в процессе окислительно-восстановительных превращений, протекающих *in vivo*.

Зарегистрирован ЭПР-спектр продуктов электрохимического восстановления **1** в апротонной среде с добавлением спиновой ловушки ДМРО (рисунок, б).



а) Структурная формула соединения **1**;

б) Экспериментальный и симулированный ЭПР-спектры

Методом квантово-химического моделирования рассчитаны аддукты спиновой ловушки ДМРО и продуктов электрохимического восстановления соединения **1**. На рисунке (б) показан симулированный ЭПР-спектр смеси предполагаемых аддуктов.

1. Wardman P. Application of pulse radiolysis methods to study the reactions and structure of biomolecules // Rep. Prog. Phys. 1978. V. 21, № 2. P. 259–302.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Государственный контракт № FEUZ-2023-0021 (H687/42Б.325/23).

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ 3d-МЕТАЛЛОВ
С ГЛИЦИНОМ И ГЛИЦИЛГЛИЦИНОМ
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Валиев Ф.Д., Лебедева Е.Л., Жарков Г.П.

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

Известно, что комплексы 3d-металлов с аминокислотами проявляют биологическую активность. Для выявления механизма такой активности требуется изучение данных соединений. Для количественного описания процессов комплексообразования аминокислот необходимо определение констант устойчивости их металлокомплексов. Известно множество работ, где сообщаются значения констант устойчивости комплексов 3d-металлов с глицином и глицилглицином, приведенные для различных условий и оцененные с использованием различных методов, что обуславливает их недостаточно хорошую согласованность.

Целью настоящей работы является определение констант устойчивости комплексов, образуемых 3d-металлами с глицином (Gly) и диглицином (GlyGly) в растворах, с применением спектрофотометрического метода анализа, при значении ионной силы 1 моль/дм³ (HCl / NaCl). Эксперимент состоит в приготовлении ряда растворов, содержащих 0.01 моль/дм³ иона металла и лиганд переменной концентрации от 0.001 до 0.02 моль/дм³. Для создания постоянной ионной силы добавляли хлорид натрия. Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре Unico 350 производства Thermo Fisher Scientific inc. в интервале длин волн от 950 до 450 нм, в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см относительно воздуха при постоянной времени 0.2. Полученные спектры поглощения обрабатывали в программе Excel с использованием фильтра Савицкого – Голея, обеспечивающего сглаживание спектров без смещения максимумов полос поглощения. Далее спектры обрабатывали в программе TRIANG для оценки числа светопоглощающих частиц. Метод оценки основан на определении ранга матрицы светопоглощения. Ранг определяется приведением матрицы к треугольному виду методом исключения Гаусса и последующим сравнением диагональных элементов с преобразованной матрицей ошибок. Затем спектры переносили в программы ChemEqui и CLINP для расчета констант устойчивости по нелинейному методу наименьших квадратов. Результаты эксперимента представлены в таблице.

**Логарифмы общих концентрационных констант устойчивости
и спектральные характеристики глицинатных и глицилглицинатных
монокомплексов меди (II)**

(I = 1 моль/дм³ (HCl/NaCl), T = 25 °C; расчет в CLINP)

Комплекс	lg K	Спектральные характеристики	
		ϵ_{\max} , ДМ ³ /(МОЛЬ·СМ)	λ_{\max} , НМ
CuGly	8.52	32.815	732
CuGlyGly	6.79	32.806	730

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ СЕРЕБРА (I) СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННЫМИ АМИНОПОЛИМЕРАМИ В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ*Гаврилова Д.А., Петрова Ю.С., Неудачина Л.К.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Сорбция с использованием комплексообразующих материалов является одним из наиболее широко используемых методов разделения и концентрирования ионов металлов. Целью работы является выбор оптимальных условий для селективной сорбции ионов серебра (I) сульфозетилированными аминополимерами. Объектами исследования выступали сульфозетилированный полиаллиламин, сшитый эпихлоргидрином, со степенью модифицирования 0.5 (СЭПАА 0.5) и сульфозетилированный полиаминостирол со степенью модифицирования 1.5 (СЭПАС 1.5). Синтез и идентификация сорбентов представлены в [1, 2].

Сорбционный эксперимент в динамических условиях проводили путем пропускания через патрон с сорбентом аммиачно-ацетатного буферного раствора с рН 5.0, содержащего ионы серебра (I) и меди (II) со скоростью 2 см³/мин. Определение содержания ионов металлов в растворах осуществляли с использованием атомно-абсорбционного спектрометра Solaar 6M (Thermo Electron).

Установлено, что СЭПАС 1.5 (масса 0.03 г) по сравнению с СЭПАА 0.5 (масса 0.20 г) характеризуется большими значениями динамической емкости по серебру (I). Так, при исходной концентрации серебра (I), равной $2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ полная емкость СЭПАС 1.5 и СЭПАА 0.5 по серебру (I) составляет 50.2 и 1.1 мкмоль/г, соответственно. В случае СЭПАС 1.5 увеличение массы сорбента в патроне и уменьшение исходной концентрации серебра (I) приводит к значительному увеличению участка до проскока на динамической кривой сорбции от 20 до 60 см³. Так, емкость СЭПАС 1.5 до проскока при массе сорбента 0.03 г и концентрации серебра (I) $1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ составляет 17.2 мкмоль/г. В случае СЭПАА значительного возрастания динамической емкости сорбента при изменении условий эксперимента, в том числе при проведении предварительного набухания сорбента, не наблюдается. Показано, что как минимум 10-кратный избыток ионов меди (II) в растворе не влияет на селективное извлечение серебра (I) ни СЭПАА, ни СЭПАС. Определено, что количественная десорбция серебра (I) с поверхности СЭПАС 1.5 и СЭПАА 0.5 обеспечивается при использовании 0.1 моль/дм³ растворов азотной кислоты или аммиака. Использование раствора тиосульфата натрия в качестве регенеранта не обеспечивает количественную десорбцию серебра.

1. Alifkhanova L.M.k., Lopunova (Kuznetsova) K.Ya., Pestov A.V. et al. // Sep. Sci. Technol. 2021. V. 56, № 8. P. 1301–1311.

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

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

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ГИДРОХЛОРИДА ХЛОРТТЕТРАЦИКЛИНА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОРБЕНТОМ КУ-1

Городилова А.И., Лебедева Е.Л., Неудачина Л.К.

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

Гидрохлорид хлортетрациклина (ГХХТЦ) – антибиотик из группы тетрациклинов, входящий в российский перечень жизненно необходимых и важнейших лекарственных препаратов и обладающий широким спектром действия. Антибиотики данной группы используются в кормах для животных и для лечения широкого спектра заболеваний. Несоблюдение интервалов приема антибиотиков и нарушение дозирования ведет к накоплению препарата в организме животных и человека. При высокой концентрации он может оказывать негативное воздействие на физиологические процессы организма и провоцировать большую нагрузку на печень, снижать иммунную защиту, вызывать аллергические реакции. Для обнаружения следовых количеств ГХХТЦ в различных объектах часто бывает необходимо проводить его предварительное концентрирование в растворе.

Целью настоящей работы является исследование возможности сорбционного концентрирования ГХХТЦ из водных растворов с использованием сорбента КУ-1.

В ходе данного исследования готовили серию растворов ГХХТЦ с концентрацией $0,01 \text{ г/дм}^3$, объемом $0,02 \text{ дм}^3$ и различными значениями рН в диапазоне от 3 до 7. Сорбцию препарата на катионите КУ-1 (масса сорбента $0,01 \text{ г}$) изучали методом ограниченного объема в статическом режиме. Эксперимент проводили в течение 26 часов. Концентрацию ГХХТЦ в растворе определяли методом капиллярного зонного электрофореза по предварительно построенному градуировочному графику. Электрофореграммы исходных растворов и растворов после сорбции записывали на системе капиллярного электрофореза «Капель-105М» (ГК «Люмэкс»), использовали сильнощелочной фоновый электролит на основе фосфатного буферного раствора, содержащего $0,04 \text{ моль/дм}^3$ фосфата и $0,004 \text{ моль/дм}^3$ ЭДТА.

Установлено, что с увеличением водородного показателя раствора от 3 до 7 величина сорбции и степень извлечения ГХХТЦ уменьшаются. Максимальные значения сорбции и степени извлечения наблюдаются при рН = 3 (1,37 мг/г и 65 % соответственно).

Наблюдаемую закономерность можно объяснить тем, что исследуемое вещество при данном значении рН находится в растворе в катионной форме, которая способна взаимодействовать с отрицательно заряженными группами катионита.

Таким образом, КУ-1 является перспективным материалом для сорбционно-электрофоретического определения гидрохлорида хлортетрациклина.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРА НА СОРБЦИЮ СЕРЕБРА (I) СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННЫМ АМИНОМЕТИЛПОЛИСТИРОЛОМ

*Долгих И.Ю.⁽¹⁾, Ишмяева А.Е.⁽¹⁾, Петрова Ю.С.⁽¹⁾,
Пестов А.В.^(1,2), Неудачина Л.К.⁽¹⁾*

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

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

Сульфозэтилирование аминополимерных матриц позволяет получить сорбенты для селективного извлечения ионов серебра (I) из многокомпонентных растворов. Одним из таких материалов является сульфозэтилированный аминометилполистирол со степенью модифицирования 0,35 (СЭАМПС).

Целью данной работы являлось изучение влияния кислотности аммиачного буферного раствора на сорбцию ионов серебра (I) СЭАМПС. Сорбент впервые синтезирован и идентифицирован в ИОС УрО РАН под руководством к.х.н. А.В. Пестова.

Ранее исследована сорбция ионов серебра (I) СЭАМПС из аммиачно-ацетатного буферного раствора. Настоящая работа посвящена изучению извлечения ионов серебра (I) из аммиачного буферного раствора. Сорбционный эксперимент проводили методом ограниченного объема в статических условиях в интервале рН от 5,0 до 8,5. Исходная концентрация ионов серебра(I), меди (II), никеля (II), кобальта (II), кадмия (II), цинка (II), магния (II) и кальция (II) составляла 10^{-4} моль/дм³, объем раствора – 50,0 см³, масса сорбента – 0,02 г. Концентрации ионов металлов в растворах до и после сорбции определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре Solaar М6.

По полученным данным установлено, что в среде аммиачного буферного раствора при рН 5,0 наблюдается наибольшее извлечение серебра, а при смещении в более щелочную область оно уменьшается. Сорбция остальных ионов металлов незначительна. По результатам эксперимента, проведенного в среде аммиачного буферного раствора, рассчитаны степень извлечения (R , %) и количество сорбированных ионов серебра (I) (a , ммоль/г), а также коэффициент селективности СЭАМПС к ионам серебра (I) в присутствии ионов меди (II) ($K_{Ag/Cu}$). Данные приведены в таблице наряду со значениями, полученными из эксперимента в среде аммиачно-ацетатного буферного раствора (см. таблицу).

Сорбция серебра (I) СЭАМПС из различных буферных сред

Буферный раствор	рН _{макс. извл.}	a , ммоль/г	R , %	$K_{Ag/Cu}$
Аммиачный	5,0	0,267	99,57	678,6
Аммиачно-ацетатный	5,5	0,125	48,02	47,2

Таким образом, использование аммиачного буферного раствора обеспечивает большую степень извлечения и селективность сорбции серебра (I).

АНАЛИЗ АНИОННЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ГУБКАХ ОЗЕРА БАЙКАЛ С ПРИМЕНЕНИЕМ НОВЫХ ЭФФЕКТИВНЫХ ПОДХОДОВ

Дылгерова С.Д.^(1,2,3), Чиндявская А.Н.^(1,2), Никонова А.А.⁽²⁾,

Пашкова Г.В.^(1,3), Шабалина О.В.⁽¹⁾, Баженов Б.Н.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Иркутский государственный университет

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

⁽²⁾ Лимнологический институт СО РАН

664033, г. Иркутск, ул. Улан-Баторская, д. 3

⁽³⁾ Институт земной коры СО РАН

664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, д. 128

Анионные синтетические поверхностно-активные вещества производятся во всем мире как технический продукт. Среди них наиболее распространены алкилбензолсульфонаты натрия (АБС). Попадая в водные экосистемы, они способны вызывать хронические состояния и гибель организмов. Тяжелые металлы являются основными неорганическими загрязнителями. И те и те вещества инициируют свободно-радикальные процессы в живых клетках, вызывая окислительный стресс.

В 2023 г. впервые сообщается об окислительном стрессе губок *Lubomirskia baikalensis* – животных-фильтраторов воды озера Байкал – самого древнего (25 млн. лет) и глубокого (1442 м) озера мира, содержащего 1/5 пресных вод суши. Причины стресса не установлены. Ранее нами показана низкая антиоксидантная активность (0.00031–0.00077 тролокс эквивалентов) губок и их высокая чувствительность к действию АБС *in vitro* с полной гибелью за 72 ч при $C_{\text{АБС}}$ в воде 20 мкг/л и с появлением окислительного стресса в течение 14 дней при 10 мкг/л.

Целью данного исследования была разработка принципиально новой чувствительной, селективной, эффективной методики, использующей принципы зеленой химии, для определения АБС в байкальских губках. В работе впервые предложен способ эстерификации нелетучих АБС с получением летучих метиловых эфиров алкилбензолсульфоокислот (МЭ АБСК), отличающийся эффективностью (выход 98%), простотой (20 мин, 24 °С), использующий малотоксичный реагент триметилортоформиат $\text{НС}(\text{ОСН}_3)_3$ (125 мкл). Впервые проведено разделение МЭ АБСК методом ВЭЖХ-УФ и скоростной ГХ-МС. Впервые показано присутствие данных токсикантов в байкальской губке *Lubomirskia baikalensis* (280 мкг/г сухой массы, отбор 30.05.2022, район мыса Уланово, оз. Байкал, глубина отбора 5 м). Методом рентгено-флуоресцентного анализа с полным внешним отражением (РФА ПВО) как более эффективным, проведено определение тяжелых металлов в губках. Показано высокое содержание меди (до 550 мкг/г сухой массы), что выше такового в 1950-х гг. до трех раз (190 мкг/г). Аккумуляция данных токсикантов губкой может приводить к стрессовым состояниям и массовой гибели данных организмов.

Работа выполнена в рамках гос. задания Министерства науки и ВО РФ № 0279-2021-0005 «Исследование трансформации водоемов...» ЛИН СО РАН.

**КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ Cu(II) НА ХИТОЗАНЕ
В СТАТИЧЕСКИХ И ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ***Егорова А.И., Дидик М.В.*Удмуртский государственный университет
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д. 1

Соединения Cu^{2+} являются опасными загрязнителями окружающей среды. Превышение ПДК, равной 1 мг/дм^3 , вызывает заболевания ЖКТ, печени, анемию. Основными источниками попадания меди в поверхностные воды являются сточные воды предприятий металлургического комплекса, гальванических цехов, химических производств.

Сорбционные технологии, традиционно используемые для извлечения тяжелых металлов из водных растворов, позволяют эффективно снижать концентрацию меди в сточных водах до уровня разрешенных нормативов. Возможность регенерации сорбентов и их повторного использования делает процесс низкокзатратным. В данной работе изучено концентрирование Cu^{2+} хитозаном – сорбентом природного происхождения.

В статических условиях сорбция ионов Cu(II) проводилась из растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией 10^{-3} М , ионной силой $0,1 \text{ моль/дм}^3$ (KNO_3) при содержании хитозана 1 г/дм^3 (ООО «Биопрогресс», СДА = 85%, Мг = 55 кДа). Контроль за содержанием ионов меди после сорбции осуществляли спектрофотометрическим методом. Показано, что наибольшая скорость и эффективность концентрирования меди хитозаном наблюдается в нейтральных средах (рН= 6–7), по мере увеличения кислотности среды до рН= 3 время достижения равновесия увеличивается с 5 до 20 мин, а степень поглощения снижается от 100 до 40%. Емкость хитозана по отношению к ионам меди, установленная при обработке изотерм сорбции по уравнению Лэнгмюра, в статическом режиме составляет $2,0 \text{ ммоль/г}$. На основании исследования закономерностей сорбции и спектроскопических характеристик поверхностных комплексов меди с хитозаном предложен механизм взаимодействия ионов меди с функциональными группами сорбента и состав поверхностных комплексов.

В промышленности очистку сточных вод осуществляют чаще всего в динамическом режиме, пропуская большие объемы воды через стационарные фильтры. В лабораторных условиях сорбцию ионов меди проводили в стеклянной колонке диаметром 5 мм, высота слоя сорбента составляла 10 см, скорость пропускания раствора $1 \text{ см}^3/\text{мин}$. Методом выходных кривых определены емкость до проскока $\text{ДОЕ}_{\text{проск}} = 1 \text{ ммоль/г}$ и полная динамическая емкость по ионам меди (II) $\text{ПДОЕ} = 1,64 \text{ ммоль/г}$.

В качестве элюентов для десорбции ионов меди с целью повторного использования сорбента применяли растворы серной, соляной, азотной и уксусной кислот с $\text{С} = 10^{-3} - 10^{-1} \text{ М}$. Наиболее оптимальным элюентом, позволяющим осуществить 100%-ную десорбцию Cu^{2+} , является $0,001 \text{ М}$ раствор серной кислоты.

**ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО СПЕКТРОМЕТРА
С ПОЛНЫМ ВНЕШНИМ ОТРАЖЕНИЕМ
ПРИ АНАЛИЗЕ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ**

Жиличева А.Н.⁽¹⁾, Осипова А.И.^(1,2), Радомский П.В.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Институт земной коры

664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, д. 128

⁽²⁾ Иркутский национальный исследовательский технический университет

664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, д. 83

Рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением (РФА ПВО) является быстрым и относительно дешевым методом анализа как жидких, так и твердых образцов. Его преимуществами являются возможность анализа малых количеств веществ от нескольких мкг, простая подготовка образцов к анализу, а также расчет содержаний элементов способом внутреннего стандарта.

В данной работе продемонстрированы различные способы подготовки проб к РФА ПВО на примере анализа железомарганцевых конкреций, апатитов и спелеотем. Пробы конкреций готовили в виде суспензий, полученных мокрым измельчением образца в вибрационной мельнице ММ400. Этот способ обеспечивает получение сверхтонкого взвешенного порошка и равномерное распределение внутреннего стандарта в водной дисперсионной среде. При измельчении в размольный стакан помещалось 100 мг порошка конкреции, 4 мл дистиллированной воды в качестве дисперсионной среды, 20 г циркониевых шариков диаметром 1 мм и 250 мкл раствора Ga (1 мг/мл) в качестве внутреннего стандарта. Суспензия после мокрого измельчения была разбавлена до 50 мл дистиллированной водой.

Основным компонентом спелеотем является карбонат кальция, который хорошо растворяется в азотной кислоте, поэтому для подготовки спелеотем к анализу использовали кислотное разложение. В пластиковую пробирку помещали 20 мг образца спелеотемы, добавляли 2 мл 2 н раствора HNO_3 и 100 мкл раствора Ga (1 мг/мл) в качестве внутреннего стандарта.

Для проведения измерений методом РФА ПВО излучатели готовили нанесением аликвоты (5–10 мкл) пробы (суспензии при анализе конкреций или раствора при анализе спелеотем) на кварцевую подложку-отражатель с последующим высушиванием. Подготовку микроколичеств образца от нескольких мкг можно проводить непосредственно на подложке-отражателе. Для анализа апатита излучатели готовили разложением микрокристалла (100–500 мкм) на кварцевой подложке азотной кислотой концентрацией 65%. Концентрации элементов рассчитывали с использованием стехиометрического содержания фосфора в апатите.

Контроль правильности результатов РФА ПВО проводили с помощью стандартных образцов и сравнением с результатами, полученными методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Показано, что выбранные способы подготовки проб могут быть использованы для количественного определения ряда элементов в геологических объектах.

**ВЕРТИКАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ДИОКСИДА АЗОТА
В СЕЛИТЕБНОЙ ЗОНЕ В ОСЕННЕ-ЗИМНИЙ ПЕРИОД***Завьялова А.Д., Кузнецов В.А.*Российский химико-технологический университет
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9

Диоксид азота – бурый газ, обладающий сильным раздражающим действием на слизистые оболочки дыхательных путей. Контроль содержания NO_2 в городах проводится преимущественно на стационарных станциях мониторинга. Несовершенство мониторинга такого типа заключается в том, что измерение концентрации загрязняющих веществ происходит лишь в непосредственной близости от земли, в то время как в городах наибольшее распространение получила практика высотной застройки жилых районов. В связи с этим было проведено исследование, целью которого является изучение особенностей вертикального распределения диоксида азота в городском воздухе.

Исследование проводили на балконах студенческого общежития РХТУ имени Д.И. Менделеева методом сухого осаждения примесей в два периода: в сентябре-октябре и в ноябре-декабре 2022 года. Поглотители размещались на высоте 1, 4, 8, 12, 16, 20 этажей. На этих же этажах проводились измерения температуры воздуха в утренние и вечерние часы.

В сентябре-октябре с увеличением высоты над уровнем земли содержание диоксида азота уменьшалось вплоть до высоты 8 этажа, а в ноябре-декабре – до высоты 12 этажа. При дальнейшем подъеме концентрация NO_2 росла до 20 этажа в обоих случаях.

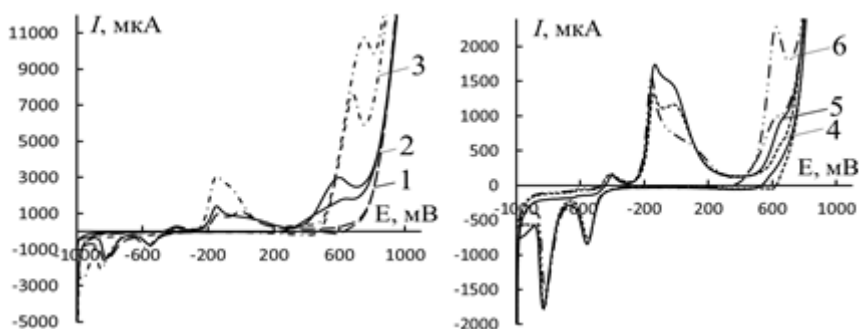
Измерения температуры воздуха на разной высоте показали, что в утренний период температурная инверсия наблюдалась в 100% случаях, а в вечерний период – отсутствовала.

Температурная инверсия приводит к нарушению вертикального движения воздуха, которое оказывает большое влияние на рассеивание загрязнений в приземной атмосфере. Результатом является накопление примесей в инверсионном слое.

Максимальная концентрация в первый и второй период наблюдения зафиксирована на высоте 1 и 20 этажей соответственно, что связано с влиянием приземных выбросов автомобильного транспорта, которое усиливается в результате температурных инверсий, и высотных выбросов районных тепловых станций.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ–КОМПОНЕНТОВ ВИН НА МЕДНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ*Иванов Д.А., Кропачева Т.Н.*Удмуртский государственный университет
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д. 1

Вольтамперометрический «электронный язык» (ЭЯ) основан на мультиэлектродной системе с перекрестной чувствительностью к определяемым компонентам. ЭЯ может применяться для распознавания, идентификации и количественного анализа сложных многокомпонентных систем, таких как, например, алкогольсодержащие напитки (вина). В настоящей работе исследована перспективность использования медного электрода в качестве одного из рабочих электродов ЭЯ, поскольку известно, что в щелочных средах медь является превосходным электродным материалом для окисления многих органических веществ. Исследования проводились методами циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии. Объектами исследования были основные органические соединения, содержащиеся в винах, способные к окислению. На ЦВА медного электрода в растворе КОН наблюдаются характерные пики окисления/восстановления, обусловленные переходами $\text{Cu}(0) \rightarrow \text{Cu}(I) \rightarrow \text{Cu}(II) \rightarrow \text{Cu}(III)$. При добавлении всех исследуемых органических веществ наблюдается увеличение тока в области +0,5 В... +0,7 В, связанное с их окислением, которое катализируется соединениями $\text{Cu}(III)$ (см. рисунок).



Циклические вольтамперограммы медного электрода (1) в среде КОН (0,5 моль/дм³) и при добавлении (2) глюкозы (0,1 масс.%), (3) этанола (1 об.%), (4) лимонной кислоты (0,1 масс.%), (5) яблочной кислоты (0,1 масс.%), (6) винной кислоты (0,1 масс.%)

Способность к окислению, установленная на основании потенциалов и токов окисления, изменяется в ряду изучаемых соединений следующим образом: глюкоза \approx фруктоза > винная кислота > яблочная кислота > этанол > лимонная кислота, что позволяет проводить селективные определения сахаров в вине, избегая мешающего влияния других компонентов.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ
УГЛЕВОДОРОДОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ
В РАЙОНАХ ЕСТЕСТВЕННЫХ НЕФТЕПРОЯВЛЕНИЙ**

Изосимова О.Н.

Лимнологический институт СО РАН
664033, г. Иркутск, ул. Улан-Баторская, д. 3

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) в водах озера Байкал имеют как техногенные, так и природные источники. К последним отнесены лесные пожары [1] и естественные нефтепроявления [2]. Исследование ПАУ в составе углеводородов нефти проведено на керне донных отложений, взятом в районе нового нефтепроявления «Зеленсип».

Для анализа с керна отбирали капли нефти и участки керна, пропитанные нефтью. Образцы нефти растворяли в хлористом метиле, фракцию ПАУ выделяли путем перерастворения раствора в *n*-гексан. Из керна ПАУ экстрагировали хлористым метилом, фракцию ПАУ извлекали методом ТФЭ. Подготовленные образцы анализировали на хромато-масс-спектрометре Agilent Technologies 7890 В GC System 7000С MS Triple Quad (Agilent, США) с капиллярной колонкой ОРТМА17ms®, Macherey-Nagel, Германия (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм). Количественное определение проводили по методу внутреннего стандарта с использованием дейтерированных ПАУ в качестве суррогатных внутренних стандартов.

Состав исследованных образцов нефти характеризовался высоким содержанием ПАУ – от 1800 до 2200 ppm, отличался отсутствием дибенз[а,һ]антрацена (≤ 0.5 ppm) и минимальным содержанием бенз[а]пирена (≤ 2.5 ppm), обладающих канцерогенными свойствами. Высокое содержание перилена (120–140 ppm) и низкое содержание нафталинов (10–77 ppm) свидетельствовали о продолжительном пути прохождения нефти от источника ее генерации и о длительном накоплении в верхних слоях донных отложений. Обнаружение в составе нефти ретена (50–90 ppm) подтверждает ее континентальное происхождение.

1. Gorshkov A.G. et al. Wildfires as a source of PAHs in surface waters of background areas (Lake Baikal, Russia) // *Water*. 2021. V. 13, № 19. P. 2636.

2. Khlystov O.M. et al. A New Oil and Gas Seep in Lake Baikal // *Petroleum Chemistry*. 2022. V. 62, № 5. P. 475–481.

Работа выполнена в рамках гос. задания Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 0279-2021-0005 (№ гос. Регистрации 121032300224-8).

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ХРОМА (VI) ИЗ РАСТВОРОВ

Ким А.В.^(1,2), Печищева Н.В.⁽¹⁾, Ординарцев Д.П.⁽¹⁾, Сушникова А.А.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Институт металлургии УрО РАН

620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

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

Вследствие широкого использования соединений хрома в промышленности в окружающую среду попадает экотоксикант – Cr(VI). Удаление Cr(VI) из сточных вод – актуальная задача. Перспективными методами для этого являются фотокатализ и адсорбция. Диоксид титана – известный фотокатализатор и адсорбент, отличающийся химической стойкостью, экологической безопасностью и доступностью. TiO₂ способствует восстановлению Cr(VI) до менее токсичного Cr(III) под действием освещения, а также эффективно сорбирует Cr(III). Настоящая работа посвящена сравнению способности двух синтезированных нами материалов на основе TiO₂ удалять Cr(VI) из растворов.

Образец R8 получен методом механоактивации диоксида титана (ООО «Компонент-реактив»; 95.6% рутила) в планетарной шаровой мельнице Retsch PM 200 в течение 8 ч. Образец ММ:TiO₂ представляет собой композит диоксида титана со слоистым глинистым минералом – монтмориллонитом (ММ). Для синтеза перемешивали последовательно ММ в дистиллированной воде с хлоридом бензалкония и тетрабутоксититаном, затем фильтровали и промывали.

Методом РФА определен фазовый состав R8: 47.5% рутила с ОКР 53 нм, 50% рутила с ОКР 7 нм, 2.5% анатаза с ОКР 80 нм. РФА образца ММ:TiO₂ показал, что диоксид титана находится в нем в рентгеноаморфном состоянии. По результатам химического анализа в составе композита содержится 9.4% TiO₂.

Сорбцию Cr(VI) из раствора K₂Cr₂O₇ проводили в среде ацетатного буферного раствора с pH от 4.0 до 6.3 без освещения и при облучении жестким УФ (ртутная лампа). Массовое соотношение хрома и сорбента было 3:1000. Концентрацию общего хрома в растворах после сорбции определяли методом ИСП-АЭС, Cr(VI) – спектрофотометрическим методом с 1,5-дифенилкарбазидом.

Степень извлечения Cr_{общ.} сорбентом R8 достигает максимума при pH 5.0 (без УФ – 17.9%; с УФ – 94.9%), Cr(VI) полностью превращается в Cr(III) только в узком интервале pH от 4.0 до 5.0. Для ММ:TiO₂ максимальная степень сорбции Cr_{общ.} без УФ составляет 43.8% при pH 5.0, остальной хром присутствует в форме Cr(VI), при освещении УФ весь хром переходит в форму Cr(III) во всем исследуемом диапазоне pH и сорбируется более чем на 95% при pH 4.5–6.3.

Таким образом, показано, что ММ:TiO₂ лучше удаляет Cr(VI) из растворов, чем R8.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20039).

МЕТОДИКА ПРОБОПОДГОТОВКИ ДЛЯ АНАЛИЗА ПРОИЗВЕДЕНИЙ ЖИВОПИСИ МЕТОДОМ ГХ-МС

Мальшиев А.Н., Данилов Д.А., Хорькова А.Н., Ильичев Д.В.

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

Во избежание деградации полотна написанной картины применяют покрывные лаки, которые готовят на основе различных растительных масел. Каждому маслу характерен свой собственный диапазон соотношений пальмитиновой (С16:0) и стеариновой кислот (С18:0). Опираясь на данные соотношения, можно определить природу используемого масла. Для определения, что за масло было использовано важно правильно подобрать методику пробоподготовки поверхностного слоя картины перед хроматографическим анализом. Помимо этого, желательно сохранить возможность экстрагирования различных веществ предоставляемого на анализ поверхностного слоя картины. Вследствие того, что зачастую у объекта анализа весьма малые размеры, неотъемлемой частью пробоподготовки становится объединение определения продуктов экстракции и жирокислотного состава (ЖК).

Вследствие этого, целью данной работы является изучение возможности использования авторской методики пробоподготовки для определения ЖК состава образцов поверхностного слоя картины.

Методика представляет собой использование смеси хлороформ:метанол (2:1) и дериватизирующего агента ДМФ-ДМА для дальнейшего анализа продуктов экстракции и определении ЖК состава поверхностного слоя картины.

В рамках цели была поставлена задача определить разрушает ли триглицериды ДМФ-ДМА и получаем ли мы реальные соотношения С16:0/С18:0 используя авторскую методику пробоподготовки. Объектом анализа выступало льняное масло. Для сравнения были выбраны следующие методики пробоподготовки (в скобках приведено полученное соотношение С16:0/С18:0): а) использование кислого метанола и ДМФ-ДМА (2,12); б) использование кислого метанола:хлороформа (1:2) и ДМФ-ДМА (1,43); в) проведение пробоподготовки согласно ГОСТ 30418-96 с метилатом натрия (1,3). По авторской методике соотношение составило 1,51.

Анализ проводился на хроматографе Perkin Elmer Clarus 600 с масс-спектрометром Perkin Elmer Clarus 600Т, капиллярная колонка Elite-5MS (30 м, 0,25 мм, 0,25 мкм). Программа хроматографирования: температура инжектора 250 °С, термостат – 50 °С с дальнейшим увеличением температуры до 300 °С со скоростью 10 °С, температура катода – 200 °С, температура интерфейса - 250 °С.

Установлено, что ДМФ-ДМА частично разрушает триглицериды, ЖК состав вследствие этого практически не изменяется. Исходя из полученных данных, применение авторской методики является возможным для анализа образцов поверхностного слоя произведений живописи методом ГХ-МС.

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКАНИЯ
ПРИ ТИОКАРБАМОИЛИРОВАНИИ
ПОЛИ(3-АМИНОПРОПИЛСИЛСЕСКВИОКСАНА)
НА ЕГО СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА**

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

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

⁽²⁾ Уральский НИИ метрологии

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

⁽³⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

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

Соединения металлов платиновой группы – токсичные вещества, которые при контакте с организмом человека вызывают аллергические реакции, а также снижают уровень гемоглобина в крови. Потребность в очистке водных объектов привела к расширению методов извлечения ионов тяжелых металлов, но самым действенным и экономичным методом является сорбция с использованием комплексобразующих сорбентов.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния температуры спекания при тиокарбамоилировании поли(3-аминопропилсилсесквиоксана) на его сорбционные свойства по отношению к золоту (III) и палладию (II). Сорбцию проводили в статическом режиме в интервале pH от 0 до 8 из азотнокислых растворов или аммиачно-ацетатных буферных систем, $C_{Me^{z+}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $m_{сорбента} = 0,0100$ г. Условия модифицирования представлены в таблице, ТКАППСС – тиокарбамоилированный поли(3-аминопропилсилсесквиоксан).

Условия тиокарбамоилирования сорбентов

Сорбент	Модификатор	Температура спекания, °С	Время спекания, мин
ТКАППСС-2,13	NH ₄ SCN	150	120
ТКАППСС-2,56		190	20
		150	120

Примечание – цифры в обозначении сорбентов соответствуют концентрациям тиомочевинных групп, выраженных в ммоль групп на грамм сорбента

Установлено, что палладий (II) и золото (III) сорбируются на ТКАППСС-2,56 совместно в диапазоне pH от 0,5 до 8, в большей степени преобладает сорбция палладия (II), его наибольшее извлечение происходит при pH 1–5 (0,54 ммоль/г), степень извлечения золота (III) постоянна при pH 1–8 (0,37 ммоль/г). При сорбции на ТКАППСС-2,13 преобладает извлечение золота (III) при pH 3–8 (0,35 ммоль/г), извлечение палладия (II) происходит в узком диапазоне pH от 1–3 (0,21 ммоль/г), следовательно, возможно разделение палладия и золота.

ИЗУЧЕНИЕ ДИНАМИКИ ФОРМИРОВАНИЯ И СТРОЕНИЯ ХРОМОФОРОВ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Мухдарова Э.Ш., Черепанов И.С.

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

Реакционная способность аскорбиновой кислоты (АК) в различных экспериментальных условиях продолжает оставаться актуальной проблемой пищевой и фармацевтической химии. Трансформация структуры АК в ходе окислительных и термопревращений реализуется по различным направлениям, что позволяет помимо практического использования известных антиоксидантных свойств АК, реализовать целевое формирование структур с заданными параметрами. Перспективным направлением аналитической химии пищевых красителей является получение и исследование стабилизированных хромофорных систем на основе аскорбиновой кислоты, в связи с чем в настоящей работе изучена динамика формирования и строение окрашенных продуктов модельной системы АК–D-глюкоза (Г) в водно-этанольной среде в условиях термоокислительного стресса.

Динамика формирования и строение хромофоров изучалась в эквимольных (0.002 моль) системах АК + Г в сопоставлении поведением АК в ходе термоактивации в 40%-ном этаноле (20 мл, 50 °С, 1.5 ч) с последующим выдерживанием растворов (25 °С) до стабилизации спектральных параметров: ИК-Фурье спектры проб регистрировались на CaF₂-подложках (тонкие пленки после быстрого удаления растворителя), электронные спектры растворов – в кварцевых кюветах.

Анализ ИК-спектральных профилей в области $\nu_{C=O/C=C}$ показывает формирование на первом этапе в системе АК–Г полукеталей замещенных L-гулоно-γ-лактонов (λ_{\max} 280, 350 нм; ν_{\max} 1760, 1690 см⁻¹), являющихся продуктами совместной термодеструкции компонентов; АК в данных условиях медленно трансформируется в дегидроаскорбиновую кислоту (ДАК). Последующее выдерживание растворов (~ 30 суток) формирует в двойной системе протяженные хромофоры (λ_{\max} 245, 305, 420 нм; ν_{\max} 1703, 1685, 1654, 1650 см⁻¹), включающие по данным анализа вторых производных ИК-Фурье спектров C=C, C=O, C(=O)-O, O=C-C(OH)=C-фрагменты. Образование последних протекает в результате рециклизации и дегидратации промежуточных γ-лактонов; хромофоры в растворах АК (λ_{\max} 290, 390 нм; ν_{\max} 1720, 1683, 1645, 1620 см⁻¹) – менее протяженные, что подтверждается расчетом индексов окрашивания, и являются, вероятно, продуктами медленного окислительного распада ДАК. Изученные хромофорные системы могут рассматриваться как альтернатива высокотемпературным пищевым карамельным колерам, в связи с чем на следующем этапе проводилась сопоставительная с коммерческими продуктами (промышленными карамелями E150, коньяками пятилетней выдержки) ИК-структурно-групповая и цветометрическая оценка в международной XYZ-системе. На данном этапе работы выполняется оценка токсичности продуктов исследованной модельной системы.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ГЕЛЕВОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ НА ЕГО СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ СВИНЦА (II)

Никитина М.М., Лакиза Н.В., Терзиян Т.В.

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

На сегодняшний день актуальной задачей является разработка эффективных и удобных в эксплуатации сорбционных материалов. Данным требованиям в наибольшей степени соответствуют синтезированные в гелевой фазе сорбенты, которые, благодаря своей структуре и способности к набуханию, обеспечивают доступ ионов металлов к активным центрам.

Одним из перспективных и доступных материалов, используемых для изготовления таких гелевых систем, является альгинат натрия – биополимер, извлекаемый из бурых водорослей, состоящий из блоков 1-4 связанных α -L-гулуруновой и β -D-маннуруновой кислот. Именно благодаря наличию в своей структуре карбоксильных групп, альгинат обладает способностью связываться в гелевые матрицы ионами двухвалентных металлов. Улучшение механических свойств таких гелей возможно благодаря введению в них дополнительной сетки синтетического полимера.

Целью данной работы является изучение влияния состава и условий синтеза гелевых материалов на основе альгината на их сорбционные свойства по отношению к ионам свинца (II).

Методом радикальной полимеризации были синтезированы 15 составов гелей с различным мольным соотношением альгината натрия и акриламида, формирующих структуру взаимопроникающих сеток. Сшивку полиакриламида осуществляли метиленадиакриламидом, инициатором служил пероксодисульфат аммония. Для сшивания альгината натрия использовали раствор соли кальция. Синтез каждого состава проводили несколько раз с применением лиофильной сушки на различных этапах.

Для всех синтезированных образцов была изучена их сорбционная способность по отношению к ионам свинца (II). Сорбция проводилась в статических условиях из индивидуальных азотнокислых растворов при значении $\text{pH} = 5,0$. Извлечение ионов Pb^{2+} наблюдается для всех образцов. Наибольшее значение сорбируемости составляет 0,42 ммоль/г и соответствует образцу с наибольшим содержанием альгината при минимальном содержании полиакриламида.

Степени набухания объектов исследования были измерены весовым методом. Для образцов, синтезированных с применением лиофильной сушки, характерно уменьшение степеней набухания и показателей сорбируемости ионов свинца (II) по сравнению с образцами без лиофильной сушки.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ АРГИНИНА СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННОГО ХИТОЗАНА В МЕДНОЙ ФОРМЕ*Нурмухаметова К.Р., Лебедева Е.Л., Петрова Ю.С.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Содержание аминокислот в биологических жидкостях человека и тканях организма человека в ряде случаев может являться важным диагностическим показателем. По этой причине разработка простых, доступных и экспрессных методик их определения является важной задачей аналитической химии. Учитывая то обстоятельство, что аминокислоты часто совместно присутствуют в лекарственных препаратах, продуктах питания, тканях человека и животных, их биологических жидкостях, наибольшее значение при их определении в объектах сложного состава приобретают методы анализа, позволяющие не только определять, но и разделять рассматриваемые аналиты.

Целью данной работы является исследование сорбции и десорбции аргинина материалом на основе сшитого глутаровым альдегидом N-2-сульфоэтилхитозана со степенью модифицирования 1.0 (СЭХ 1.0) в статических и динамических условиях с последующим определением аминокислоты методом капиллярного зонного электрофореза.

Сорбцию аргинина в статических условиях исследовали методом ограниченного объема с использованием СЭХ 1.0 в медной форме. Масса сорбента составляла 0,0200 г, объем раствора – 10,0 см³, исходная концентрация аминокислоты – 5·10⁻⁵ моль/дм³. Эксперимент проводили в интервале рН 4,0–9,0, создаваемом аммиачно-ацетатным буферным раствором. Концентрацию аминокислоты в растворах до и после сорбции определяли с использованием системы капиллярного электрофореза «Капель-105М» (ГК «Люмэкс»). В качестве фонового электролита использовали тетраборатный буферный раствор. Установлено, что степень извлечения аргинина СЭХ 1.0 в медной форме возрастает с увеличением рН и достигает максимального значения, равного 85 % при рН 9,0. При данном значении рН изучена кинетика сорбции аргинина СЭХ 1.0. Установлено, что равновесие сорбции в условиях эксперимента устанавливается в течение 2 часов контакта фаз. Извлечение аминокислоты является количественным.

Десорбцию аргинина исследовали с использованием растворов HCl различной концентрации (10⁻⁴, 10⁻³ и 10⁻² моль/дм³) объемом 10,0 см³, в течение суток контакта фаз. Исследования показали, что при концентрации 10⁻² моль/дм³ разрушается комплекс меди(II) с функциональными группами сорбента, что обеспечивает количественную десорбцию аргинина.

По результатам исследования сорбции аргинина в динамических условиях при рН 9,0 СЭХ 1.0 в медной форме установлено, что исследуемая аминокислота извлекается сорбентом количественно. Таким образом, СЭХ 1.0 может быть рекомендован для разработки методики сорбционно-электрофоретического определения аргинина.

**ОЦЕНКА СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ НОВЫХ
ДИТИООКСАМИДИРОВАННЫХ ПОЛИСИЛСЕСКВИОКСАНОВ
ПО ОТНОШЕНИЮ К СЕРЕБРУ (I)**

Родионов К.А.⁽¹⁾, Холмогорова А.С.⁽¹⁾, Неудачина Л.К.⁽¹⁾, Осипова В.А.⁽²⁾

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

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

Дитиооксамид представляет собой вещество, обладающее выраженными комплексообразующими свойствами за счет наличия в его молекуле электронодонорных атомов серы и азота. Особенно высоким сродством к данному реагенту обладают ионы благородных металлов. Это свойство позволяет избирательно извлекать их из раствора при помощи сорбентов, поверхность которых модифицирована дитиооксамидными группами.

В институте органического синтеза УрО РАН путем непосредственного спекания поли(3-аминопропилсилсесквиоксана) с дитиооксамидом получены сорбционные материалы, имеющие концентрацию функциональных дитиооксамидных групп 0,92 и 1,34 ммоль/г.

Целью настоящей работы являлась оценка сорбционных свойств новых синтезированных дитиооксамидированных полисилсесквиоксанов по отношению к серебру (I) в присутствии посторонних ионов.

При проведении сорбции в статическом режиме установлено, что наиболее селективное извлечение серебра (I) наблюдается при значении pH=1–2, однако при этом степень извлечения сравнительно не высока ($R < 70\%$). Наиболее полное извлечение благородного металла наблюдается в районе pH=6 ($R_{\max} = 99,80\%$), но при этом происходит сорбция некоторых других ионов металлов, в значительном количестве извлекаются ионы меди (II).

При проведении сорбционного эксперимента в динамическом режиме выяснилось, что оба сорбента характеризуются схожими значениями обменной емкости до проскока при скоростях до 6 см³/мин. Наибольшее мешающее влияние на сорбцию серебра (I) оказывают ионы меди (II). Полная динамическая обменная емкость по серебру (I) составила 1,15 и 1,95 ммоль/г, по ионам меди (II) – 0,12 и 0,18 ммоль/г для первого и второго сорбентов соответственно. Сорбция остальных металлов не превышает 0,01 ммоль/г. Прослеживается закономерность уменьшения значения коэффициентов селективности $\beta_{Ag/Cu}$ с ростом степени модифицирования сорбента.

Проведенные исследования показали, что новые дитиооксамидированные полисилсесквиоксаны характеризуются сравнительно низкими значениями емкости до проскока и меньшими коэффициентами $\beta_{Ag/Cu}$, однако новый метод синтеза позволил получить материалы, отличающиеся более высокой степенью функционализации, благодаря чему они обладают большей сорбционной емкостью.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ КАДМИЯ (II) СОРБЦИОННО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Стрельцова Х.И., Лакиза Н.В.

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

В современной аналитической химии существует несколько способов определения содержания ионов кадмия в растворах. Но большинство из них требуют условий, которые возможно создать только в лаборатории. При этом попадание в окружающую среду такого токсичного металла, как кадмий, представляет опасность для нормального функционирования экосистем. В связи с этим требуется разработка методик, позволяющих оценить содержание ионов кадмия в водных растворах в полевых условиях.

Водные растворы кадмия, в отличие от растворов меди, никеля и кобальта, бесцветны, поэтому для того, чтобы экспрессное визуальное определение ионов кадмия стало возможным, их необходимо перевести в окрашенную форму. Например, в смешанно-лигандный комплекс с органическим реагентом, присутствующим в сорбционном растворе, и функциональными группами ионита. Таким образом, целью работы являлась оценка возможности разработки тест-метода для определения ионов кадмия (II).

Объектом исследования являлся буферный катионит КБ-4 с карбоксильными функциональными группами, характеризующийся слабой собственной окраской. Органическим реагентом выступал растворимый в воде 4-(2-пиридилазо)резорцин (ПАР), который имеет максимум собственного поглощения при длине волны 414 нм, а его комплексы с ионами металлов – при 495 нм. В статических условиях было изучено влияние кислотности среды на степень извлечения ионов кадмия (II) и ПАР при их совместном и индивидуальном присутствии в аммиачных буферных растворах. Концентрацию растворов до и после сорбции определяли спектрофотометрически методом градуировочного графика.

Полученные зависимости степени сорбции от кислотности среды показывают, что введение ПАР в сорбционный раствор незначительно влияет на извлечение ионов кадмия (II) катионитом КБ-4. В обоих случаях наиболее полно сорбция протекает в интервале рН от 8,0 до 9,5. Существенным отличием в данном случае является то, что при введении ПАР в сорбционный раствор катионит приобретает окраску. Эта особенность в будущем может быть использована для разработки тест-метода определения ионов кадмия (II). Однако следует отметить, что исследуемый органический реагент также способен извлекаться катионитом, наибольшая сорбируемость наблюдается при значении рН=7,5. В дальнейшем это также будет использовано для оценки возможности разработки тест-метода определения ионов кадмия (II).

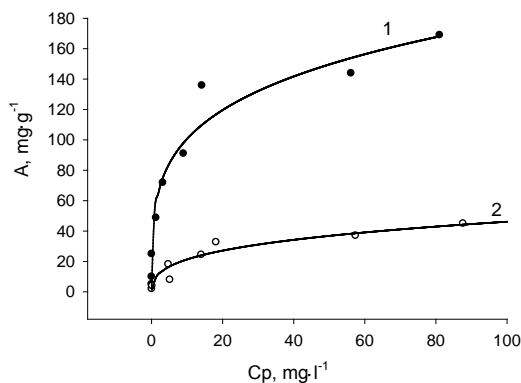
ПРИМЕНЕНИЕ ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПИТЬЕВЫХ И СТОЧНЫХ ВОД ОТ ФЕНОЛА

Усольцев Я.А., Щербань М.Г.

Пермский государственный национальный исследовательский университет
614068, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15

В современном мире чрезвычайно актуальна проблема загрязнения сточных и питьевых вод различными экотоксикантами, в частности, фенолом и его производными. Фенолы относятся к чрезвычайно опасным веществам, которые могут вызывать раздражение кожи, паралич дыхательного центра, нарушение деятельности нервной и сердечно-сосудистой системы, а также являться причиной возникновения онкологических заболеваний. ПДК фенола для воды составляет $0,001 \text{ мг/дм}^3$ по органолептическому показателю. Адсорбционный способ является одним из наиболее эффективных способов очистки сточных вод от фенола. В качестве сорбентов используют природные и искусственные вещества. В данной работе проведено сравнение сорбционной способности активированного угля и челябинской монтмориллонитовой глины по отношению к фенолу.

Адсорбцию изучали в статических условиях, фенол определяли спектрофотометрически с 4-аминоантипирином. Изотермы адсорбции фенола на активированном угле и челябинском монтмориллоните приведены на рисунке.



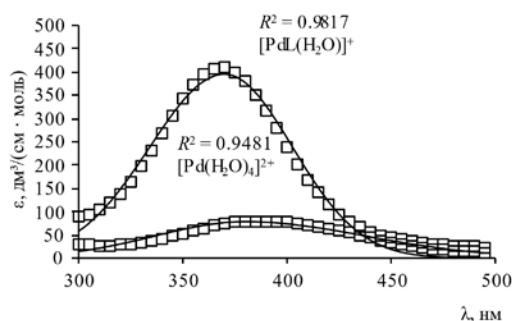
Изотермы адсорбции фенола на активированном угле (1)
и челябинском монтмориллоните (2)

Представленные результаты демонстрируют, что активированный уголь является более эффективным сорбентом по отношению к фенолу, чем челябинский монтмориллонит. Процесс адсорбции подчиняется уравнению Лэнгмюра для случая активированного угля и уравнению Фрейндлиха для монтмориллонита. Показатели монтмориллонитовой глины могут быть улучшены за счет ее химического модифицирования, например, щелочной активации.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПАЛЛАДИЯ (II)
С N-(2-ГИДРОКСИЭТИЛ)ИМИНОДИПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТОЙ
В ВОДНОМ РАСТВОРЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ***Филимонова О.В., Жарков Г.П., Петрова Ю.С., Неудачина Л.К.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Известно, что комплексные соединения палладия (II) проявляют биологическую активность. Для выявления механизма такой активности палладийсодержащих соединений необходимо предварительное исследование процесса комплексообразования палладия (II) в растворах β -аминокислот, а также с производными этих аминокислот. Данных об изучении процессов образования комплексов этого катиона с производными аминокислот в литературе не приводится. Настоящая работа посвящена изучению процессов образования комплексов палладия (II) с N-(2-гидроксиэтил)иминодипропионовой кислотой (2-ГЭИДП).

Методом спектрофотометрии были изучены системы, содержащие ионы Pd^{2+} с фиксированной концентрацией и реагент 2-ГЭИДП, концентрация которого варьировалась от 1 ммоль/дм³ до 10 ммоль/дм³, при $\text{pH} \approx 1$ и $\text{pH} \approx 2$. Используя метод Уоллеса и Каца, рассчитано число поглощающих частиц. При $\text{pH} \approx 1$ в системе определяются две поглощающие частицы, при $\text{pH} \approx 2$ – три. Для дальнейшего исследования была выбрана система с $\text{pH} \approx 1$. Далее были определены молярные коэффициенты поглощения частиц, построены спектры собственного поглощения частиц $\epsilon - f(\lambda)$ (см. рисунок) и рассчитаны логарифм общей концентрационной константы образования комплекса состава 1:1 – $\lg \beta_1 = 17.95 \pm 0.18$.



Спектры собственного поглощения частиц в системе H-Pd-L

Таким образом, на основании данных спектрофотометрического титрования изучен процесс комплексообразования акваиона палладия (II) с реагентом 2-ГЭИДП. Установлено, что в условиях эксперимента в системе H-Pd-L при $\text{pH} \approx 1$ образуется монокомплекс.

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

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ХИТОЗАНА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ Cu(II) и Fe(III)

Христолюбова Е.Г., Дидик М.В.

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

В результате деятельности человека в биосферу поступает огромное количество различных загрязнителей, в том числе тяжелых металлов (ТМ), которые через водные ресурсы попадают в живые организмы и оказывают на них токсичное действие.

Среди многочисленных систем и методов очистки водных сред большими преимуществами обладают сорбционные технологии, причем, в последние десятилетия наблюдается все большая тенденция к применению природных сорбентов. Среди них получил широкое распространение хитозан – биополимер глюкозамина. Наличие многочисленных функциональных групп, гетероатомов азота и кислорода дают основания предполагать высокую сорбционную способность хитозана по отношению к ионам ТМ.

В данной работе были изучены сорбционные свойства хитозана по отношению к ионам Cu(II) и Fe(III) в статических условиях из 1мМ растворов методом ограниченного объема при постоянной ионной силе $I = 0.1$ моль/л (KNO_3) и концентрации хитозана 1 г/л. После удаления сорбента остаточную концентрацию ионов металлов в растворе определяли спектрофотометрическим методом по реакциям образования окрашенных комплексов с диэтилдитиокарбаматом натрия (Cu^{2+}) и сульфосалициловой кислотой (Fe^{3+}).

Показано, что поглощение ионов Cu(II) сорбентом наиболее эффективно в нейтральной среде и составляет почти 100%, в то время как для ионов Fe(III) оптимальным является диапазон $\text{pH} = 3-4$, при этом достигается степень поглощения 70%. При установлении верхней границы pH исключали возможность образования осадка гидроксида металла. Для обоих изученных ионов характерна быстрая сорбция – менее чем за 10 мин контакта сорбента с раствором устанавливается равновесие.

Изотермы сорбции ионов Cu(II) и Fe(III) хитозаном относятся к I-типу и хорошо описываются уравнением Лэнгмюра. Максимальная емкость хитозана Γ_∞ по отношению к ионам Cu(II) в равновесных условиях составила 2,9 ммоль/г (185,6 мг/г), для Fe(III) – 1,3 ммоль/г или 72,8 мг/г. Предполагается, что сорбция ионов изученных металлов на хитозане происходит по ионообменному и комплексообразующему механизмам, о чем свидетельствуют изменение равновесного значения pH растворов, изменение окраски хитозана во время сорбции. ИК-спектры хитозана с сорбированными ионами металлов доказывают вовлечение NH_2 - и ближайших C-OH и C=O -групп в полимерных цепях хитозана в процесс связывания ионов металлов.

СОРБЦИОННО-ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Чвилёв А.С., Лебедева Е.Л., Петрова Ю.С.

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

Органические кислоты являются важными вкусовыми компонентами в продуктах питания и, кроме того, могут выступать в качестве индикаторов их качества или, наоборот, порчи при хранении.

Целью настоящей работы является установление оптимальных условий сорбционно-электрофоретического определения тартрат-, цитрат- и оксалат-ионов в водном растворе.

Определение кислот в виде их анионов проводили методом капиллярного зонного электрофореза. Электрофореграммы (ЭФГ) записывали с использованием системы капиллярного электрофореза «Капель-105М» (ГК «Льюэкс») с немодифицированным кварцевым капилляром. В качестве фонового электролита использовали хроматный буферный раствор, содержащий 0,01 моль/дм³ хромат-иона, 0,03 моль/дм³ диэтаноламина и 0,002 моль/дм³ гидроксида цетилтриметиламмония. Показана возможность одновременного определения всех трех органических кислот из одного раствора.

Установлено, что градуировочные графики линейны в диапазоне от 1 до 100 мкмоль/дм³. Пределы обнаружения кислот составляют около 1 мкмоль/дм³, пределы определения – около 3 мкмоль/дм³.

Исследована стабильность параметров пиков кислот на ЭФГ. Для этого записывали ЭФГ растворов кислот с концентрацией 100 мкмоль/дм³ сразу после приготовления, а также через различные промежутки времени. Установлено, что времена миграции, высоты и площади пиков, соответствующих тартрат-, цитрат- и оксалат-ионам, остаются стабильными в течение как минимум суток.

Изучена зависимость сорбции винной, лимонной и щавелевой кислот материалом на основе сшитого глутаровым альдегидом сульфозтилированного хитозана со степенью модифицирования 0.5 (СЭХ 0.5) из аммиачного буферного раствора в диапазоне рН 6,0–10,0. Масса СЭХ 0.5 составляла 0,0500 г, объем раствора – 10,0 см³, время контакта фаз – 1, 3, 5 и 24 ч. Установлено, что в интервале рН от 6,0 до 10,0 с течением времени сорбция и степень извлечения кислот увеличиваются.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства "Приоритет-2030".

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ И СОСТАВА СРЕДЫ НА СОРБЦИЮ ИОНОВ СЕРЕБРА (I) *o*-СУЛЬФОАМИНОПОЛИСТИРОЛАМИ*Чусовитина М.А.⁽¹⁾, Рудометова Е.И.⁽¹⁾, Юрченко Д.К.⁽¹⁾,**Петрова Ю.С.⁽¹⁾, Пестов А.В.^(1,2), Неудачина Л.К.⁽¹⁾*⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

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

На извлечение серебра (I) оказывает значительное влияние состав среды, так как он определяет форму ионов в растворе. Введение в состав растворов реагентов класса комплексонов в ряде случаев позволяет значительно повлиять на степень извлечения и селективность сорбции.

Целью данной работы является исследование влияния кислотности и состава среды на селективность сорбции ионов серебра (I), меди (II), никеля (II), кобальта (II), кадмия (II), цинка (II), кальция (II), магния (II) сорбентами на основе *o*-сульфоаминополистирола со степенями модифицирования 0.35 и 0.87 (САП 0.35 и САП 0.87 соответственно).

Сорбционные эксперименты проводились методом ограниченного объема в статических условиях, концентрация ионов металлов – $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, объем раствора – 50.0 см³, масса сорбента – 0.0200 г. Концентрации ионов металлов в растворах до и после сорбции определяли методом ААС.

Установлено, что из аммиачно-ацетатных буферных растворов оба исследуемых сорбента селективно извлекают ионы серебра (I) в широком диапазоне рН от 3.0 до 7.5. Наибольшее мешающее влияние оказывают ионы меди (II) для обоих случаев. САП 0.87 извлекает рассматриваемые ионы металлов в несколько большей степени по сравнению с САП 0.35. Так, степень извлечения меди и серебра САП 0.35 при рН 7.0 составляет 16 и 72 %, САП 0.87 – 26 и 85 %. Коэффициенты селективности сорбции серебра (I) по отношению к меди (II) изменяются не монотонно в исследуемом диапазоне рН и лежат интервале 10–40. Сорбция остальных ионов металлов САП является незначительной. Из аммиачных буферных растворов САП извлекают серебро (I) в большей степени по сравнению с аммиачно-ацетатным буферным раствором (вплоть до 95 % при рН 8.0), но в менее широком диапазоне рН от 6.0 до 8.0. В присутствии комплексо-на N-[трис-(гидроксиетил)метил]-таурата серебро (I) САП 0.35 также извлекается в наибольшей степени, однако сорбция сопутствующих ионов металлов значительно возрастает.

Исследована динамика сорбции серебра(I) и меди (II) САП в присутствии N-[трис-(гидроксиетил)метил]-таурата. Установлено, что в условиях эксперимента исследуемые ионы извлекаются совместно и количественно.

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

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ЭКСТРАКЦИЯ В СИСТЕМАХ
НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ НОНИЛФЕНОЛОВ
И ХЛОРИДА АЛКИЛБЕНЗИЛДИМЕТИЛАММОНИЯ**

Шильковская Д. О.^(1,2)

⁽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

Одним из перспективных и интенсивно развивающихся направлений использования методов разделения и концентрирования является экстракция поверхностно-активными веществами. Особый интерес представляют ионные ПАВ, функциональные группы которых способны к комплексообразованию с ионами металлов, что позволяет повысить эффективность и селективность извлечения. Однако расслаивание в системах с ионными ПАВ возможно только при использовании значительных концентраций высаливателей. Решением этой проблемы может быть использование смесей ионных ПАВ с неионными, но фазовое поведение и экстракционная способность подобных систем практически не исследована.

В работе визуально-политермическим методом исследованы фазовые равновесия в системе неолол АФ 9-10 ($C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{10}H$, оксиэтилированный нонилфенол) – хлорид алкилбензилдиметиламмония (катамин АБ, $[C_nH_{2n+1}N(CH_3)_2CH_2C_6H_5]Cl$, $n = 10-18$) – вода. Область расслаивания в системе существует при температуре выше $68\text{ }^\circ\text{C}$, отвечающей нижней критической температуре растворимости в двойной системе неолол АФ 9-10 – вода. Так как повышение температуры незначительно сказывается на размере области расслаивания, для оценки экстракционных возможностей смесей катамина АБ и неолола АФ 9-10 при их различном соотношении использовали добавку высаливателя – сульфата аммония.

Катамин АБ, являясь катионным ПАВ, способен концентрировать ионы металлов в виде анионных комплексов, поэтому изучена экстракция ионов олова (II), алюминия (III) и цинка (II) из щелочных сред. Установлено, что увеличение содержания катамина АБ в смеси ПАВ не существенно сказывается на извлечении изученных ионов металлов.

Исследование влияния катамина АБ на распределение органических комплексообразующих реагентов, показало, что введение катамина АБ в количестве эквивомолярном содержанию реагента в большинстве случаев увеличивает его извлечение, а введение избытка катамина АБ сказывается негативно, что вероятно связано с увеличением гидрофильности образующегося экстракта из-за формирования смешанных мицелл.

Таким образом, использование для экстракции смесей неолола АФ 9-10 и катамина АБ в определенных концентрациях может оказывать влияние на чувствительность при разработке экстракционно-спектрофотометрических реакций.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЕНТОВ КАК МАТЕРИАЛОВ МЕМБРАН СЕРЕБРОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Азаренкова А.И., Штин С.А.

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

В современном мире особое внимание уделяется разработке чувствительных методов анализа для количественного определения тяжелых металлов в различных объектах окружающей среды. Поэтому нужны точные и экспрессные методы определения серебра. В настоящее время для потенциометрического определения различных ионов металлов в растворах широкое распространение получили угольно-пастовые электроды (УПЭ). Для улучшения характеристик в угольную пасту вводят различные модифицирующие компоненты.

На основе поли(N-тиокарбамоил-3-аминопропилсилесквioxсана) и поли(N-тиокарбамоил-(2-аминоэтил)-3-аминопропилсилесквioxсана) были изготовлены угольно-пастовые электроды с использованием в качестве связующего вазелинового масла (содержание связующего компонента 30 масс. %) с различным содержанием модификатора (содержание модифицирующего компонента 10, 20, 30 масс. %).

Для электродов изучены их электрохимические характеристики: область линейности, крутизна электродной функции, зависимость потенциала от pH раствора, потенциометрические коэффициенты селективности. Область линейности электродных функций изученных электродов составляет $10^{-5} - 10^{-2}$ моль/дм³. Рабочая область pH не установлена, что свидетельствует о необходимости строго поддерживать значение pH растворов при работе с УПЭ.

Определение коэффициента селективности является важной задачей при изучении потенциометрических сенсоров. С помощью данной величины можно определить, насколько электрод селективен по отношению к основному потенциалопределяющему иону в присутствии посторонних ионов.

Методом смешанных растворов с постоянной концентрацией мешающего иона определены коэффициенты селективности исследуемых электродов по отношению к некоторым ионам. Данные электроды достаточно селективны по отношению к серебру в присутствии ионов (K^+ , NH_4^+ , Pb^{2+}), а в присутствии ионов (Cu^{2+}) селективность электродов снижается.

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕЧАТНОГО ЭЛЕКТРОДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО МЕДЬ(II)-ЦЕОЛИТ-ИМИДАЗОЛЬНЫМИ КАРКАСАМИ, ПО ОТНОШЕНИЮ К КРЕАТИНИНУ*Бахтина О.В., Степанова М.И., Охохонин А.В., Матерн А.И., Козицина А.Н.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В настоящее время распространены ферментативные и спектрофотометрические методы определения креатинина, но методы достаточно дороги, требуют сложного оборудования и ферментов. В целях создания доступных сенсорных систем для определения креатинина в режиме «у-постели-больного» перспективно использовать вольтамперометрический метод анализа с использованием электрохимических катализаторов, выступающих в качестве чувствительного элемента бесферментного сенсора. Такими синтетическими аналогами являются медь (II)-цеолит-имидазольные каркасы (CuZIF). Для решения поставленных задач чаще используются планарные электроды с трафаретной печатью (screen-printed электроды) в связи их низкой себестоимостью, возможностью одноразового использования, малым объемом пробы.

Таким образом, целью данной работы являлось исследование электрокаталитических свойств рецепторного слоя, сформированного на планарном электроде с использованием CuZIF, состоящих из иона меди (II) и различных производных имидазола, по отношению к креатинину, мочеvine, глюкозе.

Вольтамперометрические исследования проводили с использованием потенциостата/гальваностата Metrohm Autolab PGSTAT204 в фосфатно-солевом буферном растворе с pH 7,4. В качестве рабочего электрода использовали печатный планарный электрод 3-в-1, в качестве модификаторов рабочего электрода использовали CuZIF, синтезированные на основе 2-метилимидазола, 2-имидазолкарбоксальдегида, 2-меркаптоимидазола методом с использованием глубокого эвтектического растворителя, предварительно на электроде электрохимически восстанавливали золото.

В результате исследований были зафиксированы сигналы, характерные для соединений меди (II) и аналитические сигналы с использованием CuZIF с 2-метилимидазол от креатинина, мочеvine, глюкозы в виде прироста тока пика окисления. Чувствительность по отношению к креатинину составила 51 ± 1 мкА/мМ, предел обнаружения 0,039 мМ, по отношению к мочеvine $1,4 \pm 0,5$ мкА/мМ, предел обнаружения 1,007 мМ, по отношению к глюкозе $1,96 \pm 0,03$ мкА/мМ, предел обнаружения 0,05 мМ.

Таким образом, сформированный рецепторный слой, в перспективе может быть использован в составе бесферментного сенсора для определения креатинина в присутствии мочеvine и глюкозы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 20-73-10077).

АДСОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ВАНАДИЯ ИЗ КИСЛЫХ РАСТВОРОВ НА МОНТМОРИЛЛОНИТЕ

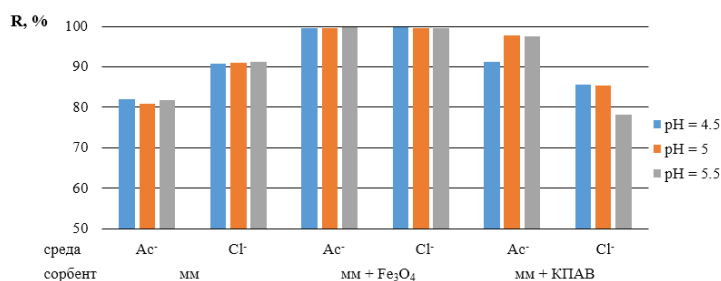
Бунина А.И.⁽¹⁾, Зайцева П.В.⁽²⁾, Ординарцев Д.П.⁽²⁾,
Печищева Н.В.⁽²⁾, Васильева Н.Л.⁽¹⁾

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

⁽²⁾ Институт металлургии УрО РАН
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101

Ванадий используют в черной металлургии, как легирующий элемент для выплавки специальных сортов сталей. Чтобы корректно регулировать содержание ванадия в сталях, необходимо иметь методику измерений его содержания с определенным уровнем точности. В данной работе показана возможность адсорбционного извлечения ванадия для снижения влияния матричных компонентов пробы на результаты его спектроскопического определения.

Целью работы является изучение извлечения ванадия из кислых растворов (ацетатных и хлоридных). В качестве адсорбентов использовали монтмориллонит (ММ), монтмориллонит, модифицированный частицами магнетита (ММ+Fe₃O₄) и монтмориллонит, модифицированный катионным поверхностно-активным веществом (ММ+КПАВ). К 15 мл раствора ванадия (приготовленного из V₂O₅) с концентрацией 5 мг/дм³ добавляли 0.1 г сорбента, перемешивали в течении 1 часа и отфильтровывали через фильтр «зеленая лента». Концентрацию ионов ванадия в фильтрате определяли с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Optima 2100DV (Perkin Elmer) при длине волны λ 309.311 нм.



Степень сорбции ванадия в зависимости от pH раствора в ацетатных и хлоридных растворах для трех исследуемых сорбентов

Полученные результаты показывают, что наиболее полное извлечение ванадия достигается при использовании сорбента ММ+Fe₃O₄, при этом что сорбция наиболее полно проходит при слабокислой среде (при pH в диапазоне 4.5 – 5.5, см. рисунок).

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН (№122013100200–2).

**ФОТОРАЗЛОЖЕНИЕ АЛИЗАРИНОВОГО ЖЕЛТОГО
В ПРИСУТСТВИИ КОМПОЗИТА ГРАФИТ/ДИОКСИД ТИТАНА***Бурдина Л.Г.⁽¹⁾, Печищева Н.В.^(1,2), Скрыльник М.Ю.^(1,2)*⁽¹⁾ Институт металлургии УрО РАН

620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

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

Сточные воды текстильной и лакокрасочной промышленности содержат азосоединения, которые не удаляются традиционными методами очистки (коагуляция, флотация и др). Азокрасители токсичны, оказывают негативное влияние на окружающую среду, создание материалов для их удаления из сточных вод методом фотокатализа – важное направление решения проблемы.

Целью данной работы является исследование фотокаталитических свойств композита графит/диоксид титана для удаления ализаринового желтого (АЖ) из водных растворов. Модификацию свойств компонентов проводили при помощи механоактивации. Механоактивированный анатаз (размол TiO_2 в течение 80 мин в среде изопропанола на скорости 1000 об/мин) добавили к предварительно измельченному спектрально чистому графиту в соотношении 1:1 и подвергли совместной механоактивации (18 мин, 1200 об/мин).

Исследование фотокаталитических свойств композита и его компонентов проводилось при освещении светодиодом с $\lambda_{\text{max}} = 410$ нм (видимый диапазон). Навеску композита 20 мг помещали в 15 см³ раствора АЖ с концентрацией 100 мг/дм³. Смесь перемешивали в течении 15, 30, 60, 120, 180 мин при освещении и без него. По окончании процедуры композит от раствора отделяли центрифугированием, концентрацию АЖ в растворах определяли спектрофотометрически. Также был проведен эксперимент при освещении, но без добавления композита в раствор АЖ. По полученным результатам были построены зависимости концентрации раствора красителя от времени освещения. Концентрация АЖ только при освещении не изменялась, в то время как в присутствии композита она уменьшилась на 70% после 180 мин освещения (рассчитана константа скорости фоторазложения, $k = 0,006 \text{ мин}^{-1}$). Степень сорбции АЖ композитом при перемешивании в темноте в течение 3 ч составила 5%. Скорость фоторазложения АЖ композитом графит/механоактивированный TiO_2 выше, чем у аналогов: $0,0034 \text{ мин}^{-1}$ и $0,0042 \text{ мин}^{-1}$ для TiO_2 и $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ соответственно [1].

Степень разложения АЖ в присутствии графита и механоактивированного анатаза составило 3% и 15% после 180 мин освещения диодом. Таким образом, эффективность полученного композита выше, чем эффективность прекурсоров по отдельности.

1. Ramamoorthy S. et al. // Mater. Today: Proceedings. 2021. V. 47. P. 4641.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН и при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Программы развития УрФУ «Приоритет-2030».

**СЕЛЕКТИВНОЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ПИЩЕВЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ ТАРТРАЗИНА
И ЖЕЛТОГО «СОЛНЕЧНЫЙ ЗАКАТ» В НАПИТКАХ**

Бухаринова М.А.

Уральский государственный экономический университет
620144, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта/Народной Воли, д. 62/45

Тартразин и желтый «солнечный закат» относятся к группе синтетических органических азокрасителей, содержащих функциональную группу $-N=N-$ в структуре. Сфера применения азокрасителей достаточно широка. Однако в основном их используют для окрашивания напитков, кондитерских изделий и т.д. При чрезмерном потреблении они оказывают негативное воздействие на организм человека, приводя к проблемам с дыханием и щитовидной железой, аллергическим реакциям, головным болям и болям в животе, а также являются причиной повышенной возбудимости у детей. Таким образом, содержание синтетических красителей в пищевых продуктах и напитках должно строго контролироваться.

В работе предложен электрохимический сенсор на основе углеродного материала – углеродной вуали. Для улучшения аналитического сигнала и параметров сенсора углеродная вуаль была объемно модифицирована графитовой пудрой. Отмечено возрастание электроактивной площади сенсора, а также скорости переноса электрона. Изучены кинетические зависимости процессов электропревращения тартразина и желтого «солнечный закат» и установлены механизмы этих процессов. Так, окисление тартразина имеет диффузионные ограничения, а процесс электропревращения желтого «солнечного заката» сопровождается адсорбцией красителя.

Для определения тартразина и желтого «солнечный закат» использовали дифференциально-импульсную вольтамперометрию при амплитуде импульса 80 мВ, длительности импульса 120 мс и потенциале накопления 0 В. В таких условиях регистрируются два хорошо разделенных пика тартразина при 0.77 В и желтого «солнечный закат» при 1.07 В. Токи линейно увеличиваются с ростом концентрации красителя в диапазонах 0.02 – 7.5 мкМ для тартразина и 0.005 – 1.0 мкМ для желтого «солнечный закат». Пределы обнаружения для соответствующих красителей составили 8.2 нм и 0.78 нм.

Сенсор был успешно использован в анализе безалкогольных и алкогольных напитков, в состав которых входили как индивидуальные красители, так и их сочетание. Результаты определения красителей в напитках показали хорошую воспроизводимость ($S_r \leq 0.075$), а величина показателя правильности 96 – 104 % подтверждает применимость сенсора в анализе реальных образцов. Кроме того, к достоинствам сенсора стоит отнести простоту, масштабность и низкую стоимость изготовления.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРАМФЕНИКОЛА ПОСРЕДСТВОМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОТПЕЧАТКАМИ НА ОСНОВЕ ПЕНТАФТОРФЕНИЛ-2Н-ИМИДАЗОЛ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА

Ведерникова Е.Д., Зайдуллина Р.А., Свалова Т.С.,

Мосеев Т.Д., Вараксин М.В., Козицина А.Н.

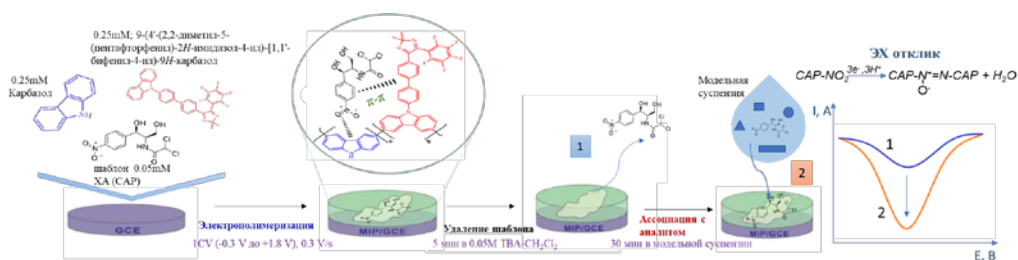
Уральский федеральный университет

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

Хлорамфеникол (ХА) является распространенным антибиотиком, способным накапливаться в объектах окружающей среды и продуктах питания, что делает актуальным разработку портативных сенсорных устройств для определения следовых количеств ХА. Замена традиционно используемых биорецепторов синтетическими аналогами позволит снизить стоимость и увеличить стабильность сенсорных устройств, а групповой и индивидуальной селективности определения возможно достичь посредством применения полимеров с молекулярными отпечатками (ПМО).

Целью данной работы являлось вольтамперометрическое (ВА) определение хлорамфеникола в модельных суспензиях посредством стеклоуглеродного электрода (СУЭ) с электроосажденным ПМО на основе 9-(4'-(2,2-диметил-5-(пентафторфенил)-2Н-имидазол-4-ил)-[1,1'-бифенил-4-ил]-9Н-карбазола в качестве функционального мономера.

Ранее был получен электропроводящий полимерный слой с молекулярными отпечатками ХА на поверхности СУЭ посредством электроосаждения функциональной молекулы в присутствии 9Н-карбазолом в качестве сополимера. В данной работе было исследовано специфическое нековалентное связывание ХА с функциональной молекулой в порах образованного ПМО (см. рисунок).



В результате были получены следующие аналитические характеристики: $I = 0,0037 \cdot C_{\text{ХА}}, \text{мкг/л} + 1,013$, $\text{ПО} = 0,11 \text{ мкг/л}$, линейный диапазон составляет 0–160 мкг/л.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 20-73-10077.

**ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ КОНТАКТА ФАЗ И КОНЦЕНТРАЦИИ
ИОНА-КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯ НА СОРБЦИОННЫЕ
СВОЙСТВА ПИРИДИЛЭТИЛИРОВАННОГО ПОЛИАЛЛИЛАМИНА**

Гибадуллина Ю.У., Лакиза Н.В.

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

В настоящее время все большее внимание уделяется вопросу извлечения ионов тяжелых металлов из таких объектов окружающей среды, как поверхностные и подземные воды. Их нахождение в природе увеличивается с каждым годом, что приводит к ухудшению плодородия и качества выращиваемых растений. Вследствие миграции ионов металлов в биосфере они попадают в организмы людей и животных, что приводит к различным заболеваниям. Это требует мониторинга загрязнения окружающей среды ионами тяжелых металлов, а также их извлечения из ее объектов. И, несмотря на широкий ассортимент сорбционных материалов, непрерывно проводятся работы по созданию новых селективных сорбционных материалов и изучаются их сорбционные свойства.

Цель данной работы – изучение влияния условий сорбции на сорбционные свойства пиридилэтилированного полиаллиламина со степенью функционализации 0,4 (ПЭПАА-0,4) по отношению к ионам меди (II).

Кинетические свойства ПЭПАА-0,4 были изучены при совместном присутствии ионов меди (II), никеля (II), кобальта (II), цинка (II), кадмия (II), свинца (II) из ацетатного буферного раствора при $pH = 7,0$. В результате исследования было выявлено, что равновесное значение степени извлечения ионов меди (II) достигается при времени контакта фаз 72 часа. При этом степень извлечения ионов меди (II) составляет 87 %, а для других металлов составляет не более 10 %. Обработка кинетических кривых при помощи моделей и диффузионной кинетики показала, что наилучшим образом для описания кинетики сорбции ионов меди (II) подходит модель псевдвторого порядка.

Влияние концентрации ионов меди (II) на сорбционные свойства объекта исследования изучалась в индивидуальных растворах при 30 и 40 °С в статических условиях из ацетатного буферного раствора при $pH = 7,0$. Результаты эксперимента показали, что при увеличении температуры сорбируемость увеличивается, что говорит о химической природе сорбции.

**СОРБЦИЯ ИОНОВ СЕРЕБРА (I) ПОЛИВИНИЛИМИДАЗОЛОМ
ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ**

*Головко С.И.⁽¹⁾, Петрова Ю.С.⁽¹⁾, Кузнецова К.Я.⁽¹⁾,
Неудачина Л.К.⁽¹⁾, Пестов А.В.^(1,2)*

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

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

Благородные металлы широко применяются во многих областях промышленности. В настоящее время сорбционный метод разделения и концентрирования благородных металлов является одним из наиболее часто используемых при пробоподготовке объектов, содержащих эти аналиты.

Целью настоящей работы является исследование сорбции ионов серебра (I) из индивидуальных и многокомпонентных растворов, содержащих ионы золота (III) и палладия (II) сорбентом на основе поливинилимидазола, сшитого 1,4-дибромметилбензолом. Сорбент синтезирован и идентифицирован в ИОС УрО РАН под руководством к.х.н. А.В. Пестова.

Сорбционный эксперимент проводили из солянокислых растворов с концентрациями кислоты 1, 2 и 3 моль/дм³. Навески сорбента массой 0.0200 г помещали в конические колбы и добавляли 50.0 см³ раствора, содержащего ионы серебра (I) в различных концентрациях 1·10⁻⁴ моль/дм³ и 5·10⁻⁵ моль/дм³. Далее колбы оставляли на 5 суток при периодическом перемешивании. После этого сорбент отделяли от раствора. Концентрацию ионов металлов в растворах до и после сорбции определяли на атомно-абсорбционном спектрометре Solaar M6. Аналогично исследовали сорбцию серебра (I), в присутствии ионов золота (III) и палладия (II).

По полученным данным были построены зависимости сорбции ионов серебра (I) поливинилимидазолом из индивидуальных растворов от кислотности среды. Показано, что с увеличением концентрации хлороводородной кислоты в растворе сорбция серебра (I) уменьшается. Наибольшая степень извлечения составляет 22.2 % и 40.5 %, при исходной концентрации серебра (I) 1·10⁻⁴ моль/дм³ и 5·10⁻⁵ моль/дм³, соответственно.

Показано, что закономерности влияния кислотности среды на сорбцию серебра (I) из многокомпонентных и индивидуальных растворов аналогичны. Для золота (III) и палладия (II) также наблюдается уменьшение их сорбции при увеличении концентрации HCl. При этом золото (III) и палладий (II) поливинилимидазолом извлекаются в большей степени по сравнению с серебром (I). Стоит отметить, что несмотря на этот факт, сорбция серебра (I) данными ионами металлов практически не подавляется. Степень извлечения серебра (I) из 1 моль/дм³ HCl составляет 25.8 % и 36.9 % при исходной концентрации 1·10⁻⁴ моль/дм³ и 5·10⁻⁵ моль/дм³, соответственно.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ТИОКАРБАМОИЛЭТИЛАМИНОПРОПИЛПОЛИСИЛОКСАНЕ

Гункина Е.И.⁽¹⁾, Голуб А.Я.⁽¹⁾, Неудачина Л.К.⁽¹⁾, Пестов А.В.^(1,2)

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

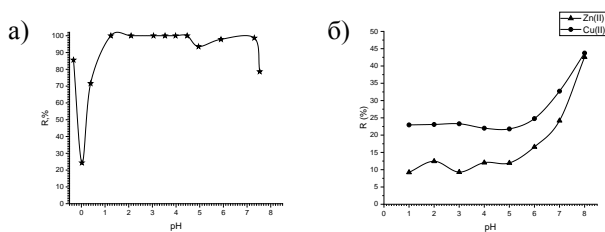
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

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

Разработка методик определения переходных металлов в природных и технологических объектах – важное направление развития аналитической химии, требующее для своей реализации установления оптимальных условий концентрирования микрокомпонентов. В данной работе изучены условия сорбции Pd (II), Cu (II) и Zn (II) тиокарбамоилэтиламинопропилполисилоксаном (ТКЭАППС).

В процессе сорбции наблюдается (рисунок, а) количественное извлечение Pd (II) из индивидуальных растворов в присутствии универсальной буферной смеси в интервале pH 1,2 – 4,5. Кроме того, отмечается рост коэффициента извлечения в сильноокислых средах, однако концентрирование в этих условиях не имеет практического смысла из-за возможного гидролиза полисилоксановой матрицы. Эксперимент демонстрирует (рисунок, б) частичное извлечение Cu (II) и Zn (II) из эквимольных двухкомпонентных, по ионам металлов, растворов; максимальная сорбция обоих аналитов достигается в слабощелочной среде, однако не является количественной. При дальнейшем подщелачивании раствора течение сорбционного процесса осложняется гидролизом ионов переходных металлов, что ограничивает применение ТКЭАППС при высоких pH.



Кислотно-основные зависимости сорбции: а) Pd (II) из индивидуальных растворов; б) Cu (II) и Zn (II) при совместном присутствии ($T=296\text{ K}$; УБС; $C_{Me}=1 \cdot 10^{-4}\text{ моль/дм}^3$)

Таким образом, ТКЭАППС применим для группового извлечения меди и цинка в отсутствие платиноида, но большее сродство ФАГ сорбента к палладию предопределяет высокую эффективность полисилоксана в отношении концентрирования благородного металла.

Предварительные результаты исследования кинетики сорбции Pd (II) показали, что равновесие в системе достигается в течение 2 часов, что косвенно свидетельствует о комплексообразующем механизме сорбционного процесса.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ СОРБЕНТАМИ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Дворянкин Д.Ю., Первова И.Г.

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

Доступные сорбенты из растительных отходов, в частности на основе древесных опилок, представляют практический интерес, поскольку за счет применения различных методов их модификации возможно направленное изменение сорбционных характеристик и состава функциональных групп.

В работе исследована возможность применения сорбционных материалов – модифицированных сосновых древесных опилок фракции 0,75–2,00 мм, для извлечения ионов Ni(II), Zn(II) и Cr(VI). Установлено, что термомодификация (обжиг нативных опилок в муфельной печи при температуре 300 ± 10 °С в течение 35 минут) приводит к увеличению адсорбции только ионов Cr(VI) более чем в 2 раза (см. таблицу) по сравнению с образцом исходных опилок.

Сорбционная емкость модифицированных углеродных сорбентов

Показатели	Нативный образец	Термическая модификация	Химическая модификация 5 N HNO ₃	Термохимическая модификация 5 N HNO ₃
Количество карбоксильных групп, мг·экв/г	2,30	2,66	1,50	3,20
Количество гидроксильных групп, мг·экв/г	0	2,67	5,50	4,80
Сорбционная емкость по ионам Ni(II), мг/г	6,85	4,93	13,00	18,40
Сорбционная емкость по ионам Zn(II), мг/г	9,80	8,12	14,30	16,60
Сорбционная емкость по ионам Cr(VI), мг/г	5,80	12,60	12,60	7,60

Химическая модификация (окисление 5н азотной кислотой в течение 5 часов при температуре 80 °С) способствует преимущественному увеличению количества гидроксильных групп в составе сорбента (см. таблицу) и росту сорбционной емкости по отношению к ионам никеля на 90%, ионам цинка – на 46% и хромат-ионам – в 2 раза. Комплексная термохимическая модификация путем последовательно проведенных обжига в муфельной печи и химической модификации азотной кислотой позволила получить углеродный сорбент, отличающийся самыми высокими показателями извлечения ионов Ni(II), Zn(II): сорбционная емкость по ионам никеля относительно исходного/нативного образца увеличилась в 2,6 раза, ионов цинка – в 1,7 раза.

**СПОСОБ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
2-БУТИЛТИО-6-НИТРО-1,2,4-ТРИАЗОЛО-[5,1-С]-1,2,4-ТРИАЗИН-7-ОНА
ДИГИДРАТА МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ
НА СТЕКЛОУГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ**

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

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

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

В связи с ростом вирусных заболеваний создание новых препаратов противовирусного действия является актуальным. Особое внимание привлекают нитроазолоазины, структурно напоминающие азотистые основания. Благодаря этому они могут оказаться эффективными противовирусными препаратами. Сотрудниками УрФУ и ИОС УрО РАН созданы соединения ряда азолоазинов, главным представителем которого является лекарственный препарат Триазавирин® (ТЗВ).

Производное ТЗВ 2-бутилтио-6-нитро-1,2,4-триазоло-[5,1-с]-1,2,4-триазин-7-она дигидрат – **(1)** является перспективным противовирусным лекарственным средством, так как обладает противовирусной активностью в отношении РНК – вирусов. Поскольку методика определения соединения **(1)** не была описана, то актуальным является ее создание для контроля качества на производстве. Целью данной работы является разработка способа количественного определения вещества **(1)** методом вольтамперометрии на стеклоуглеродном электроде (СУЭ).

Методом вольтамперометрии на СУЭ в буферном растворе Бриттона-Робинсона (ББР) при рН 2 было показано, что электропревращение соединения **(1)** сопровождается необратимым процессом восстановления нитрогруппы. При разработке способа количественного определения соединения **(1)** в качестве фонового электролита использовалась смешанная среда ББР при рН 2+ДМФА (1:1), что обусловлено малой растворимостью соединения **(1)**. Для количественного определения была выбрана первая волна при потенциале (-0.52 В). Сравнение режимов вольтамперометрии позволило подобрать режим регистрации вольтамперограмм – квадратно-волновой (КвВ), со следующими параметрами: скорость развертки 0.06 В/с, амплитуда импульса 60 мВ, частота 40 Гц. Показано, что использование площади под пиком восстановления нитрогруппы предпочтительнее, так как область линейности градуировочного графика в выбранных условиях в смешанном растворе 10 – 100 мг/л соединения **(1)**+ДМФА+ББР при рН 2 составляет: $Q(\text{мкКл}) = (0.0175 \pm 0.0001)C - (0.102 \pm 0.016)$, $R^2 = 0.9863$. Предел обнаружения, рассчитанный по градуировочному графику, составляет 3.0 мг/л, предел определения – 9.1 мг/л.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Государственный контракт № FEUZ-2023-0021 (H687/42Б.325/23).

ИССЛЕДОВАНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В КАЧЕСТВЕ АДСОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ПОЛИХЛОРБИФЕНИЛОВ

Захарова Д.Д.⁽¹⁾, Первова М.Г.⁽²⁾, Саморукова М.А.⁽²⁾,
Дягилева П.Д.⁽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

На настоящий момент очистка сточных вод от органических промышленных отходов является одной из важных проблем. Полихлорированные бифенилы (ПХБ) имеют техногенное происхождение и из-за своей токсичности и канцерогенности относятся к группе стойких органических загрязнителей. Использование ПХБ в качестве диэлектрических жидкостей в трансформаторах и конденсаторах и возможность их переноса на большие расстояния от источников поступления привело к глобальной распространенности и загрязненности ими объектов окружающей среды. В природные и сточные воды ПХБ попадают вместе с атмосферными осадками, техногенными, коммунальными и ливневыми стоками. Для решения проблемы очистки водных объектов от ПХБ может быть использование экологически чистых адсорбентов на основе растительного сырья.

Целью настоящей работы было исследование возможности использования скорлупы семян сибирской кедровой сосны (*Pinus sibirica*) и древесных опилок сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*) в качестве сорбентов для очистки сточных вод от ПХБ.

В качестве объекта исследования использовали смесь ПХБ, состоящую из ди- (4,64%), три- (23,01%), тетра- (21,97%), пента- (39,65%), гекса- (8,96%) и гептахлорбифенилов (0,51%). Готовили по 0.05 л водных растворов смеси ПХБ с концентрациями 10, 50 и 100 мг/л, вносили по 0.2 г исследуемых сорбентов. Выдерживали 24 ч при перемешивании. Фильтрованием проводили разделение водной и твердой фаз. Для исследования остаточного содержания смеси ПХБ в водной фазе использовали жидкостную экстракцию толуолом при соотношении водной и органической фаз 25:1. Газохроматографический анализ толуольных экстрактов показал, что экстракты не содержат ПХБ. Следовательно, ПХБ полностью сорбируются на адсорбентах при любой концентрации ПХБ.

Для подтверждения сорбции ПХБ провели извлечение сорбированных ПХБ из адсорбентов с использованием экстракции в аппарате Сокслета смесью *гексан:ацетон* в соотношении 1:1. Для очистки экстрактов от мешающих компонентов сорбентов применяли колоночную хроматографию. Показано, что процент десорбции ПХБ из скорлупы семян сибирской кедровой сосны составил 15–30%, древесных опилок сосны обыкновенной – 45–57 %.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (рег. № АААА-А19-119012290113-8).

**ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ НА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ
2-ПРОПИЛТИО-6-НИТРО-1,2,4-ТРИАЗОЛО-[5,1-С]-1,2,4-ТРИАЗИН-7-
ОНА ДИГИДРАТА ПОТЕНЦИАЛЬНОГО ПРОТИВОВИРУСНОГО
ПРЕПАРАТА**

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

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

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

Возрастающий удельный вес вирусных инфекционных заболеваний человека продолжает наносить большой ущерб здоровью общества. Для борьбы с вирусами используются лекарственные препараты (ЛП), содержащие нитрогруппу. В некоторых работах показана связь между биологическим действием ЛП и окислительно-восстановительными свойствами данной группы. Наблюдается повышенный интерес к соединениям из ряда азолазинов, поскольку благодаря структурным сходствам с нуклеиновыми основаниями, они могут являться эффективными противовирусными средствами. Так на основе нитросодержащих азолазиновых соединений сотрудниками УрФУ и ИОС УрО РАН был синтезирован ряд веществ, главным представителем которого является Триазавирин® – противовирусный препарат, который эффективно применяется при лечении вирусных заболеваний. Структурным аналогом Триазавирин® является 2-пропилтио-6-нитро-1,2,4-триазоло-[5,1-с]-1,2,4-триазин-7-она, дигидрат (**1**), который показывает биологическое действие в отношении вируса простого герпеса (ВПГ-1), штамма ЕС, полученной на клеточных линиях Vero.

Поэтому изучение возможных механизмов электропревращения (ЭП) соединения **1** является актуальной задачей, решение которой может быть полезным в дальнейшей интерпретации механизма действия. Было установлено, что катодные сигналы на ЦВА **1** обусловлены протеканием необратимого процесса восстановления нитрогруппы. Показано, что наличие растворенного кислорода в растворе оказывает влияние на величину потенциалов и значения тока пика восстановления **1**. В диапазоне рН от 2 до 7 ток восстановления **1** достигает максимума при рН 7 и потенциал сдвигается в более катодную область. При увеличении значения рН величина потенциала стабилизируется, значение тока уменьшатся. Вероятно, в щелочных средах в диапазоне 8–11 рН скорость протонирования реакционного центра соединения **1** является постоянной.

Таким образом, ЭП соединения **1** протекает в 2 необратимые стадии за счет восстановления нитрогруппы. На первый катодный процесс в значительной степени влияет как наличие растворенного кислорода, так и рН среды.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Государственный контракт № FEUZ-2023-0021 (H687/42Б.325/23).

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ
НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ И АЦЕТИЛЕНДИКАРБОНОВОЙ
КИСЛОТЫ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ
ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ
ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА И МОЧЕВИНЫ**

*Ибатуллина А.А., Протопопова В.С., Старцева А.С.,
Хабимова А.И., Охохонин А.В., Матерн А.И., Козицина А.Н.*

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

Экспресс-диагностика таких важных биологических компонентов, как мочевина и перекись водорода, может снизить риск развития тяжелых и хронических заболеваний. Ферментативные биосенсоры, используемые в настоящее время для этой цели, нестабильны, недолговечны и дороги, что делает актуальной разработку быстрых, точных и доступных по цене датчиков. Решением могут быть металлорганические каркасы (МОК) с электрокаталитическими свойствами и высокой селективностью за счет повышенной по сравнению с другими комплексами соединениями пористости и каталитической активности.

Целью данного исследования являлись синтез МОК на основе ацетилендикарбонической кислоты и катионов кобальта и никеля, иммобилизация их на рабочем электроде и изучение их электрохимических и электрокаталитических свойств в отношении мочевины и пероксида водорода. Вольтамперометрические исследования проводили с использованием потенциостата/гальваностата Metrohm Autolab PGSTAT204 в трехэлектродной ячейке в среде фосфатного буфера (рН=7,4) и 10 мл 0,1 М раствора NaOH. Рабочим электродом служил стеклоуглеродный дисковый электрод, в качестве модификаторов электрода был использован синтезированные на основе CoCl_2 и NiCl_2 и ацетилендикарбонической кислоты МОК CoADCA и NiADCA, соответственно. На модифицированных электродах зафиксированы вольтамперометрические сигналы, характерные для соединений Co (II) и Ni (II). Получены аналитические сигналы в виде прироста пиков токов окисления и восстановления CoADCA и NiADCA в присутствии аналитов, не зафиксированные на немодифицированных электродах. Чувствительность определения H_2O_2 составила 7 ± 1 мкА/мМ, предел обнаружения 0,25 мМ; мочевины - $4,0 \pm 0,3$ мкА/ммоль, предел обнаружения 0,23 мМ. Предполагается, что МОК NiADCA и CoADCA выполняют роль электрокатализатора процессов окисления мочевины и пероксида водорода. Таким образом, CoADCA является перспективным материалом для создания бесферментного сенсора для определения пероксида водорода, NiADCA – мочевины в растворе.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства "Приоритет-2030".

СОРБЦИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ПИРИДИЛМЕТИЛИРОВАННЫМ ПОЛИАЛЛИЛАМИНОМ

Истомина Л.В., Лакиза Н.В.

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

В настоящее время определение тяжелых металлов в микроколичествах представляет собой важную аналитическую задачу, поскольку даже такое содержание может негативно воздействовать на окружающую среду и здоровье человека. Для определения металлов в малых количествах необходимо предварительно провести процедуру концентрирования, что наиболее удобно делать, используя процесс сорбции.

Целью настоящей работы является изучение возможности использования пиридилметилированного полиаллиламина со степенью функционализации 0,95 (ПМПАА-0,95) для сорбции ионов тяжелых металлов (Cu (II), Zn (II), Co (II), Cd (II), Pb (II) и Ni (II)) из аммиачно-ацетатного буферного раствора.

Первым этапом работы было изучение влияния кислотности раствора на сорбционный процесс. Исследование показало, что при малых значениях кислотности системы достигается наиболее селективная сорбция ионов Cu (II). Селективность к данному сорту ионов уменьшается с увеличением значения pH системы, что связано с увеличением сорбируемости ионов других металлов и изменением их форм нахождения в растворе при конкретном значении кислотности среды. При повышении значения pH раствора увеличивается сорбируемость ионов Zn (II), Pb (II), Co (II), Cd (II) и Ni (II). Для ионов Cu (II) наблюдается противоположная тенденция – ее сорбируемость уменьшается при увеличении значения pH.

Изучение кинетических особенностей процесса сорбции ионов тяжелых металлов ПМПАА-0,95 проводили в статических условиях при постоянном и при периодическом перемешивании при значении pH = 3,50, соответствующему максимальной селективности извлечения.

Для достижения равновесия в системе «ПМПАА – раствор солей тяжелых металлов» требуется больше 7 суток. Лимитирующей стадией сорбционного процесса при постоянном перемешивании является диффузия через пленку, изменение температуры на 10 °C незначительно увеличивает сорбируемость ионов тяжелых металлов, что обусловлено главным образом увеличением скорости подвода сорбируемого вещества к поверхности сорбента в результате роста скорости диффузии. При периодическом перемешивании сорбция ионов меди (II) описывается моделями псевдвторого порядка и Еловича.

**СОРБЦИЯ СЕРЕБРА (I) СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННЫМ
АМИНОМЕТИЛПОЛИСТИРОЛОМ В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**

*Ишныязева А.Е.⁽¹⁾, Долгих И.Ю.⁽¹⁾, Петрова Ю.С.⁽¹⁾,
Пестов А.В.^(1,2), Неудачина Л.К.⁽¹⁾*

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

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

Серебро благодаря своим уникальным свойствам применяется во многих отраслях промышленности: в качестве материала для изготовления ювелирных изделий, припоев, электроконтактных материалов. Определению данного металла в природных объектах препятствует не только его низкое содержание, но и мешающее влияние посторонних ионов. Решением проблемы является применение методов разделения и концентрирования, например, сорбции. Перспективным сорбентом для извлечения ионов серебра (I) может служить сульфоэтилированный аминометилполистирол со степенью замещения 0,35 (СЭАМПС).

Целью работы являлось изучение сорбционных свойств СЭАМПС по отношению к ионам серебра (I) в динамических условиях.

Проведено несколько сорбционных экспериментов: в водном растворе, в среде аммиачного и аммиачно-ацетатного буферного раствора при pH 5,5. Раствор нитрата серебра (I) с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ пропускали через патрон, содержащий 0,0500 г сорбента, со скоростью 2 см³/мин. Выходящий из патрона раствор собирали порциями по 10,0 см³. Определение содержания ионов металла до и после сорбции осуществляли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре Solaar M6 фирмы Thermo Electron. Десорбцию металла с поверхности СЭАМПС проводили в динамических условиях 50,0 см³ 1,0 моль/дм³ раствора азотной кислоты.

По полученным данным были построены динамические выходные кривые сорбции серебра (I) СЭАМПС. В максимальной степени металл извлекается из водного раствора, при этом на кривой наблюдается участок до проскока. Емкость до проскока составляет 0,123 ммоль/г. На динамической кривой сорбции из аммиачного буферного раствора участок до проскока отсутствует, и серебро извлекается в меньшей степени. Полная динамическая емкость СЭАМПС по отношению к серебру (I) принимает значение 0,052 ммоль/г. В случае аммиачно-ацетатного буферного раствора металл выходит из патрона уже с первой порцией элюата. Десорбция во всех случаях не является количественной.

Также изучено влияние присутствия ионов меди (II) на сорбцию ионов серебра (I) СЭАМПС. Полученные данные свидетельствуют о том, что медь практически не извлекается.

**СИНТЕЗ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Ca}_{1-x}\text{Me}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ (Me – Cu, Pb)
И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ***Каменецакая А.М., Заворохина А.В., Штин С.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Для развития потенциометрического метода анализа необходим поиск новых материалов мембран ионоселективных электродов (ИСЭ). Одними из таких материалов являются сложные оксиды. Ниобаты кальция, допированные различными металлами, являются перспективными материалами для изготовления мембран ИСЭ. Цель работы - синтез твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Me}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ и изучение их пригодности в качестве мембран ИСЭ. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи: изучение литературных источников по теме исследования, получение сложнооксидных образцов, изучение их физико-химических свойств.

Синтез образцов проводили с помощью классического метода твердофазного синтеза, т. к. этот метод является наиболее эффективным и реализуемым в лабораторных условиях. Синтез проводился по следующему уравнению реакции:



В качестве исходных материалов были взяты оксид ниобия (V), оксид свинца (II), оксид меди (II) и карбонат кальция (квалификация не ниже х.ч). По уравнению реакции рассчитывали навески исходных материалов, необходимые для получения 20 г продукта. Перетирали каждую смесь в порядке возрастания содержания допирующего элемента в образце. После перетирания спекали смеси в муфельной печи 8 ч при температуре 600 °С и затем 14 часов при температуре 800 °С. После второго спекания образцы, содержащие Cu, изменили цвет с серого на светло бурый. Образцы, содержащие Pb, после второго спекания изменили цвет с желтого на белый.

Далее в высокотемпературной силитовой печи спекали твердые растворы с медью при 1000 °С 20 часов с промежуточными перетираниями. После первого этапа образцы изменили интенсивность окраски, которая увеличивалась с возрастанием содержания допирующего элемента. Все образцы были перетерты до однородного состояния для дальнейших исследований.

Образцы, содержащие свинец, спекали в силитовой печи, повышая температуру от 1000 до 1200 °С с шагом 100 °С с промежуточными перетираниями. Время отжига составило не менее 6 часов на каждой стадии.

В результате получены образцы состава $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$.

На основе полученных образцов изготовлены ионоселективные электроды для определения в растворе ионов меди и свинца. Определены их основные электрохимические характеристики.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИРАДИКАЛЬНОЙ ЕМКОСТИ
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ
С ПРИМЕНЕНИЕМ СТАБИЛЬНОГО РАДИКАЛА ДФПГ**

Кириллова В.И., Герасимова Е.Л., Салимгареева Е.Р., Иванова А.В.

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

Стабильный радикал 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил (ДФПГ) получил широкое распространение для исследования антиоксидантных/антирадикальных свойств веществ. Благодаря интенсивной окраске радикал широко используется в спектрофотометрических исследованиях, не лишенных, однако, ряда недостатков: таких как ограниченный интервал определяемых концентраций и окраска исследуемых растворов.

Так как взаимодействие ДФПГ с антиоксидантом (АО) реализуется по смешанному механизму переноса электрона и атома водорода, а процесс окисления/восстановления ДФПГ является квазиобратимым, это делает его перспективным для использования в потенциометрических исследованиях.

Предложен потенциометрический подход для определения антирадикальной емкости (АРЕ), заключающийся в том, что определяется разница потенциалов после реакции АО с ДФПГ и последующей добавки ДФПГ. Введении второй добавки ДФПГ позволяет определить предлогарифмический коэффициент на фоне реакции ДФПГ с АО [1]. С использованием предложенного подхода определены антирадикальная емкость и периоды полупревращения ряда АО с различной растворимостью: водорастворимая аскорбиновая кислота и растворимые в органических растворителях α -токоферол, ионол, кверцетин. Время полупревращения определено при различных начальных концентрациях АО при одной и той же начальной концентрации ДФПГ. Показано, что только для аскорбиновой кислоты, как эталонного антиоксиданта «быстрого» действия в широком круге растворителей, реакцию ДФПГ с аскорбиновой кислотой можно отнести к реакциям псевдопервого порядка. Для других антиоксидантов определить порядок реакции не удалось ввиду смешанного механизма, лежащего в основе реакции радикала ДФПГ и АО и протекания реакций рекомбинации.

Потенциометрический метод определения АРЕ с использованием ДФПГ радикала является достаточно простым и экспрессным, поэтому перспективен для реализации в микроустройстве. По технологии SLA на 3D-принтере была сконструирована микроячейка, в качестве рабочих электродов использованы 2 идентичных рабочих графитовых screen-printed электрода. Исследован ряд модельных растворов антиоксидантов.

1. Gerasimova E. et al. The Novel Potentiometric Approach to Antioxidant Capacity Assay Based on the Reaction with Stable Radical 2,2'-diphenyl-1-picrylhydrazyl // Antioxidants. 2022. № 10 (11).

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ХЛОРАМФЕНИКОЛА ПОСРЕДСТВОМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННОГО
3,6-БИС(ЭТИНИЛ)-9Н-КАРБАЗОЛА В КАЧЕСТВЕ АГЕНТА
САМОСТОЯТЕЛЬНОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО РАСПОЗНАВАНИЯ**

*Козырина Ю.В., Зайдуллина Р.А., Свалова Т.С.,
Вербицкий Е.В., Матерн А.И., Козицина А.Н.*

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

Электрохимические сенсоры обладают значительными преимуществами при проведении экспресс-анализов по месту требования, в том числе при определении следовых количеств антибиотиков, например, хлорамфеникола (ХА), в продуктах питания и объектах окружающей среды. Для создания рецепторного слоя сенсора перспективно применение оригинальных органических молекул, обладающих индивидуальной селективностью. В качестве элементов молекулярного распознавания могут выступать производные карбазола, ранее продемонстрировавшие наивысшую комплементарность по отношению к хлорамфениколу ($K_{sv} = 105\ 425\ M^{-1}$).

Целью данной работы являлось вольтамперометрическое (ВА) определение хлорамфеникола в модельных суспензиях посредством электроосажденного 3,6-бис(этинил)-9Н-карбазола, выступающего в качестве агента самостоятельного молекулярного распознавания.

В рамках данной работы было исследовано специфическое взаимодействие ХА с рецепторным слоем на основе 3,6-бис(этинил)-9Н-карбазола, полученным путем электроосаждения в присутствии ионов меди на стеклоуглеродный электрод (СУЭ) (см. рисунок). Предположительно ковалентный характер взаимодействия аналита и рецепторной молекулы позволил сконцентрировать ХА на поверхности СУЭ и зарегистрировать выраженный ЭХ отклик.

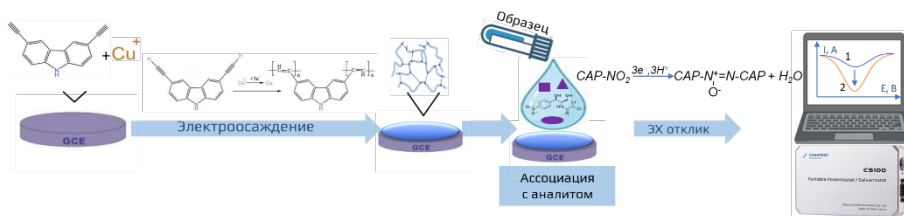


Схема ВА определения ХА с использованием электроосажденного на СУЭ
3,6-бис(этинил)-9Н-карбазола

В результате получена линейная градуировочная зависимость аналитического сигнала от концентрации ХА: $I_p(\text{мкА}) = 0,0122 \cdot C_{\text{ХА}} + 0,0010$, $\text{ПО} = 1,1\ \text{мкМ}$. Полученный таким образом рецепторный слой продемонстрировал высокую селективность и хорошую стабильность.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта МК-392.2.2022.1.3.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНОЙ МОЧЕВИНЫ В ПОЛУПРОДУКТАХ ПРОИЗВОДСТВА РЕКОМБИНАНТНОГО БЕЛКА

Колбацкая С.А., Шевырин В.А., Глазырина Ю.А.

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

При развитии производства рекомбинантных белков разрабатываются новые технологические стадии для повышения качества очистки и выделения целевого продукта. Одним из таких подходов является применение мочевины для солубилизации белков из телец включений. Контроль уровня примесей, в том числе остаточной мочевины, в полупродуктах производства является важной задачей при обеспечении качества конечного препарата. Хроматографические методы, широко применяющиеся при контроле качества фармацевтических субстанций, отвечают поставленной задаче.

Несмотря на развитие биотехнологической отрасли, в литературе не получили большого внимания методы контроля примесей в белковых препаратах в соответствии с внедрениями новых технологических решений. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) может применяться как для контроля содержания целевого белка, так и для определения количеств примесных веществ. Разнообразие аппаратной базы, способов детекции и возможность подбора условий определения, как и одиночных соединений, так и группы веществ дает возможность специфично и точно контролировать состав продукта.

Целью настоящего исследования является разработка методики определения содержания мочевины в растворах белков и других полупродуктах производства рекомбинантных белков на основе ВЭЖХ.

При определении содержания мочевины методом ВЭЖХ широко используется HILIC-режим – хроматографии гидрофильных взаимодействий. Данный подход подразумевает использование водно-ацетонитрильных смесей в качестве подвижных фаз в изократическом режиме и хорошо сочетается с УФ-детекцией. В рамках разработки методики для контроля содержания мочевины на модельных растворах были подобрано рабочие параметры: соотношение ацетонитрила к воде 95:5, скорость потока – 0,5 мл/мин, объем вводимой пробы 2 мкл, детекция проводилась при длине волны 194 нм, ширина спектральной щели 8 нм. Данные были получены при использовании цвиттер-ионной колонки InfinityLab Poroshell 120 HILIC-Z, 3.0·150 mm, 2.7 μm на хроматографе Agilent Technologies серии 1260 Infinity II. Также выявлена зависимость величины отклика детектора от состава растворителя вводимой пробы, что является важным фактором в рамках этапа избавления от белковой матрицы избытком органического растворителя. При выбранных параметрах установлен предел количественного обнаружения – 2,0 мкг/мл.

Проект выполнен по заказу СПбНИИВС ФМБА России.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ E124 И E129
В НАПИТКАХ МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ***Колотыгина В.Ю.^(1,2), Неудачина Л.К.⁽¹⁾, Стожко Н.Ю.⁽²⁾*⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19⁽²⁾ Уральский государственный экономический университет
620144, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта/Народной Воли, д. 62/45

Пищевые красители нашли широкое применение в индустрии питания. В настоящее время для придания привлекательного цвета продукции используются как натуральные красители, так и синтетические. Синтетические красители, несомненно, обладают рядом плюсов, таких как устойчивость и яркость цвета, отсутствие специфического запаха и экономическая выгода, однако в организме человека они могут распадаться на канцерогены, вызывать многочисленные аллергические реакции, у детей может проявляться гиперактивность и синдром дефицита внимания.

Пищевые добавки E124 и E129 известны как Понсо 4R (Ponceau 4R) и Красный Очаровательный (Allura Red) соответственно. Они относятся к группе азокрасителей, содержащих в своей структуре бензольные кольца и азогруппу –N=N–. Для определения E124 и E129 методом вольтамперометрии разработан высокочувствительный электрод на основе углеродной вуали (УВЭ), графеновых нанопластин и фитосинтезированных наночастиц золота. Для приготовления сенсора фито-АuНЧ/графен/УВЭ на поверхность УВЭ наносили капельным методом раствор модификатора, содержащий 1 мг/см³ графеновых нанопластин и 30 мкл золотых наночастиц. С помощью сенсора регистрируются четкие пики тока окисления красителей Понсо 4R и Красный Очаровательный при потенциалах 0,67 В и 0,81 В соответственно.

Исследовано влияние pH раствора фонового электролита на электрохимическое поведение колорантов на фито-АuНЧ/графен/УВЭ. Исследования проводили с использованием фосфатного буферного раствора в диапазоне pH от 4 до 8. Максимальное значение тока окисления регистрируется при pH 5. Наблюдается линейная зависимость между потенциалом анодного пика E124 и E129 и pH фосфатного буферного раствора. Было установлено, что с увеличением pH от 4 до 8 потенциал окисления E124 и E129 смещается в катодную область, что свидетельствует об участии протонов в электрохимическом процессе.

Разработанный сенсор был использован для количественного определения красителей в газированных напитках. Содержание E124 составило 102 ± 11 мкМ, а E129 – 98 ± 4.5 мкМ. Найденные значения концентрации колорантов не превышают норм, установленных СанПиН 2.3.2.1293-03. Величина показателя правильности (R) находится в диапазоне от 98 до 102 %, что подтверждает корректность полученных результатов определения пищевых добавок.

**РАЗРАБОТКА СЕНСОРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭСТРАДИОЛА
НА ОСНОВЕ ПОЛЕВОГО ТРАНЗИСТОРА
С РАСШИРЕННЫМ ЗАТВОРОМ**

Колунова Е.С., Охохонин А.В., Козицина А.Н.

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

Содержание стероидных гормонов в организме человека является важным диагностическим параметром. Например, избыток эстрадиола может свидетельствовать о развитии раковых опухолей в органах репродукции. Известен ряд иммуноферментных методов определения стероидных гормонов – фотометрический, люминесцентный, электрохимический. Однако данные методы обладают недостатками, связанными с использованием ферментов и антител: высокая стоимость, потеря функциональной активности и стабильности ферментов под воздействием факторов окружающей среды. Поэтому актуальной темой научных исследований является разработка бесферментных методов определения стероидных гормонов, лишенных указанных недостатков, но обладающих селективностью и чувствительностью. Соответствия этим характеристикам можно добиться, используя молекулярно-импринтированные полимеры в качестве чувствительного и селективного слоя на электроде, подключенном к затвору полевого транзистора. Целью данной работы является разработка сенсора для определения эстрадиола на основе полевого транзистора с расширенным затвором, модифицированным молекулярно-импринтированным полимером. Исследования проводились с использованием бипотенциостата/гальваностата Metrohm Autolab PGSTAT204 (Metrohm AG, Нидерланды), полевого транзистора 2N7000, затвор которого соединен с электродом из оксида индия-олова (ИТО). В результате проведенной работы изготовлена сенсорная система из полевого транзистора, к затвору которого был подключен электрод из оксида индия-олова с нанесенным на него чувствительным слоем, ячейки с буферным раствором, бипотенциостата. Нанесение чувствительного слоя выполнялось двумя методами: электрополимеризацией производных тиофена на поверхности электрода и с помощью радикальной полимеризации при нагревании смеси, содержащей мономер, растворитель, сшивающий агент, молекулу-шаблон эстрадиол и инициатор реакции радикальной полимеризации. Зарегистрирована зависимость тока между истоком и стоком полевого транзистора от напряжения на затворе при различных концентрациях эстрадиола в буферном растворе. Получен аналитический сигнал от эстрадиола в виде смещения напряжения отсечки ΔV_T при увеличении концентрации гормона в буферном растворе. Зависимость имеет логарифмический характер. Полученные результаты показывают, что применение полевых транзисторов с расширенным затвором, к которому подключен электрод с нанесенным молекулярно-импринтированным полимером, является перспективным направлением в разработке бесферментных электрохимических сенсоров для определения эстрадиола.

**ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
КИСЛОТНОЙ КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ
СОЕДИНЕНИЙ ИЗ РЯДА АЗОЛОАЗИНОВ**

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

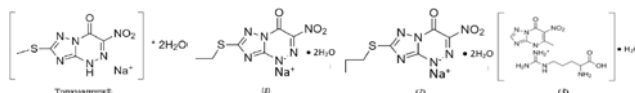
⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

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

В связи с эпидемиологической обстановкой в мире возникла потребность в противовирусных препаратах, которые были бы устойчивы к новым штаммам вирусов. Вещества класса азолазинов являются потенциальными лекарственными средствами (ЛС) с широким спектром биологической активности (БА). Главным представителем данного класса является Триазавирин®. Структурными аналогами Триазавирина® являются соединения **1–3**, показавшие большую БА в отношении различных вирусов. Механизм действия данных соединений не изучен. При этом известно, что ЛС, содержащие в своей нитрогруппу способы к электрохимическим превращениям (ЭХП), одна из стадии которого является образование интермедиата радикальной природы, что, вероятнее всего, обуславливает БА. ЭХП данных соединений в процессе изучения и для его уточнения было бы полезно определить константы кислотности данных соединений, которая может быть вычислена с помощью электрохимических методов анализа, в частности потенциометрическим титрованием. Целью работы являлось определение кислотной константы диссоциации потенциометрическим титрованием соединений ряда азолазинов.



Структурные формулы Триазавирин®, (I), (II), (III)

Титрование проводили в водном растворе 0.01М HCl так чтобы концентрация исследуемого вещества в растворе составляла 0.01 М и в качестве титранта использовали водный раствор 0.01М NaOH. На кривых титрования зафиксированы скачки титрования, расчет рК проводили графическим методом. Установлено, что при потенциометрическом титровании рК соединений составили Триазавирин® – 2.50, (I) – 2.47, (II) – 2.52, (III) – 3.36. Так как величина рК не превышает значение 4, следовательно, в зависимости от рН среды исследуемые вещества могут находиться в ионизированной либо в протонированной форме, что согласуется с интерпретацией механизма их электропревращения.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Государственный контракт № FEUZ-2023-0021 (H687/42Б.325/23).

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ИОНОВ МЕДИ, НИКЕЛЯ, КОБАЛЬТА В РАСТВОРЕ
С ПРИМЕНЕНИЕМ ХЕМОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА PLS**

Лобанова Н.А., Лакиза Н.В.

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

В настоящее время одной из проблем аналитической химии является поиск быстрой и эффективной методики одновременного определения малых концентраций ионов металлов при их совместном присутствии в анализируемом образце. Методы спектроскопии широко используются для рутинного определения катионов металлов в растворе, так как многие из них имеют окраску или данные металлы способны образовывать окрашенные комплексы со многими органическими и неорганическими реагентами. В частности для определения катионов тяжелых металлов подходит 4-(2-пиридилазо)резорцин (ПАР). Однако данный реагент является неселективным, что делает невозможным нахождения концентраций отдельных металлов при их совместном присутствии в растворе без предварительного разделения, либо требует создания кислой среды, в которой реагент образует комплексы с ограниченным числом ионов металлов. При этом остается необходимым использование методов хемометрики, таких как множественная линейная регрессия (МЛР), регрессия на латентные структуры (PLS) и др.

Для возможности применения спектрофотометрического метода анализа для одновременного определения в виде комплексов с ПАР ионов Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} при их совместном присутствии было приготовлено 60 модельных смесей с $\text{pH} = 3,30$, содержащих различные количества ионов металлов, перечисленных выше. Калибровочные модели были построены для интервала длин волн 350–700 нм. Для построения моделей использованы обучающий и проверочный наборы, состоящие из 40 и 20 образцов соответственно. Полученные модели характеризуются невысокими значениями RMSEC, значения коэффициентов корреляции составляют ~90 %.

При данном значении pH ионы Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} образуют комплексы с ПАР, а другие ионы, например, Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} – нет, поэтому становится возможным количественное определение ионов кобальта, никеля, меди без применения маскирования и методов разделения и концентрирования других присутствующих в растворе ионов металлов. Для улучшения характеристик полученных моделей могут быть использованы методы предварительной обработки спектров, такие как первая и вторая производные, комбинации производных и сглаживаний Савицкого–Голея и Норриса.

**ОБНАРУЖЕНИЕ РАДИКАЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ
ПРИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИИ 4-ГИДРОКСИ-3-НИТРО-1,4-
ДИГИДРО-7-ЭТИЛТИО-[1,2,4]ТРИАЗОЛО[5,1c][1,2,4]ТРИАЗИНА
КОМБИНИРОВАННЫМ МЕТОДОМ**

*Мамонтов И.О., Цмокалюк А.Н., Можаровская П.Н.,
Ивойлова А.В., Иванова А.В., Козицина А.Н.*
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Производные азолотриазинов, содержащие нитрогруппу проявляют противоопухолевую активность, антигликирующую активность, антикатарактальную активность, могут выступать как средство лечения и профилактики поздних осложнений сахарного диабета. Биологическая активность соединений, вероятно связана с редокс превращениями нитрогруппы с образованием промежуточных метаболитов радикальной природы. [2] 4-гидрокси-3-нитро-1,4-дигидро-7-этилтио-[1,2,4]триазоло[5,1c][1,2,4] триазин (рисунок 1) показал низкую токсичность и высокую противовирусную активность относительно клеток Vero вируса Коксаки В3 [1].

Для обнаружения присутствия интермедиатов методом ЭПР-спектроскопии был зарегистрирован ЭПР-спектр продуктов реакции восстановления соединения в апротонной среде с добавлением спинового зонда ТМТ-Н (рисунок 2).

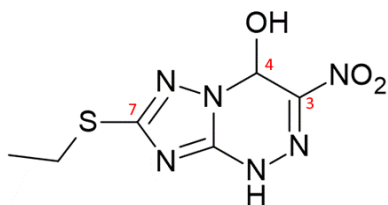


Рисунок 1. Структурная формула 4-гидрокси-3-нитро-1,4-дигидро-7-этилтио-[1,2,4]триазоло[5,1c][1,2,4] триазина

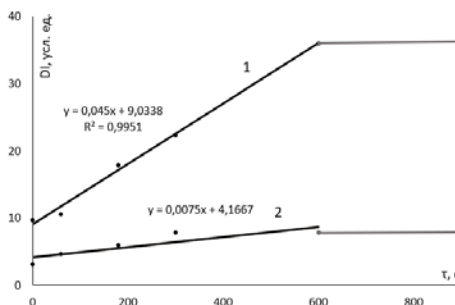


Рисунок 2. Зависимость количества парамагнитных центров от времени генерации радикалов (1 – исследуемое вещество, 2 – фоновый раствор)

Вид зависимости количества парамагнитных центров от времени электросинтеза указывает на наличие короткоживущих радикальных интермедиатов в реакционной смеси, образующихся в процессе электровосстановления соединения.

1. Патент РФ №2765117, 25.01.2022. / А. Бабкова и др.

2. Р.А. Дрокин, Е.А. Фесенко, П.Н. Можаровская и др. // Известия РАН. 2022.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Государственный контракт № FEUZ-2023-0021 (H687/42Б.325/23).

**ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
АНТИРАДИКАЛЬНОЙ ЕМКОСТИ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗОБИСИЗОБУТИРОНИТРИЛА**

*Магасумова Д.И., Гнатюк Е.А., Липенина О.В.,
Салимгареева Е.Р., Герасимова Е.Л., Иванова А.В.*
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Изучение процессов генерирования радикалов и их ингибирования веществами, обладающими антиоксидантными свойствами, является весьма актуальной задачей в нынешних условиях техногенного развития общества. Для изучения ингибирующего действия антиоксидантов (АО) в радикал-генерирующих системах перспективным является использование электрохимических методов, поскольку данные взаимодействия сопровождаются электронно-протонным переносом.

Ранее был разработан потенциометрический способ определения антирадикальной емкости (АРЕ) с использованием радикал-генерирующей системы на примере 2,2'-азобис(2-амидинопропан)дигидрохлорида (ААРН) [1]. Поскольку в организме человека радикальное повреждение макромолекул и процессы ингибирования радикалов АО могут происходить как в межклеточном пространстве, так и в мембранах клетки, существует необходимость в изучении этих процессов *in vitro* в гидрофильных и липофильных средах.

Для решения этих задач в качестве липофильной модели радикал-генерирующей системы был выбран азобисизобутиронитрил (АІВN). С использованием ААРН и АІВN исследован ряд модельных АО природного и синтетического происхождения: аскорбиновая кислота, глутатион, мочева, кофейная кислоты, L-цистеин, α -токоферол, ионол, 2,6-дитретбутилфенол. Обнаружено, что на вид кинетической кривой изменения потенциала от времени существенно влияют кинетические особенности реакции антиоксиданта с пероксильными радикалами. Для АО, имеющих кинетическую зависимость потенциала с выраженной точкой перегиба, АРЕ рассчитывали по величине периода индукции [1]. Полученные значения АРЕ согласуются с литературными данными с учетом механизмов окисления выбранных АО. Для АО, кинетические зависимости которых не имеют выраженного перегиба, предложено оценивать антирадикальные свойства по величине площади над кинетической кривой $\text{Exp}(\Delta E)$, по аналогии с хемилюминесцентными методами. Степень корреляции способов определения АРЕ по площади и периоду индукции «быстрых» АО составила 0,86, что позволяет нам оценивать антирадикальные свойства с помощью данного способа.

Таким образом, предложенный потенциометрический способ является достаточно универсальным, позволяющий оценивать антирадикальные свойства антиоксидантов гидрофильной и липофильной природы в разных средах с использованием инициаторов той или иной природы.

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

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ
НА ИХ ИЗВЛЕЧЕНИЕ СОРБЕНТАМИ
НА ОСНОВЕ О-СУЛЬФОАМИНОПОЛИСТИРОЛА**

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

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

Сорбционная емкость является одним из важнейших свойств сорбентов и показателем эффективности их использования. Количественно оценить данный параметр позволяет построение изотерм сорбции с последующей их математической обработкой.

Целью работы является изучение влияния концентрации ионов металлов на их сорбцию о-сульфоаминополистиролом со степенями модифицирования 0.35 (САП 0.35) и 0.87 (САП 0.87).

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

Получены изотермы сорбции ионов меди (II), цинка (II), никеля (II), кобальта (II) САП 0.35 и САП 0.87, проведена их математическая обработка с использованием моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Редлиха-Петерсона, Ленгмюра-Фрейндлиха и Тота. Рассчитаны сорбционная емкость (a_{\max}) САП, параметры сродства (K_f) (см. таблицу).

**Параметры, полученные в результате математической обработки
изотерм сорбции ионов металлов САП 0.35 и САП 0.87**

Сорбент	САП 0.35			САП 0.87		
Катион металла	Cu²⁺	Co²⁺	Zn²⁺	Cu²⁺	Ni²⁺	Zn²⁺
a_{\max} , ммоль/г	0,27	0,05	0,05	0,48	0,11	0,08
K_f (ммоль/г)·(л/ммоль) ^{1/n}	0,102	0,03	0,02	0,16	0,08	0,03

На основе полученных данных было установлено, что увеличение степени модифицирования сорбентов сульфогруппами приводит к возрастанию сорбции всех исследуемых ионов металлов. По значению емкостей и параметров сродства исследуемые ионы металлов можно расположить в следующие последовательности: Zn(II)<Cu(II)>Co(II) и Zn(II)<Cu(II)>Ni(II), соответствующие ряду Ирвинга-Вильямса.

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

МОДИФИКАЦИЯ АНИОНООБМЕННИКА 4-(2-ПИРИДИЛАЗО)-РЕЗОРЦИНОМ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Минко К.Д., Лакиза Н.В.

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

Тяжелые металлы, накапливаясь в воде и почве, оказывают губительное воздействие на окружающую среду и здоровье человека. Поэтому разработка недорогих и экспрессных методов концентрирования ионов металлов в микроколичествах является актуальной задачей. Ионообменные смолы находят широкое применение в аналитической химии в качестве сорбентов для извлечения аналита из различных объектов окружающей среды. Для повышения избирательности и чувствительности определения целесообразно использовать ионообменники, модифицированные органическими реагентами.

Задачей данной работы является установление оптимальных условий модификации ионита АВ-17 органическим реагентом 4-(2-пиридилазо)-резорцином (ПАР).

Модификацию анионита органическим реагентом проводили в статических условиях из аммиачных буферных растворов со значениями pH 6,5–9,5, концентрация ПАР в растворах составляла 0,001 моль/дм³. Контроль сорбционного извлечения органического реагента осуществляли спектрофотометрически по предварительно построенной градуировочной зависимости. Сорбируемость ПАР исследуемым анионитом при использовании аммиачной буферной системы уменьшается с увеличением кислотности среды. Следует отметить, что оптические свойства сорбционных растворов менялись в процессе выполнения эксперимента. Это свидетельствует об изменении структуры и состава органического реагента в данных условиях.

Модификацию ионита из щелочных растворов проводили в аналогичных условиях. Установлено, что сорбируемость ПАР из щелочных растворов значительно выше, чем из аммиачных буферных растворов, и практически не зависит от кислотности среды. При этом оптические свойства растворов не изменялись.

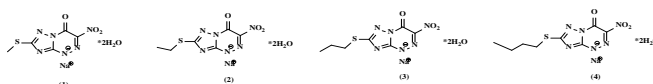
Таким образом, проведена модификация ионита АВ-17 реагентом ПАР из щелочных растворов при значении pH 9,5. В данных условиях поглощение ПАР ионообменником составляет $1,53 \cdot 10^{-4}$ М/г анионита.

**РАСЧЕТ КОЛИЧЕСТВА ЭЛЕКТРОНОВ, УЧАСТВУЮЩИХ
В ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИИ СТРУКТУРНЫХ АНАЛОГОВ
ТРИАЗАВИРИНА, МЕТОДАМИ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ**

Можаровская П.Н., Ивойлова А.В., Иванова А.В., Козицина А.Н., Русинов В.Л.

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

Установление связи между электрохимическими превращениями (ЭХП) и биологическим действием лекарственного средства (ЛС) может существенно сократить время при создании нового ЛС. Известно, что на ЭХП соединений оказывают влияние изменения структуры молекулы. Представители нитроазолоазинов – соединения (**1–4**) являются СА, проявляющие противовирусную активность (см. рисунок). ЛС, особенно нитросоединения, подвергаются ЭХП в организме человека. Поэтому исследование ЭХП таких молекул может дать очень важную информацию при интерпретации механизма противовирусного действия.



Структурные формулы соединений **1–4**

ЭХП соединений **1–4** на стеклоуглеродном электроде (СУЭ) в растворе Бриттона-Робинсона (ББР) при pH 2 происходит необратимо в 2 стадии, что обусловлено процессом электровосстановления (ЭВ) нитрогруппы. Количество электронов, участвующих в электрохимической реакции ЭВ на 1 стадии соединения **1–4**, было определено сравнением величины тока **1–4** при pH 2 ББР на ЦВА, рассчитанным по уравнению Рендлса–Шевчика для необратимых электрохимических реакций, с током стандартной обратимой редокс системы Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻ в тех же условиях n_e . Также количество электронов было рассчитано по уравнению Коттреля (n_e ХК) и уравнению Левича (n_e ВДЭ) (см. таблицу).

Значения наблюдаемого числа электронов n_e

Соединение	n_e	n_e (ХК)	n_e (ВДЭ)
1	3.20	3.96	3.67
2	3.94	4.01	3.82
3	3.07	2.68	2.78
4	3.43	2.96	2.94
K ₃ Fe(CN) ₆	1	1	1.06

Полученное значение n_e для **1–4** составило 4 и 3e, что соответствует схеме ЭВ нитросоединений в кислых водных средах, сопровождающейся образованием промежуточного продукта радикальной природы.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Государственный контракт № FEUZ-2023-0021 (H687/42Б.325/23).

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕТРАЦИКЛИНОВЫХ АНТИБИОТИКОВ
В МОЛОКЕ МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ
НА МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУРАХ**

Наумкина В.Н., Лямина В.М., Жинжило В.А., Уфлянд И.Е.

Южный федеральный университет
344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, д. 7

Антибиотики тетрациклинового (АТЦ) ряда представляют собой антибиотики широкого спектра действия. В молочном животноводстве АТЦ используются в качестве кормовых добавок для профилактики или лечения мастита и метрита у коров. Активное использование этих лекарственных препаратов в ветеринарной практике приводит к их накоплению в продуктах питания животного происхождения и объектах окружающей среды. Даже остаточные количества АТЦ в продуктах питания, водах и почвах оказывают негативное воздействие на здоровье человека и экологический баланс окружающей среды, вызывая развитие устойчивых к антибиотикам микроорганизмов.

Целью данной работы было получение металлорганического каркаса (МОК) на основе тримезината кобальта и изучение возможностей данного материала к твердофазной экстракции АТЦ из пищевых продуктов. Задачами исследования являлись синтез МОК, изучение способности полученного МОК к твердофазной экстракции АТЦ из молока, а также изучение влияния переменных (рН, начальная концентрация, температура и время контакта) на процесс адсорбции.

«Зеленым» методом синтеза в щелочной водной среде был получен тримезинат кобальта и изучена возможность его использования для твердофазной экстракции тетрациклина из водных растворов. Данные по равновесной адсорбции проанализированы с использованием двух моделей адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха. Значения коэффициентов корреляции свидетельствуют о том, что процесс адсорбции тетрациклина на поверхности тримезината кобальта наиболее точно описывается уравнением изотермы Фрейндлиха. Полученные в ходе эксперимента значения термодинамических параметров (ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0) свидетельствуют о самопроизвольном и слабоэкзотермическом процессе адсорбции тетрациклина. Расчетное значение показателя ΔG^0 составляет до 40 кДж/моль, следовательно, процесс адсорбции имеет преимущественно физическую природу. Положительные значения ΔS^0 свидетельствуют об увеличении числа степеней свободы и хорошем средстве сорбата и адсорбента. Установлено, что сорбент имеет высокую степень адсорбции более 95% в течение 4 циклов. При работе с реальными объектами исследуемый сорбент показал хорошие результаты по экстракции тетрациклина в нормальных условиях до 400 мг/г. Это позволяет заменить длительную процедуру вакуумного испарения относительно простой процедурой твердофазной экстракции.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00260).

ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ О-СУЛЬФОАМИНОПОЛИСТИРОЛА

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

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

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

Кислотно-основные свойства комплексообразующих сорбентов определяют их способность к извлечению различных ионов из раствора, оказывая существенное влияние на селективность сорбции.

Целью работы является изучение кислотно-основных свойств сорбентов на основе о-сульфоаминополистирола со степенью модифицирования 0.35 (САП 0.35) и 0.87 (САП 0.87). Сорбенты впервые синтезированы в ИОС УрО РАН под руководством к.х.н. А.В. Пестова.

Определение статической обменной емкости (СОЕ) и динамической обменной емкости (ДОЕ) САП по гидроксид-ионам проводили методом обратного кислотно-основного титрования. Константы ионизации аминогрупп в составе сорбентов определяли по методу отдельных навесок. Масса сорбента составляла 0.0400 г, объем раствора - 50.0 см³, концентрация хлорида калия – 1 моль/дм³. В качестве титранта использовали 0.1000 моль/дм³ раствор хлороводородной кислоты. Константы ионизации рассчитывали по модифицированному уравнению Гендерсона-Гассельбаха. Измерение рН растворов проводили с использованием иономера И-160МИ, оснащенного комбинированным стеклянным электрод ЭСК 10601/7.

Полученные значения СОЕ и ДОЕ САП обобщены в таблице. По кривым титрования сорбентов методом отдельных навесок установлено, что в исследуемых системах равновесие устанавливается в течение 7 суток. По полученным данным рассчитаны значения рК_а функциональных групп в составе САП. Установлено, что с увеличением степени модифицирования аминопалистирола сульфогруппами основность аминогрупп в составе сорбента уменьшается. Это можно объяснить отрицательным индуктивным эффектом сульфогруппы.

Результаты, полученные при исследовании кислотно-основных свойств САП

САП CM	СОЕ _{ОН⁻} , ммоль/г	ДОЕ _{ОН⁻} , ммоль/г	рК _а
САП 0.35	2.71	1.87	6.29
САП 0.87	4.14	2.61	5.41

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

ПРИМЕНЕНИЕ НИОБАТОВ МЕДИ В КАЧЕСТВЕ МАТЕРИАЛОВ МЕМБРАН ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Прокофьева М.С., Штин С.А.

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

В современном мире актуальной задачей для аналитической химии является контроль за содержанием тяжелых металлов в природных объектах. Одним из таких металлов является медь. Для анализа объектов окружающей среды требуются точные, экспрессные, доступные и поддающиеся автоматизации методы. Одним из таких является потенциометрия с использованием ионоселективных электродов. Большой интерес представляют ниобаты двухвалентных металлов, которые могут быть использованы как электродно-активные вещества в ионоселективных электродах.

В данной работе рассмотрена возможность применения ниобатов меди в качестве электродно-активного вещества. Были изготовлены угольно-пастовые электроды с использованием CuNb_2O_6 и $\text{Cu}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ в различных массовых содержаниях (см. таблицу).

Состав изготовленных угольно-пастовых медьселективных ИСЭ

Состав модификатора	Модификатор, масс. %	Вазелиновое масло, масс. %	Уголь, масс. %
CuNb_2O_6	10	30	60
	20		50
	30		40
$\text{Cu}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$	10	30	60
	20		50
	30		40

Для электродов изучены их электрохимические характеристики: область линейности и крутизна электродной функции, время отклика, потенциометрические коэффициенты селективности, зависимость потенциала от кислотности раствора. Область линейности электродной функции оказалась достаточно широкой (5–6 порядков). Время отклика исследуемых электродов в среднем составляет 2–3 минуты вне зависимости от концентрации ионов Cu^{2+} в растворе, при добавлении мешающих ионов время отклика сокращается. Коэффициенты потенциометрической селективности определены методом смешанных растворов: селективность электродов к ионам Cu^{2+} в присутствии однозарядных ионов выше по сравнению с двухзарядными. Рабочая область pH не установлена, следовательно, необходимо строго поддерживать кислотность растворов при работе с УПЭ.

Следует отметить, что изготовленные электроды демонстрируют вполне конкурентоспособные электрохимические характеристики.

ВЛИЯНИЕ pH РАСТВОРА НА СОРБЦИЮ ИОНОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ о-СУЛЬФОАМИНОПОЛИСТИРОЛАМИ*Рудометова Е.И.⁽¹⁾, Юрченко Д.К.⁽¹⁾, Чусовитина М.А.⁽¹⁾,**Петрова Ю.С.⁽¹⁾, Пестов А.В.^(1,2), Неудачина Л.К.⁽¹⁾*⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

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

Драгоценные металлы используются в различных областях промышленности благодаря своим уникальным свойствам. Их низкое содержание в различных объектах и близость физико-химических свойств определяют необходимость использования методов разделения и концентрирования на стадии пробоподготовки.

Данная работа посвящена изучению влияния кислотности среды на селективность сорбции ионов палладия (II) и золота (III) из индивидуальных солянокислых растворов сорбентами на основе о-сульфоаминополистирола со степенями модифицирования 0.35 и 0.87 (САП 0.35 и САП 0.87 соответственно). Сорбенты впервые синтезированы в ИОС УрО РАН под руководством к.х.н. А.В. Пестова. Исследование проводилось в статических условиях в солянокислых растворах в интервале pH от 1 до 4, а также из 1, 2 и 3 моль/дм³ растворов HCl, объем раствора – 50.0 см³, масса сорбента – 0.0200 г. Концентрации ионов металлов в растворах до и после сорбции определяли методом ААС.

В результате эксперимента получены зависимости сорбции палладия (II) и золота (III) САП 0.35 и САП 0.87 от кислотности раствора. Установлено, что в наибольшей степени оба сорбента извлекают ионы золота (III) из растворов со значением pH от 1 до 4. Степень извлечения металла в данном интервале pH составляет более 86 %. При pH < 1 сорбция золота (III) уменьшается вплоть до значения 0,0854 ммоль/г, что соответствует степени извлечения 33.8%. Степень извлечения палладия (II) САП 0.35 составляет от 30 до 70 %. Максимальная степень извлечения наблюдается при pH 1 и равна 87 %. САП 0.87 извлекает палладий в максимальной степени (80 %) в интервале pH от 1 до 2. Увеличение степени модифицирования о-сульфоаминополистирола незначительно влияет на степень извлечения ионов металлов. Относительно низкое извлечение ионов металлов при pH < 0 связано с конкурентным влиянием хлорид-ионов. При pH > 2 сорбция ионов металлов САП уменьшается вследствие депротонирования функциональных аминогрупп сорбента. Таким образом, вероятно, что сорбция исследуемых ионов благородных металлов исследуемыми сорбентами достигается преимущественно за счет электростатического взаимодействия между отрицательно заряженными хлоридными комплексами ионов благородных металлов и протонированными аминогруппами сорбентов.

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

2,2'-БИПИРИДИН И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ В ОПРЕДЕЛЕНИИ АНТИОКСИДАНТОВ

Яныбаева Е.В., Салимгареева Е.Р., Герасимова Е.Л., Иванова А.В.

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

В настоящее время исследование антиоксидантных свойств различных объектов, таких как индивидуальные соединения, пищевые продукты, объекты фармации остается актуальным.

Комплексы железа достаточно широко используются для определения антиоксидантов. Одно из их преимуществ состоит в том, что, варьируя лиганд, можно не только изменять величину окислительно-восстановительного потенциала, но и существенно изменять растворимость. Ранее нами был предложен потенциометрический подход с использованием гексацианоферратов калия, однако данная система может быть использована только для анализа в водных средах, тогда как многие экзогенные и эндогенные антиоксиданты имеют липофильную природу.

Известно об использовании комплексов железа с 2,2'-бипиридином, способных растворяться в водных и водно-органических средах, для исследования антиоксидантных свойств спектрофотометрическим методом. Однако данный способ имеет ряд ограничений, связанных с анализом окрашенных соединений, и концентрационными ограничениями основного закона светопоглощения. В данном случае изменение окраски происходит за счет электронного перехода и изменения степени окисления железа, поэтому целесообразно использование электрохимических методов детекции, в частности, метода потенциометрии как простого, доступного и не имеющего описанных ограничений.

Предложен подход для определения антиоксидантной емкости (АОЕ) потенциометрическим методом, который заключается в использовании комплекса Fe(III) с бипиридином в качестве модели окислителя. Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) было установлено, что бипиридин способен полностью связывать в комплекс только ионы Fe(II), ионы Fe(III) частично остаются в растворе в свободном состоянии, что может приводить к установлению смешанного потенциала. Ожидаемо, результаты, получаемые с использованием комплексов железа с бипиридином обладают низкой воспроизводимостью.

В связи с этим в качестве модели окислителя был предложен ряд комплексов железа (III) с галогензамещенными бипиридинами. Методом ЦВА установлено, что полное связывание железа (II) и (III) было отмечено для комплекса с парабромпроизводным. Правильность результатов потенциометрического определения АОЕ, полученных с использованием выбранного комплекса подтверждена методом «введено-найдено» на модели гидрофильных и липофильных антиоксидантов, а также их смесях. Корреляция со спектрофотометрическим методом составила 0,90.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНЫХ СВОЙСТВ
ТИОКАРБАМОИЛИРОВАННОГО ПОЛИСТИРОЛА**

Сафронова В.А.⁽¹⁾, Мельник Е.А.^(1,2), Холмогорова А.С.⁽¹⁾,
Неудачина Л.К.⁽¹⁾, Пестов А.В.^(1,3)

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ Уральский НИИ метрологии

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

⁽³⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

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

Основным результатом антропогенного воздействия является заражение объектов окружающей среды различными ионами тяжелых металлов, что напрямую влияет на здоровье человека и благосостояние всего животного мира [1]. Одним из таких металлов является серебро, которое в зависимости от концентрации способно проявлять как полезные антибактериальные свойства, так и наоборот, сопутствовать размножению бактерий [2]. Поэтому становится важным контроль концентрации ионов серебра в водных системах и возможное извлечение данных ионов при загрязнении.

Целью настоящей работы являлось изучение сорбции ионов серебра (Ag^+) из растворов, содержащих щелочноземельные и переходные ионы металлов при помощи тиокарбамоилированного полистирола. Сорбцию Ag^+ проводили в статическом режиме в интервале pH от 0 до 8. Кислотность среды от pH 0 до 2 создавали при помощи HNO_3 , pH от 3 до 8 при помощи аммиачно-ацетатного буферного раствора, масса навески сорбента – 0,0100 г, концентрация каждого иона металла $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Концентрацию ионов металлов до и после сорбции определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии. Для каждого металла была рассчитана сорбционная емкость a , ммоль/г по формуле:

$$a = (C_0 - C) \cdot V / (M \cdot m),$$

где C_0 и C - концентрация иона металла до и после сорбции, соответственно, мг/дм³; V - объем раствора, дм³; m - масса сорбента, г; M - молярная масса металла, г/моль.

На основании полученных данных построили экспериментальные зависимости $a=f(\text{pH})$. Из полученных данных установлено, что сорбция ионов серебра наблюдается во всем диапазоне pH (степень извлечения 95 - 100 %), извлечение ионов неблагородных металлов не происходит. Аналогичная зависимость сорбции ионов серебра наблюдается и в случае увеличения концентрации ионов серебра в 4 раза. Из полученных результатов можно сделать вывод, что тиокарбамоилированный полистирол пригоден для количественного и селективного извлечения ионов серебра из многокомпонентных систем.

1. Padhye L.P., Jasemizad T., Bolan S. et.al. Silver contamination and its toxicity and risk management in terrestrial and aquatic ecosystems // Science of The Total Environment. 2023. V. 871. P. 161926.

**ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ
4-ГИДРОКСИ-3-НИТРО-7-ПРОПАРГИЛТИО-1,4-ДИГИДРО-1,2,4-
ТРИАЗОЛО[5,1-С][1,2,4]ТРИАЗИНА В АПРОТОННОЙ СРЕДЕ**

Суханов Ю.С., Цмокалюк А.Н., Можаровская П.Н.,

Ивойлова А.В., Иванова А.В., Козицина А.Н.

Уральский федеральный университет

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

В работе [1] представлены результаты биологического скрининга ряда 4-Гидрокси-3-нитро-1,4-дигидротриазоло[5,1-с][1,2,4]триазинов. Соединение 4-гидрокси-3-нитро-7-пропаргилтио-1,4-дигидро-1,2,4-триазоло[5,1-с][1,2,4]триазина показало высокую биологическую активность, которая связана с электрохимическими превращениями нитрогруппы[1]. Поэтому изучалось электровосстановление соединения в апротонной среде для предложения возможного механизма электрохимических превращений.



а) 4-Гидрокси-3-нитро-7-пропаргилтио-1,4-дигидро-1,2,4-триазоло[5,1-с][1,2,4]триазин
(I) и б) ВЗМО данного соединения

Из зарегистрированных циклических вольтамперограмм можно предположить, что восстановление соединения в среде ДМФА происходит в 2 стадии. Рассчитанное разными способами число электронов, участвующих в первой стадии электровосстановления, составляет 1. Также установлено несколькими возможными методами диффузное ограничение предельного тока первого пика. Смоделирована электронная плотность неспаренного электрона у анион радикала соединения I, локализация которой указывает на вероятность восстановления нитрогруппы на первой стадии, что совпадает с предположением для водной среды [1] (см. рисунок).

1. Дрокин Р.А., Фесенко Е.А., Можаровская П.Н. и др. 4-Гидрокси-3-нитро-1,4-дигидротриазоло[5,1-с][1,2,4]триазины: синтез, противовирусные свойства и электрохимические характеристики // Известия Академии наук. Серия химическая. 2022. № 11. С. 2460–2466. EDN URMHAG.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Государственный контракт № FEUZ-2023-0021 (H687/42Б.325/23).

**СЛОИСТЫЙ ОКСИД $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Cu}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_4$
КАК КАТАЛИЗАТОР ФОТООКИСЛЕНИЯ МЫШЬЯКА**

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

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

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

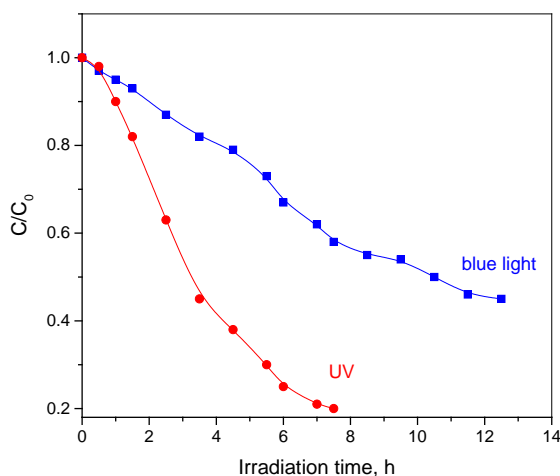
⁽³⁾ Институт химии твердого тела УрО РАН
620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

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

Одним из самых вредных неорганических токсинов является мышьяк. Наличие мышьяка в водной среде представляет серьезную угрозу для экосистемы и человека в связи с его канцерогенностью и склонностью к накоплению в органах дыхания и кровотока. Для полного удаления мышьяка обычно применяют предварительное окисление As^{3+} до As^{5+} . Для этой цели используется фотокатализ на широкозонных полупроводниках, многие из которых также используются в качестве сорбентов.

В данной работе проведены исследования фотоокисления мышьяка под действием новых катализаторов на основе слоистых перовскитоподобных оксидов состава $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Cu}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_4$.

Кинетические кривые фотоокисления As^{3+} под действием УФ и синего света представлены на рисунке.



Фотоокисление As^{3+} $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Cu}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_4$: при облучении УФ-светом и синим светом

АТТЕСТАЦИЯ И АПРОБАЦИЯ $\text{Ni}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ В КАЧЕСТВЕ МАТЕРИАЛОВ МЕМБРАН ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Фомичева Е.А., Штин С.А.

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

Никель относится к тяжелым металлам. Соединения никеля, его пары и пыли при превышении ПДК в окружающей среде могут быть токсичны. Содержание никеля должно строго контролироваться в технических, природных и биологических объектах. Его микросодержание в объектах ставит перед исследователями нахождения высокочувствительного, экспрессного, доступного метода. Одним из таких методов является потенциометрический метод анализа с использованием ионоселективных электродов. Создание новых электродно-активных веществ и применение их в химическом анализе – приоритетное направление развития ионометрии. Целью настоящей работы является поиск новых никельселективных электродов на основе ниобатов никеля-кальция.

Для достижения цели изготовлены угольно-пастовые электроды на основе $\text{Ni}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x = 0,8; 1,0$). Для электродов изучены их электрохимические характеристики: область линейности, крутизна основной электродной функции, зависимость потенциала от рН раствора, потенциометрические коэффициенты селективности (см. таблицу). Исследования проводились с использованием уксусно-ацетатного буферного раствора с рН=4,5. Изготовленные электроды в основном имеют достаточно широкую область линейности: 10^{-6} – 10^{-1} моль/дм³. Для ряда изготовленных электродов удалось установить рабочую область рН, которая составила от 4 до 5,5. Коэффициенты потенциометрической селективности исследуемых электродов определены методом смешанных растворов с постоянной концентрацией мешающего иона. Большая селективность электродов к ионам никеля (II) реализуется в присутствии однозарядных ионов по сравнению с двухзарядными.

Основные характеристики изучаемых электродов

Модификатор	Область линейности, моль/дм ³	Крутизна электродной функции, мВ/рNi
$\text{Ni}_{3,2}\text{Ca}_{0,8}\text{Nb}_2\text{O}_9$ (0,1)	10^{-5} – 10^{-1}	18,4
$\text{Ni}_{3,2}\text{Ca}_{0,8}\text{Nb}_2\text{O}_9$ (0,2)	10^{-6} – 10^{-1}	21,77
$\text{Ni}_{3,2}\text{Ca}_{0,8}\text{Nb}_2\text{O}_9$ (0,3)	10^{-7} – 10^{-1}	19,54
$\text{Ni}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$ (0,1)	10^{-5} – 10^{-1}	17,50
$\text{Ni}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$ (0,2)	10^{-7} – 10^{-1}	19,61
$\text{Ni}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$ (0,3)	10^{-5} – 10^{-1}	22,20

Сконструированные электроды апробированы в методе прямой потенциометрии для определения содержания никеля в модельных растворах с использованием уксусно-ацетатного буферного раствора (рН=4,5). Относительная погрешность измерений не превышает допустимые значения.

**СОРБЦИЯ ЗОЛОТА (III) И ПЛАТИНЫ (IV)
ИЗ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ И БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ
СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛИМИДАЗОЛА**

*Фролова Е.А.⁽¹⁾, Кузнецова К.Я.⁽¹⁾, Петрова Ю.С.⁽¹⁾,
Пестов А.В.^(1,2), Неудачина Л.К.⁽¹⁾*

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

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

В настоящее время область применения благородных металлов в промышленности широка. Наиболее часто в реальных объектах благородные металлы встречаются на фоне избыточного количества других металлов. Поэтому важной задачей является разработка новых сорбентов для селективного извлечения золота (III) и платины (IV) из растворов сложного состава.

Цель работы - изучение сорбции ионов золота (III) и платины (IV) из индивидуальных и бинарных солянокислых растворов сорбентом на основе поливинилимидазола, сшитого 1,4-дибромметилбензолом. Сорбент синтезирован в ИОС УрО РАН под руководством к. х. н. Пестова А.В.

Эксперимент проводили в статистических условиях методом ограниченного объема при значениях pH 1.0–5.0 и в растворах HCl с концентрациями 1, 2 и 3 моль/дм³. Навески исследуемого сорбента массой 0.0200 г помещали в конические колбы и вносили по 50.0 см³ раствора, содержащего ионы соответствующего металла в концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. По истечении 5 суток разделяли фазы фильтрованием, определяли содержание ионов металлов в растворах до и после сорбции. Аналогичным образом изучали сорбцию ионов золота (III) и платины (IV) при их совместном присутствии в растворе.

Исследование показало, что максимальная степень извлечения золота (III) из индивидуальных растворов достигается в диапазоне pH 1.0–5.0 и составляет от 88.0 до 93.9 %. Степень извлечения платины (IV) в данном диапазоне кислотности среды достигает 100 %.

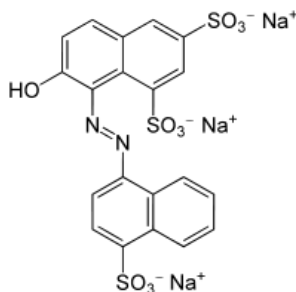
При исследовании сорбции ионов благородных металлов из бинарных растворов установлено, что сорбция ионов золота (III) подавляет сорбцию ионов платины (IV) в диапазоне pH от 1.0 до 5.0. При этом максимальная степень извлечения ионов золота (III) составляет 97.0 %, а степень извлечения платины (IV) не превышает 32.0 %.

Исследована десорбция золота (III) с поверхности поливинилимидазола с использованием двух циклов десорбции 3.5 моль/дм³ раствором хлороводородной кислоты и 1 % раствором тиомочевины в 2 моль/дм³ растворе HCl. Показано, что степень десорбции в данном случае не превышает 53.0 %. Также установлено, что при использовании в качестве регенеранта 1 % раствора тиомочевины в 2 моль/дм³ растворе хлороводородной кислоты десорбция платины (IV) с поверхности сорбента не является количественной.

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ПИЩЕВОЙ ДОБАВКИ E124 В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ***Хамзина Е.И., Бухаринова М.А., Стожко Н.Ю.*Уральский государственный экономический университет
620144, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта/Народной Воли, д. 62/45

Азокраситель пунцовый 4R применяется в пищевой промышленности в качестве добавки E 124 для придания и усиления окраски пищевой продукции. Избыточное потребление продуктов с высокой концентрацией красителя провоцирует развитие аллергических реакции, онкологических заболеваний, расстройства центральной нервной системы. Допустимый уровень содержания красителя пунцовый 4R в безалкогольных напитках не должен превышать 100мг/л.

Электрохимическое определение красителя E 124 основывается на окислении или восстановлении ароматической (OH-) и азо- (-N=N-) групп в его структуре (см. рисунок). Для аналитических целей при определении пунцового 4R часто используют анодный сигнал, возникающий в результате электрохимического окисления азогруппы красителя с образованием радикалов и полимеризованного азофрагмента.



Структурная формула красителя E 124 пунцовый 4R

Разработан новый сенсор на основе углеродного волокна, объемно модифицированного функционализированным поли(диаллилдиметиламмоний хлорид) графеном и фитосинтезированными наночастицами золота. Исследовано электрохимическое поведение красителя E 124 на модифицированном углеволоконном электроде, установлены оптимальные условия формирования и регистрации аналитического сигнала при потенциале 0.75В. Сенсор обеспечивает низкий предел обнаружения 0.6 нМ, хорошую воспроизводимость ($S_r = 4.8\%$) и повторяемость ($S_r = 2.9\%$) аналитического сигнала пунцового 4R. Показано отсутствие влияния компонентов, входящих в состав пищевых продуктов.

Сенсор использован для определения красителя пунцовый 4R в продуктах питания. Правильность полученных результатов оценивалась методом «введено-найдено» и составляет 98–102 %, что подтверждает применимость сенсора для анализа реальных образцов.

**ПРОЦЕДУРА ОСАЖДЕНИЯ ВОЛЬФРАМА, МОЛИБДЕНА,
ЖЕЛЕЗА, ХРОМА, МЕДИ, НИКЕЛЯ, КОБАЛЬТА
ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА МЕТОДОМ ИСП-АЭС**
Холманских И.А.^(1,2), Бардина М.Н.^(1,2), Майорова А.В.^(1,2), Белозерова А.А.^(1,2)

⁽¹⁾ Институт металлургии УрО РАН

620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

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

Для определения содержания селена и теллура в металлургических материалах (стали, сплавы) применяют атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС). Тем не менее прямое ИСП-АЭС-определение селена и теллура в металлургических материалах затруднительно вследствие спектральных помех от присутствующих в составе материалов макрокомпонентов, поэтому на практике, как правило, используют предварительное отделение аналитов от матрицы. В литературе имеются сведения об осаждении вольфрамат-ионов с помощью реагента-осадителя $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Однако поведение других макрокомпонентов (Mo, Fe, Cr, Cu, Ni, Co) при таком осаждении не исследовано.

Проведены исследования по оптимизации условий совместного осаждения (W, Mo, Fe, Cr, Cu, Ni, Co) с помощью $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и NaF. Эксперименты проводились на модельных растворах. Концентрации макрокомпонентов в растворе составляла 600 мг/дм^3 , аналита (Se или Te) 0.5 мг/дм^3 . Для создания среды, имитирующей растворенный в кислотах материал стали или сплава, в модельные растворы добавляли концентрированные хлороводородную (2 см^3 , 37 мас. %), фтороводородную (3 см^3 , 40 мас. %) и азотную кислоты (2 см^3 , 95 мас. %).

Концентрации макроэлементов измеряли методом ИСП-АЭС.

При варьировании значений pH в диапазоне от 0 до 4.5 установлено, что при $\text{pH} = 1$ содержание вольфрама составляет менее 1 масс. % от исходного. Данное значение pH выбрано для дальнейших исследований по совместному осаждению макрокомпонентов (W, Mo, Fe, Cr, Cu, Ni, Co).

Для полного осаждения макрокомпонентов вольфрама, молибдена (менее 0.1 масс. % от исходного) необходимо использование реагента $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ массой 6 и 8 г соответственно. При использовании NaF массой 3 г концентрация хрома и железа составляет менее 0.1 масс. % от исходного в связи с образованием труднорастворимых фторсодержащих осадков состава Na_3CrF_6 , Na_3FeF_6 . Содержание никеля и кобальта после процедуры отделения с помощью $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и NaF находится в интервале от 30 до 55 масс. % от исходного, что связано с образованием водорастворимых фторсодержащих осадков состава: Na_2CuF_4 , Na_2NiF_4 и Na_2CoF_4 . Таким образом, применение $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и NaF в качестве осадителей позволяет эффективно устранить матричное влияние на аналитические спектральные линии селена и теллура от Fe, W, Mo, Cr.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-23-00138).

**БЕСФЕРМЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕАТИНИНА С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛЕВОГО ТРАНЗИСТОРА С РАСШИРЕННЫМ
ЗАТВОРОМ, МОДИФИЦИРОВАННЫМ КОМПЛЕКСАМИ МЕДИ (II)
С НОВЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ 2,2'-БИПИРИДИНА**

*Чеботарева Д.В., Изможерова Ю.В., Охохонин А.В.,
Мосеев Т.Д., Вараксин М.В., Матерн А.И., Козицина А.Н.*

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

Важный маркер нарушения функционирования почек – это отклонения уровня креатинина в крови. Биосенсоры обладают высокой селективностью и чувствительностью, но имеют ряд недостатков. Поэтому замена ферментов синтетическими аналогами в конструкции биосенсоров является актуальной задачей.

Согласно литературе, если комплекс меди (II) иммобилизован на поверхности электрода в присутствии креатинина, то происходит изменение поверхностного потенциала. Оно линейно зависит от логарифма концентрации аналита в растворе, изменение можно точно измерить, если электрод соединен с затвором полевого транзистора, подключенного к бипотенциостату (т.н. полевой транзистор с расширенным затвором, Extended Gate Field-Effect Transistor, EGFET).

Цель данной работы заключалась в определении креатинина с использованием комплексов меди (II) с новыми производными 2,2'-бипиридина в качестве рецепторов, иммобилизованных на расширенном затворе полевого транзистора.

Электрохимические исследования проводили в натрий-фосфатном буферном растворе (рН=6) с использованием бипотенциостата/гальваностата Metrohm Autolab PGSTAT302N (Metrohm AG, Нидерланды) и полевого транзистора с расширенным затвором (EGFET). Рабочий дисковый стеклоглеродный электрод (GCE), с нанесенным на него комплексом меди (II) соединен с затвором полевого транзистора (N-MOSFET). Исследовали пять органических комплексов меди (II), различающиеся наличием или отсутствием фторсодержащих функциональных фрагментов и карбоксильной группы в составе 2,2'-бипиридина.

Были зарегистрированы характеристические кривые транзистора, т. е. зависимости тока на стоке N-MOSFET от потенциала между затвором и истоком при разной концентрации креатинина. Наблюдалась линейная зависимость изменения напряжения отсечки от десятичного логарифма концентрации креатинина в ячейке в диапазоне (0,02–0,1) мМ. Наибольшая чувствительность к креатинину из представленных комплексов меди (II) у органического комплекса с бипиридиновым лигандом, модифицированным радикалом пентафторфенила: 109 ± 6 мВ/декада, предел обнаружения креатинина 0,018 мкМ ($P=0,95$, $n=5$).

Рассмотренные органические комплексы меди (II) являются перспективными синтетическими рецепторами для бесферментного определения креатинина в составе сенсора на основе полевого транзистора с расширенным затвором.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 20-73-10077).

**ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРЕФТАЛАТА МЕДИ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ
МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ
СО СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ ОПРЕДЕЛЕНИЕМ**

Черноморова М.А., Жинжило В.А., Уфлянд И.Е.

Южный федеральный университет

344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Б. Садовая, д. 105/42

Загрязнение окружающей среды растет во всем мире из-за увеличения численности населения и промышленного развития. Одним из загрязнителей являются красители, поскольку многие из них могут нанести вред здоровью человека и даже проявляют канцерогенную активность

Целью настоящей работы была разработка простого спектрофотометрического метода определения пищевых добавок с использованием MOF на основе терефталата меди в качестве адсорбента.

Для достижения этой цели была определена адсорбция на сорбенте (зависимость адсорбции от времени, концентрации, pH, дозы сорбента), изучен механизм адсорбции, определены возможности применения данного сорбента для твердофазной экстракции пищевых красителей из пищевых продуктов.

Си-содержащий MOF на основе терефталевой кислоты был получен и охарактеризован методами элементного анализа, РФА, ИК-спектроскопии, изучена его морфология с помощью СЭМ. Установлено, что синтезированный сорбент представляет собой кристаллы длиной от 30 до 100 мкм и толщиной 10 мкм. Данные других анализов соответствуют структуре MOF, удовлетворительно согласуются с опубликованными ранее и расчетными величинами. Проведенные адсорбционные исследования на модельных соединениях (ряде красителей) показали удовлетворительные адсорбционные свойства, а процесс адсорбции лучше всего описывается моделью изотермы Ленгмюра ($R^2 > 0,997$). Адсорбционная емкость сорбента на примере метилового оранжевого составила 358,40 мг/г. Кинетика адсорбции удовлетворительно описывается как моделью псевдопервого, так и моделью псевдовторого порядка. Рассчитаны термодинамические характеристики процесса адсорбции. Экспериментально установлено, что синтезированный сорбент в условиях лабораторных исследований может функционировать без ощутимой потери эффективности в течении четырех рабочих циклов - сорбция-десорбция. Исследования, связанные с твердофазной экстракцией пищевых красителей в напитках показали высокую эффективность данного сорбента, легко экстрагирую красители из водной фазы, а при последующем элюировании удается не только выделить красители с хорошим выходом, но и разделить их на хроматографической колонке. Высокое извлечение красителя показало, что терефталат меди может быть использован в качестве адсорбента для удаления красителей из водных растворов, легкую его регенерацию с целью повторного использования.

**АПРОБАЦИЯ $\text{Sr}_4\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ И $\text{Sr}_3\text{PbNb}_2\text{O}_9$ В КАЧЕСТВЕ МАТЕРИАЛОВ
МЕМБРАН ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ***Чиликин А.В., Штин С.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Свинец относится к тяжелым металлам. Соединения свинца токсичны при превышении ПДК в окружающей среде. Содержание свинца необходимо контролировать во многих промышленных, природных и биологических объектах. Свинец – яд, который накапливается в костях, почках и печени человека, угнетая иммунную систему. Он способен накапливаться при недостатке цинка, магния и кальция. Реакция организма на воздействие свинца, проявляется изменением активности ферментов, в первую очередь, катализирующих реакции окислительного распада углеводов, так как они являются основными субстратами энергетического обмена, а процессы приспособления сопряжены с изменением энергообеспеченности физиолого-биохимических процессов. Поэтому при воздействии свинца мобилизуются энергетические ресурсы, что отражается на соотношении анаэробных и аэробных реакций в ходе гликолиза и гликогенолиза и, соответственно, на активности такого ключевого фермента, как лактатдегидрогеназа. А также свинец реализует свое токсическое действие в организме животных за счет неконкурентного ингибирования каталитической активности ряда ферментов, так как обладает способностью вступать в химическое взаимодействие с тиогруппами аминокислот, входящих в состав белковой части (апофермента) молекулы и участвующих в образовании его активных центров. Потенциометрический метод анализа с использованием ионоселективных электродов является точным, чувствительным и экспрессным для определения содержания Pb^{2+} в различных объектах. Перспективное направление развития ионометрии – получение новых электродноактивных материалов и внедрение их в аналитическую практику. Целью настоящей работы является поиск новых свинецселективных электродов на основе ниобатов стронция-свинца.

Для достижения цели изготовлены угольно-пастовые электроды (УПЭ) на основе $\text{Sr}_4\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Sr}_3\text{PbNb}_2\text{O}_9$ с использованием в качестве связующего вазелинового масла. Для электродов изучены электрохимические характеристики: область линейности, крутизна электродной функции, зависимость потенциала от рН раствора, потенциометрические коэффициенты селективности. Предел обнаружения изученных электродов достигает $1,0 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³. Рабочая область рН не установлена, что свидетельствует о необходимости строго поддерживать значение рН растворов при работе с УПЭ. Коэффициенты потенциометрической селективности исследуемых электродов определены методом смешанных растворов с постоянной концентрацией мешающего иона. Показана большая селективность электродов к ионам Pb^{2+} в присутствии однозарядных ионов по сравнению с двухзарядными.

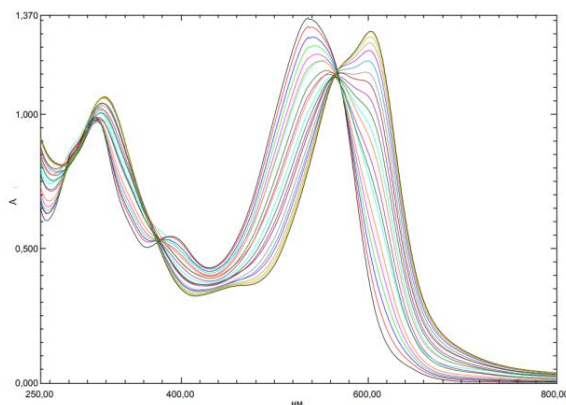
ИССЛЕДОВАНИЕ ПИЩЕВОГО ЛИСТОВОГО ЖЕЛАТИНА В КАЧЕСТВЕ ТВЕРДОФАЗНОГО РЕАГЕНТА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ МЕДИ (II) В ВОДНЫХ ОБЪЕКТАХ

Ширяев Н.Р., Мельник Т.А., Маслакова Т.И.

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

Бис-азопроизводные хромотроповой кислоты, иммобилизованные на оптически прозрачной матрице, перспективны в качестве органических реагентов для спектрофотометрической и визуальной индикации ионов тяжелых металлов.

Методом спектрофотометрического титрования показано, что при взаимодействии с ионами Cu(II) арсеназо III образует комплексное соединение состава L:Cu, 1:1 ($\lambda_{\text{max}}=602$ нм). Очевидно, что в слабокислой среде реакционноспособной является одна из арсогрупп реагента. Контрастность реакции составляет 64 нм (см. рисунок), изменение окраски раствора наблюдается от красно-малиновой до синей.



Спектры поглощения арсеназо III при титровании водным раствором ацетата меди (II)
($C_{\text{Ar,III}}=5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{Cu}}=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

При иммобилизации арсеназо III на пищевой листовой желатин Ewal в течение 2–20 минут твердофазный носитель окрашивается в малиновый цвет ($\lambda_{\text{max}}=550$ нм).

При контакте с раствором соли Cu(II) твердофазный реагент приобретает синюю окраску ($\lambda_{\text{max}}=612$ нм). Отмечено, что изменение интенсивности окраски реагента зависит от содержания металла, что позволило разработать тест-средства для определения ионов Cu(II) в водных объектах окружающей среды.

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ РАСТВОРА НА СОРБЦИЮ ПАЛЛАДИЯ (II) *o*-СУЛЬФОАМИНОПОЛИСТИРОЛАМИ

Юнусов Н.Н., Жарков Г.П., Петрова Ю.С., Неудачина Л.К.

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

В настоящее время на кафедре аналитической химии и химии окружающей среды ИЕНиМ УрФУ активно развивается направление, связанное с изучением свойств новых сорбционных материалов на основе сульфозетилированных аминопалимеров.

Целью данной работы являлось изучение сорбционных свойств *o*-сульфоаминополистирола со степенью модифицирования 0,35 (САП 0,35) и 0,87 (САП 0,87) по отношению к палладию (II) в интервале рН от –0,5 до 3. Сорбенты синтезированы в ИОС УрО РАН под руководством к.х.н. А.В. Пестова.

Исследование влияния кислотности среды раствора на сорбцию палладию (II) преимущественно в виде $[PdCl_4]^{2-}$ проводили в статических условиях методом ограниченного объема при постоянной ионной силе равной 3 моль/дм³ (HCl/NaCl). Значения рН от –0,5 до 3,0 поддерживали путем добавления определенных количеств соляной кислоты. Объем раствора составлял 50,0 см³, концентрация палладию (II) – $8,6 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, масса сорбента – 0,0100 г, время контакта фаз – 24 часа. Концентрацию палладию (II) до и после сорбции контролировали с помощью спектрофотометра Unicо 2100 по реакции с тиокарбамидом.

В ходе проведенного исследования получена зависимость сорбции ионов палладию (II) САП 0,35 и САП 0,87 от кислотности среды при постоянной ионной силе раствора. Выявлено, что степень извлечения ионов палладию (II) в интервале рН от –0,5 до 0 составляет 29 % и 64 % для САП 0,35 и САП 0,87, соответственно. В пределах рН от 1,0 до 3,0 степень извлечения равняется 86 % и 100 % для САП 0,35 и САП 0,87, соответственно. По полученным данным можно сделать ряд выводов:

1) с увеличением степени модифицирования сорбция ионов палладию (II) возрастает, что связано с увеличением удельной концентрации сульфогрупп;

2) в сильно кислых растворах (рН = –0,5÷0,0) уменьшение сорбционной способности *o*-сульфоаминополистирола связано с полным протонированием аминогруппы, это приводит к невозможности образования координационной связи атома азота с ионом палладию (II);

3) сорбция ионов палладию (II) при достаточно высокой концентрации ионов водорода (от 3 до 1 моль/дм³) реализуется, по всей видимости, за счет электростатического взаимодействия заряженных частиц ($-NH_3^+$ с $[PdCl_4]^{2-}$).

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

**СОРБЦИЯ ИОНОВ ПАЛЛАДИЯ (II) И ЗОЛОТА (III)
ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ
СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛИМИДАЗОЛА**

*Якурнова О.Д.⁽¹⁾, Кузнецова К.Я.⁽¹⁾, Петрова Ю.С.⁽¹⁾,
Пестов А.В.^(1,2), Неудачина Л.К.⁽¹⁾*

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

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

Золото и палладий имеют разнообразное применение во многих отраслях промышленности. В реальных объектах благородные металлы присутствуют совместно с другими металлами. Поэтому важной задачей является разработка сорбентов для селективного разделения и концентрирования ионов благородных металлов после вскрытия соответствующих объектов.

Целью работы является изучение сорбции ионов палладия (II) и золота (III) при совместном присутствии из многокомпонентных систем сорбентом на основе поливинилимидазола, сшитого 1,4-дибромметилбензолом. Сорбент синтезирован в Институте органического синтеза УрО РАН под руководством к. х. н. Пестова А.В.

Сорбцию ионов палладия (II) и золота (III) изучали из многокомпонентных солянокислых растворов, содержащих ионы меди (II), кадмия (II), никеля (II), кобальта (II), цинка (II) методом ограниченного объема в интервале pH 1.0–5.0, а также из растворов с концентрацией HCl 1, 2, 3 моль/дм³. В конические колбы помещали 0.0200 г исследуемого сорбента и добавляли 50.0 см³ раствора, содержащего исследуемые ионы металлов в концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. По истечении 5 суток, сорбент отделяли от раствора на фильтре «синяя лента». Концентрацию ионов металлов в фильтрате определяли методом ААС.

Установлено, что исследуемый сорбент селективно извлекает ионы палладия (II) и золота (III) в интервале pH от 1.0 до 5.0. Для ионов палладия (II) степень извлечения в данном интервале кислотности уменьшается от 64 до 57 %, для ионов золота (III) увеличивается от 63 до 88 %. Сорбция сопутствующих ионов переходных металлов практически полностью подавляется. Исследована кинетика сорбции исследуемых ионов металлов при pH 1.0. Установлено, что равновесие в системах «раствор солей металлов - сорбент» достигается в течение 20 минут контакта фаз. Десорбцию ионов металлов с поверхности поливинилимидазола проводили с помощью 25.0 см³ 1 % раствора тиомочевины в 3 моль/дм³ HCl. Установлено, что десорбция является количественной.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства "Приоритет-2030".

**STUDY OF THE COMPLEX FORMATION OF Ti(IV)
WITH THE AZO DERIVATIVE OF PYROGALLOL
IN THE PRESENCE OF A THIRD COMPONENT**

Ragimova A.J.⁽¹⁾, Mardanova V.I.⁽²⁾, Hajiyeva S.R.⁽²⁾, Chyragov F.M.⁽²⁾

⁽¹⁾ Gazakh branch of Baku State University

AZ3500 Gazakh city, st. Heydar Aliyev 208

⁽²⁾ Baku State University

AZ1148, Azerbaijan, Baku, st. Z. Khalilova 23

The widespread use of titanium in modern technology, in particular the nuclear and element industries, medicine, in the production of various grades, steel and alloys, necessitates the creation of fast, selective and sensitive methods for determining it both in finished products and in environmental objects. Therefore, the use of azo compounds synthesized on the basis of pyrogallol for the determination of titanium in the presence of the third component from a practical point of view is an urgent task.

The interaction of Ti (IV) with 2,3,4-trihydroxy-3'-fluoroazobenzene (R_1) in the presence and absence of phenantroline (Phen), α , α' -dipyridine (α , α' -dip), and bato-phenantroline (B-phen) and 2,2',3,4-trihydroxy-3'-nitro-5'-sulfoazobenzene (R_2) in the presence of cationic surfactants (SAS) - cetylpyridinium chloride, cetylpyridinium bromide and cetyltrimethylammonium bromide. was studied spectrophotometric method. The effect of medium pH, time, temperature, and concentration of reacting components on the formation of mixed-ligand complexes was studied. The interval of concentration subject to Beer's law has been established, and the effect of foreign ions and masking substances on the determination of titanium (IV) in the form of mixed ligand complexes has been studied (see the table). A technique has been developed for the spectrophotometric determination of the microquantity of titanium in sea sand taken on the coast of the Caspian Sea, near the village of Turkan

Spectrophotometric characteristics of titanium (IV) complexes

Complexes	pH _{opt}	λ_{\max} , nm	$\epsilon_{\max} \cdot 10^{-4}$ M	M:R	Obeying to Beer's law, mkg/ml
TiR ₁	5,0	428	1,67±0,04	1:2	0,19–1,54
TiR ₁ -Фен	3,0	477	1,82±0,03	1:2:2	0,05–1,92
TiR ₁ - α, α' -дип	4,0	443	1,64±0,04	1:2:2	0,10–1,94
TiR ₁ - B-фен.	3,5	440	1,78±0,01	1:2:2	0,05–1,92
TiR ₂	4,5	465	2,80±0,04	1:2	0,10–1,8
TiR ₂ -SPCl	3,5	472	3,10±0,03	1:2:2	0,10–1,92
TiR ₂ -SPBr	3,5	476	3,28±0,04	1:2:2	0,10–1,92
TiR ₂ -SPMABr	3,5	480	3,39±0,01	1:2:2	0,08–1,92

**ВЛИЯНИЕ α - И β -ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ НА РАЗДЕЛЕНИЕ
ИЗОМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ ПЛОСКОГО И ОБЪЕМНОГО СТРОЕНИЯ
В УСЛОВИЯХ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Базилин А.В., Чупина В.П., Яшкин С.Н.

Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

В условиях равновесной газожидкостной хроматографии исследована термодинамика сорбции бензола, адамантана и их производных, а также некоторых производных *n*-алканов на насадочной колонке с НЖФ глицерин+ β -циклодекстрин и капиллярной колонке α -Dex 120 (НФ: 20% перметилированных α -ЦД иммобилизованных в SPB-35 поли(35%-фенил/65%-диметилсилоксан). Определены значения констант равновесия "предельно разбавленный раствор - паровая фаза", значения равновесных теплот и энтропий сорбции, а также значения констант (K_{CA}), теплот и энтропий комплексообразования для исследованных производных бензола и адамантана с молекулами α - и β -ЦД. Показано, что на значения термодинамических характеристик сорбции существенное влияние оказывает реализация макроциклического эффекта, связанного с образованием комплексов включения "сорбат – (α) β -ЦД". Показано, что образование прочных комплексов между β -ЦД и производными адамантана обуславливает заметные различия в сорбции молекул линейного и каркасного строения. Установлено влияние особенностей молекулярной структуры производных адамантана на закономерности их удерживания на сорбенте глицерин- β -ЦД. Сделаны выводы о селективных свойствах системы глицерин- β -ЦД в отношении структурных изомеров в ряду производных адамантана.

Показана высокая структурная селективность НЖФ α -Dex 120 в отношении *орто*-/*мета*-/*пара*-изомеров производных бензола, характеризующихся высокими значениями факторов разделения. Порядок выхода позиционных изомеров следующий: *пара*-<*мета*-<*орто*-. На нативной НЖФ (SPB-35) *пара*-изомер удерживается немного сильнее *мета*-изомера. Причиной высокой *мета*-/*пара*-селективности является возможность образования между молекулами ароматических производных и молекулами α -ЦД прочных комплексов включения "гость-хозяин". Ключевым фактором, определяющим прочность комплексов является геометрическое соответствие размеров молекул сорбатов и внутренней полости α -ЦД (0.52 нм). На основании полученных данных по удерживанию были рассчитаны величины констант, а также значения теплот и энтропий комплексообразования. Установлено, что в отличие от производных бензола, большие по геометрическим размерам молекулы производных адамантана комплексов включения на НЖФ α -Dex 120 не образуют. Напротив, на НЖФ с добавками β -ЦД значения констант комплексообразования для производных бензола заметно ниже по сравнению с производными адамантана, что объясняется различиями в размерах внутренней полости α - и β -ЦД.

СИНТЕЗ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА НА ОСНОВЕ ТИТАНСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА

Балагова М.З., Шахмурзова К.Т., Хаширова С.Ю.

Кабардино-Балкарский государственный университет
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, д. 173

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) – полукристаллический полимер, получаемый при поликонденсации этиленгликоля (ЭГ) и терефталевой кислоты (ТФК). Популярность материала объясняется уникальным комплексом его свойств. Благодаря химической стойкости, инертности и барьерным свойствам в сочетании с хорошей перерабатываемостью он практически вне конкуренции по сравнению с другими крупнотоннажными полимерными материалами того же назначения.

В настоящее время ПЭТФ производится с использованием сурьмяных катализаторов. Однако сурьма является токсичным металлом и относится ко 2 классу опасности, в связи с этим актуальна замена катализатора на малотоксичные и эффективные – титансодержащие катализаторы. Они обладают более высокой каталитической активностью, чем оксид сурьмы, не загрязняют заводское оборудование, использование их в виде раствора позволяет упростить и повысить безопасность процесса синтеза. Однако титансодержащие катализаторы приводят к окрашиванию ПЭТФ (придают желтизну).

Цель работы заключалась в исследовании влияния титансодержащих катализаторов на основные свойства ПЭТФ. В работе представлены результаты исследования синтеза полиэтилентерефталата при варьировании температурных режимов и титансодержащих катализаторов: тетраизопропоксититана (ТИПТ), тетрабутоксититана (ТБТ) различной концентрации (от 100 до 300 ppm). Проведены комплексные исследования синтезированных образцов методами ИК-спектроскопии, ТГА, ДСК, определены такие показатели, как кислотное число, концевые карбоксильные группы и показатели прозрачности L и цветности b.

Показано, что увеличение концентрации ТБТ приводит к плавному увеличению характеристической вязкости полимера (0,54–0,62 дл/г). Однако с увеличением его концентрации наблюдается увеличение желтизны образцов, что может свидетельствовать об образовании низкомолекулярных веществ, в частности ацетальдегида, приводящего к желтизне гранул ПЭТФ.

Как и в случае с ТБТ увеличение концентрации ТИПТ с 100 до 300 ppm приводит к увеличению характеристической вязкости (0,61–0,69 дл/г) и способствует пожелтению образцов, что свидетельствует о том, что природа лиганда алкоксидов титана влияет на их активность. Синтезированные полимеры как на основе ТБТ, так и на основе ТИПТ характеризуются большими значениями характеристической вязкости.

**PRECONCENTRATION OF URANIUM AND THORIUM
BY CHELATEFORMING SORBENTS
IN VARIOUS ENVIRONMENTAL OBJECTS**

Bahmanova F.N., Hadjieva S.R., Chiragov F.M.

Baku State University
AZ1148, Baku, Z. Khalilov, 23

The problem of determination in water of small amounts of toxic ions, radioactive metals belonging to one of the most environmentally hazardous pollutants, is still relevant for environmental monitoring. Despite the great success of modern instrumentation, there remains a need pre-concentration. The main methods for this are the sorption. The need to develop highly selective methods for the isolation and separation of radioactive elements is associated with the growing interest in methods for their determination both in technological solutions for the processing of environmental objects. The most dangerous are long-lived thorium and uranium radionuclides, which can be contained in various environmental objects, waste and technological solutions. To determine and isolate thorium from natural and industrial objects by preconcentration, natural and synthetic sorbents are often used. Currently, chelating sorbents are mainly used as a synthetic sorbent for preconcentration and determination of thorium and uranium. In this paper, we discuss the results of studies on the extraction and concentration of trace uranium and thorium by chelateforming polymer sorbent with the amine fragments. Solution of uranium and thorium, prepared by dissolving accurately weighed their salts in distilled water. Work solutions were prepared by dissolving of initial solution. For making of needed acidity we used phycsanal HCl, NaOH and ammonium-acetate buffer solution. To create a constant ionic force, we used KCl. We applied a new polymer chelateforming sorbent with amine fragments. pH of solutions we measured by ionometr PHS-25 with glass electrod. Concentrations of solutions were measured using photometric method. Investigated the dependence sorption capacity from the acidity of the solution. Sorption of uranium and thorium was made of the volume of 25 ml. The sorption capacity is maximal at pH 4–6. The sorption capacity of the sorbent increases with increasing of concentration of uranium and thorium in solution and the sorption capacity is maximal when concentration of metals equals to $6 \cdot 10^{-3}$ mol/l. It is known that the ionic strength of the solution affects the flexibility of solid-state matrix and functional groups of the analytical reagent. Therefore, studied the dependence of analytical signal on the concentration of KCl solution in the range of 0,1–1,2 M. Noted the negative effect of increasing ionic strength on the properties of the sorbent, which is explained by shielding of the coordination-active groups of ions of the electrolyte. All further experiments were carried out in solutions with ionic strength 0.8 (KCl). Sorption equilibrium is reached within 2.5 hour of contact solution with the sorbent. The influence of some mineral acids and their concentrations on desorption of uranium and thorium from the sorbent was studied. The experiment shows that the maximal desorption of uranium and thorium goes on in HClO₄. The technique apply to determine of uranium and thorium In the waste waters.

ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ САМАРИЯ (III) В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ «АНТИПИРИН – БЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА – НИТРАТ НАТРИЯ – ВОДА»

Беляева П.С., Дегтев М.И., Ельчищева Ю.Б.

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

Исследована экстракция микро и макроколичеств ионов самария (III) в водной расслаивающейся системе антипирин (АП) – бензойная кислота (БК) – нитрат натрия в интервале pH (3,0 – 6,0) без применения органического растворителя. Установлены оптимальные условия расслаивания изучаемой системы. Расслаивание исследовали в градуированных пробирках емкостью 20,0 – 25,0 мл при нагревании на водяной бане до 85 °С и встряхивании пробирок в течении 15 минут. Концентрации компонентов; моль/л: АП – 0,6, БК – 0,3, NaNO₃ – 2,0; объем водной фазы 10,0 – 20,0 мл, исследуемая концентрация ионов самария (III) в диапазоне от 30 мкг до 30 мг. После расслаивания наблюдаем: верхняя фаза – водная, нижняя фаза – органическая (ОФ), объемом 1,2 – 1,3 мл, содержит комплекс самария (III) состава [(АП)₂SmБК(NO₃)₂], который сольватирован органической солью – бензоатом антипириния. Изотерма экстракции показала высокую экстракционную емкость 111,7 мг Sm (III) в объеме ОФ – 1,2 мл. При насыщении ионами самария (III) ОФ переходит в твердую фазу, которая растворяется в 10 мл 2 моль/л HCl при нагревании или в изопропиловом спирте.

После экстракции концентрацию макроколичеств Sm (III) определяли комплексонометрическим методом. Для определения микроколичеств ионов Sm (III) разработана спектрофотометрическая методика с ксиленоловым оранжевым (КО). Зарегистрированы спектры поглощения КО и его комплекса с ионами Sm (III). Максимальное светопоглощение комплексного соединения наблюдается при длине волны 577 нм при pH 5,30. Фотометрический реагент при оптимальной длине волны не поглощает. Контрастность спектрофотометрической реакции составляет 143 нм. Определены оптимальные условия спектрофотометрической реакции – объем аммиачно-ацетатного буферного раствора с pH ~ 5,30 составляет 0,50 мл, количество КО – 2,00 мл ($C_{КО} = 8,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л). Комплекс самария (III) с КО образуется мгновенно и устойчив в течении суток. Закон Бургера–Ламберта–Бера выполняется в широком интервале концентраций 12,5 – 300,0 мкг Sm (III) в 25 мл раствора. Относительная ошибка спектрофотометрического определения составляет 1,93 %. Молярный коэффициент светопоглощения комплекса Sm (III) с КО составляет 18322, что свидетельствует о хорошей чувствительности фотометрической реакции. Методом изомолярных серий установлен состав комплексного соединения – [Sm (III)]:[КО] = 1:1.

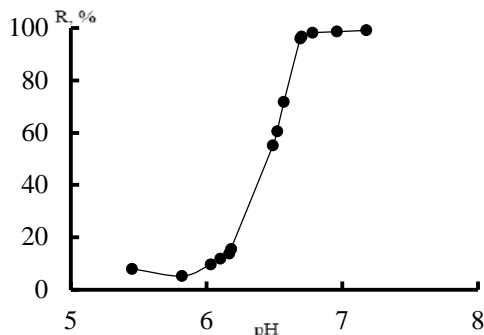
СОРБЦИЯ ИОНОВ СВИНЦА (II) ХИТОЗАНОМ*Ворончихина Е.А., Чернова С.П.*Удмуртский государственный университет
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д. 1

В настоящее время использование биополимеров природного происхождения в качестве сорбентов для разделения, концентрирования, удаления ионов тяжелых металлов из природных и сточных вод вызывает большой интерес. К таким сорбентам относится хитозан, который получают путем дезацетилирования хитина. Сорбент обладает химической стойкостью, селективностью к ионам тяжелых металлов, является недорогим биополимером.

Целью настоящей работы является исследование сорбционных свойств хитозана по отношению к ионам свинца (II) в статических условиях.

Сорбционными центрами хитозана, участвующими в связывании ионов металлов являются аминокгруппы. Предполагается, что механизм связывания ионов свинца (II) хитозаном заключается в образовании поверхностных комплексов по следующей схеме: $\text{Chitozan-NH}_2 + \text{M}^{2+} \leftrightarrow \text{Chitozan-NH}_2\text{-M}^{2+}$.

В работе использован хитозан, полученный на предприятии ООО «Биопрогресс» (степень дезацетилирования 85%). При исследовании кинетической зависимости установлено, что для достижения равновесия в системе достаточно 30 минут. Одним из факторов, влияющих на степень сорбции, является кислотность среды. Изучение влияния кислотности среды показало, что при значении $\text{pH} < 5,0$ хитозан практически не связывает ионы свинца (II), тогда как дальнейшее увеличение pH раствора приводит к росту степени сорбции (см. рисунок). Значение pH , соответствующее 50% сорбции (pH_{50}) составляет 6,5. Сорбционная емкость хитозана по отношению к ионам Pb(II) установлена на основании изотермы сорбции при значении pH 6,3 и исходя из модели Ленгмюра составляет 1,12 ммоль/г.



Зависимость степени сорбции ионов Pb(II) от кислотности среды на хитозане

Таким образом, исследуемый сорбент способен эффективно извлекать ионы Pb(II) из водных растворов в статических условиях.

**НЕИНВАЗИВНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛЮКОЗЫ, ИНСУЛИНА,
ХОЛЕСТЕРИНА И МОЧЕВОЙ КИСЛОТЫ В СЛЮНЕ
МЕТОДОМ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ ИНЖЕКЦИОННОЙ
АМПЕРОМЕТРИИ НА ЭЛЕКТРОДАХ,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЧАСТИЦАМИ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА**

Гафизатова И.А., Челнокова И.А., Шайдарова Л.Г.

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

Контроль уровней глюкозы и инсулина необходим для диагностики и лечения сахарного диабета. Это заболевание сопровождается повышенным уровнем холестерина (ХС) и заболеваниями мочевыводящих путей и почек вследствие нарушенного обмена мочевой кислоты (МК). Разработка экспрессных и селективных способов определения рассматриваемых биологически активных соединений (БАС) представляет большой интерес для медицинской диагностики.

Последовательный инъекционный (ПослИ) анализ часто используют для определения маркеров заболеваний в биологических жидкостях человека.

В настоящей работе изучена возможность определения глюкозы, инсулина, ХС и МК в ПослИ-системе с амперометрическими детекторами на основе планарных электродов с одним (ПЭ) и двумя (ДПЭ) рабочими углеродными электродами с электроосажденными частицами никеля (Ni-ПЭ, Ni-ДПЭ) и кобальта (Со-ПЭ, Со-ДПЭ).

Установили, что осажденные на поверхности ПЭ частицы никеля, каталитически активны при электроокислении глюкозы, инсулина и ХС в щелочной среде, а частицы кобальта – при электроокислении всех рассматриваемых БАС в нейтральной среде.

При регистрации аналитического сигнала в ПослИ-системе билогарифмическая зависимость тока от концентрации аналита, полученная на электроде Ni-ПЭ, линейна в диапазоне до 5×10^{-6} М для глюкозы, 1×10^{-6} М для инсулина, 5×10^{-6} М для ХС, а на электроде Со-ПЭ – до 1×10^{-3} М для глюкозы, 5×10^{-8} М для инсулина, 5×10^{-7} М для ХС, 5×10^{-8} М для МК.

Одновременное определение рассматриваемых БАС проводили с помощью двухканальной ПослИ-системы с двумя амперометрическими детекторами на основе модифицированных ДПЭ: электрод Ni-ДПЭ использовали для определения глюкозы и инсулина и электрод Со-ДПЭ – для определения ХС и МК. Установлено, что присутствие матричных компонентов не мешают определению рассматриваемых БАС. Наблюдается хорошая сходимость результатов определения аналитов ($S_r < 5\%$). Разработанный способ ПослИ-амперометрического определения рассматриваемых биомаркеров использовали для неинвазивного анализа слюны.

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»).

**ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЕ ИНЖЕКЦИОННОЕ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИТАМИНОВ ГРУППЫ В
НА ЭЛЕКТРОДАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИНАРНЫМИ
СИСТЕМАМИ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МАРГАНЦА,
ВИСМУТА И ЗОЛОТА, ПРИ НЕИНВАЗИВНОМ АНАЛИЗЕ СЛЕЗ**

Гафиатова И.А., Челнокова И.А., Шайдарова Л.Г.

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

Тиамин (V_1), рибофлавин (V_2), пиридоксин (V_6) и цианокобаламин (V_{12}) относятся к витаминам группы В. Дефицит витаминов группы В проявляется преимущественно в виде нарушений со стороны нервной системы и органов кровотока. В связи с необходимостью контроля содержания этих витаминов в физиологических жидкостях для клинической диагностики актуальной задачей является разработка новых неинвазивных способов их определения.

Для количественного определения органических соединений используют последовательный инъекционный (ПослИ-) анализ с амперометрическими детекторами на основе модифицированных электродов.

В настоящей работе была изучена каталитическая активность оксидов марганца (MnO_x), висмута (BiO_x), золота (AuO_x) и бинарных систем на их основе, электроосажденных на поверхности планарных углеродных электродов с одним (ПЭ) и двумя рабочими электродами (ДПЭ), при электроокислении витаминов V_1 , V_2 , V_6 и V_{12} в условиях ПослИ-анализа.

Установлено, что осадки MnO_x , BiO_x , AuO_x , бинарных систем BiO_x - MnO_x , и MnO_x - AuO_x каталитически активны при электроокислении витаминов V_1 , V_2 , V_6 и V_{12} в кислой среде. Каталитические свойства бинарных систем по сравнению с индивидуальными компонентами проявляются в большей степени, что отражается в большей величине каталитического эффекта и в более широком диапазоне линейной зависимости тока от концентрации рассматриваемых витаминов.

Для селективного определения всех четырех витаминов использовали двухдетекторную ПослИ-систему с двумя амперометрическими детекторами на основе ДПЭ. Один ДПЭ модифицировали бинарной системой BiO_x - MnO_x для определения витаминов V_2 и V_6 , другой – MnO_x - AuO_x для определения витаминов V_1 и V_{12} . Для селективного определения V_1 в присутствии V_6 один из рабочих электродов ДПЭ с бинарной системой MnO_x - AuO_x покрывали пленкой из поливинилпиридина. Использование предложенной схемы ПослИА повысило селективность, экспрессность и производительность анализа до 960 определений/час.

Разработанный способ определения витаминов группы В был использован при анализе слезной жидкости. Определено, что присутствие матричных компонентов не мешает определению витаминов.

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»).

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИСЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ DFT
ПЛАТИНЫ С ПРОИЗВОДНЫМИ ПИРИДИНА***Гигава А.М., Веселов И.Н.*Тверской государственный университет
170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33

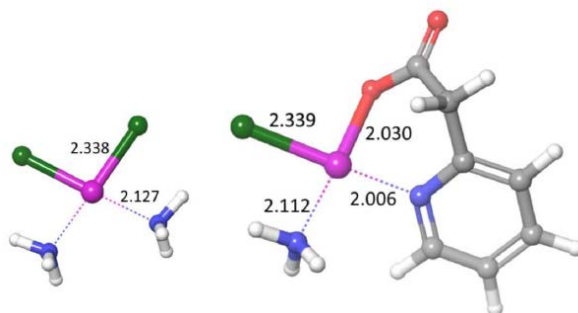
Комплексы платины (II) с органическими лигандами широко используются в качестве противораковых средств за счет их высокой токсичности. Вместе с тем проводится много исследований с целью сделать противоопухолевые препараты более избирательными, уменьшить их негативное влияние на здоровые клетки и ослабить влияние ферментов на эти комплексы.

Производные пиридина широко распространены в живой природе, и играют важную роль в функционировании живых организмов. Использование вместо одного из лигандов пиридина, либо его производных, делает комплекс в числе прочего более устойчивым к разрушающим ферментам, что позволяет уменьшить дозировки препарата, тем самым снижая общий вред.

Отдельной задачей можно назвать моделирование данных комплексов квантово-химическими методами, в частности методом функционала плотности (DFT), поскольку в ней большую роль играет выбор корректной пары функционал – базисный набор.

В работе были смоделированы несколько комплексов (лигандами выступали 2-(2-пиридил)бензимидазол, 2-(2-пиридил)бензоксазол и 2-(2-пиридил)бензотиазол) с использованием различных пар функционал – базисный набор, два из которых представлены на рисунке.

В качестве маркера для проверки корректности выбора функционала и базисного набора, а также получаемых результатов был выбран цисплатин, представляющий собой простой и хорошо изученный комплекс.



Структурные формулы цисплатина ($\text{cis-[PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$) и $[\text{PtCl}(\text{pyAc-N,O})(\text{NH}_3)]$
(B3LYP-D3/ LACV3P++**))

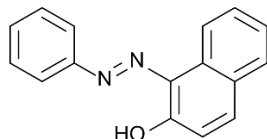
Для комплексов были рассчитаны геометрия молекул, парциальные атомные заряды и ИК-спектры, проведено сравнение расчетных данных с экспериментальными, рассмотрено влияние заместителей на характер связи Pt–NH₃.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУДАНА I НА ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ НАНОСТЕРЖНЯМИ MnO_2 И ЦЕТИЛПИРИДИНИЙ БРОМИДОМ

Гимадутдинова Л.Т., Зиятдинова Г.К.

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

Синтетические красители активно применяются с пищевой, косметической и фармацевтической промышленности, так как позволяют улучшить внешний вид товара, в том числе, придавать цвета, не имеющие природных аналогов, или сохранить естественный цвет товара при обработке. Искусственно синтезированные красители дают яркие, легко воспроизводимые цвета, а также они менее чувствительны к воздействиям окружающей среды, что обеспечивает длительный срок хранения продукции без потери внешнего вида. Некоторые красители запрещены к использованию, особенно для пищевых продуктов и лекарственных средств, так как оказывают негативное действие на здоровье человека различной степени тяжести. К таким красителям относится судан I (см. рисунок) – 2-гидроксинафталин-1-азобензол, который запрещен к использованию в пищевой промышленности. Поэтому контроль его содержания имеет значение для обеспечения безопасности продукции.



Структурная формула судана I

Для определения судана I предложен стеклоуглеродный электрод, модифицированный наностержнями MnO_2 , диспергированными в 1.0 мМ водном растворе цетилпиридиний бромида. Электрод охарактеризован с помощью сканирующей электронной микроскопии и электрохимических методов. Установлено 7.9-кратное увеличение эффективной площади поверхности (70 ± 2 мм² относительно 8.9 ± 0.3 мм² для СУЭ) и скорости переноса электрона (72-кратное уменьшение сопротивления переносу заряда), что свидетельствует об эффективности модификации электродной поверхности. Токи окисления судана I на модифицированном электроде статистически значимо увеличиваются. Варьирование pH и скорости сканирования потенциала показало, что реализуется смешанный (диффузионно-адсорбционный) контроль процесса электроокисления. Предложен дифференциально-импульсный вольтамперометрический способ определения красителя на фоне фосфатного буферного раствора pH 6.5. Диапазоны определяемых содержаний судана I составляют 0.050–2.5 и 2.5–25 мкМ с пределом обнаружения 13.5 нМ.

О ХОДЕ РАЗРАБОТКИ И АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В ОТХОДАХ ДОБЫЧИ, ОБОГАЩЕНИЯ И СЖИГАНИЯ УГЛЕЙ

Голынец О.С.^(1,2), Кочеткова Е.М.⁽²⁾, Медведевских М.Ю.⁽²⁾

⁽¹⁾ Уральский НИИ метрологии

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

⁽²⁾ Национальный исследовательский технологический университет МИСиС
119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4

Содержание органического углерода в отходах добычи и переработки углей является одним из ключевых показателей, поскольку по содержанию органического углерода судят о потерях топлива при добыче и обогащении углей, а также устанавливают сферы дальнейшего использования отходов сжигания углей.

Существующие методики определения органического углерода, разработанные для аналогичных задач: для твердых веществ (почв, отложений, горных пород, материалов водоносных горизонтов) и жидких (грунтовых, сточных вод и морской воде), основаны на определении потери массы при прокаливании при различных температурах. Недостатком этих методик является отсутствие учета влияния летучих компонентов пробы на результат измерения.

При разработке было принято решение доработать и модифицировать методику, близкую по матрице РД 34.09.603-88 «Методические указания по организации контроля состава и свойств золы и шлаков, отпускаемых потребителям тепловыми электростанциями». Суть методики измерений массовой доли органического углерода в отходах добычи, переработки и сжигания углей заключается в предварительной деминерализации навески пробы, затем упаривании и фильтровании полученного раствора, высушивании и последующем прокаливании фильтра с осадком. Была доработана пробоподготовка, уточнены параметры измерений, проведены дополнительные исследования температурных изменений анализируемых проб методом термогравиметрического анализа с масс-спектрометрическим детектированием. Подтверждено, что при нагревании до 105 °С из отходов добычи, переработки и сжигания углей удаляется слабо связанная, или свободная вода, свыше 240 °С – вода минеральной части, при дальнейшем нагревании до 815 °С также наблюдается выделение воды, обусловленное разрушением солей кристаллогидратов, гидрокарбонатов и оксалатов.

Проверка диапазона определения органического углерода от 1 % до 50 % проведена методом добавок расчетного количества стандартного образца состава угля ГСО 10877-2017. Для низких содержаний органического углерода (менее 1%) изменена масса навески для сохранения чувствительности методики.

Апробация разработанной методики определения органического углерода проведена на образцах горных пород и отходов горнодобывающей промышленности.

Работа выполнена в рамках Программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

ОЦЕНКА ПОСТУПЛЕНИЯ exSO_4^{2-} В АТМОСФЕРУ ГОРОДА БАРНАУЛА*Гопоненко А.Ю.^(1,2), Ильина Е.Г.⁽¹⁾, Папина Т.С.⁽²⁾*⁽¹⁾ Алтайский государственный университет

656049, г. Барнаул, ул. Ленина, д. 61

⁽²⁾ Институт водных и экологических проблем

656038, г. Барнаул, ул. Молодежная, д. 1

В атмосферном воздухе сера присутствует главным образом в виде трех соединений: газообразных – оксид серы (IV) и сероводород, а также сульфатов в составе аэрозолей. Все реакции с SO_2 и H_2S в атмосфере приводят к образованию сульфатов. Это – основной механизм выведения H_2S и SO_2 из атмосферы, которое происходит в результате вымывания осадками и «сухого» осаждения с последующей сорбцией подстилающей поверхностью.

К основным естественным источникам поступления соединений серы в атмосферу относятся извержения вулканов, выветривания почв, процессы разрушения биосферы, испарение с поверхности морей и океанов. Из антропогенных источников поступления соединений серы (в первую очередь SO_2) в атмосферу следует выделить сжигание угля и нефтепродуктов, очистку и переработку нефти, выбросы от транспорта, производство и внесение удобрений (особенно суперфосфата и сульфата аммония).

Для количественной оценки естественного и антропогенного вкладов в поступление оксидов серы в атмосферу используют атмосферные осадки, в которых определяют содержание сульфатов, при этом концентрация кальция в осадках является трассером минеральной почвенной составляющей сульфатов, а натрия – трассером морского аэрозоля. В работах предыдущих лет были рассчитаны глобальные составляющие exSO_4^{2-} (избыток сульфатов) в атмосфере регионов, отличающихся климатическими условиями и территориальными особенностями местности.

Для адаптации методики расчета exSO_4^{2-} для равнинной территории юга Западной Сибири нами был оценен вклад минеральной составляющей в общую концентрацию сульфатов в атмосферных осадках г. Барнаула по соотношению сульфатов и кальция в слоях ледникового ядра Белуха, сформированных в доиндустриальное время, а также вклад морского аэрозоля, переносимого от поверхности морей и океанов вглубь континента. Используя полученные соотношения, для г. Барнаула было показано значительное (в среднем в 2 раза) увеличение содержания ex -сульфатов в осадках холодного периода относительно теплого за последние восемь лет. При этом для холодного периода наблюдается высокая отрицательная корреляционная связь (- 0,71) между ex-SO_4^{2-} и среднесезонной температурой воздуха, тогда как для теплого периода значимой связи не выявлено.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИОРИТЕТНЫХ ФТАЛАТОВ
В ПОВЕРХНОСТНОЙ ВОДЕ МЕТОДОМ ГХ-МС***Григорьева Т.А.*Лимнологический институт СО РАН
664033, г. Иркутск, ул. Улан-Баторская, д. 3

Производство эфиров о-фталевой кислоты (фталаты), в основном используемых в качестве пластификаторов пластмасс, увеличивается с каждым годом и к 2050 году составит предположительно 1800 тонн. В поверхностных водах концентрации фталатов могут достигать до 500 мг/л в зависимости от места отбора проб. Особое внимание при контроле фталатов уделяется водоемам – источникам питьевой воды, в частности озеру Байкал.

Приоритетные фталаты (диметил- (ДМФ), диэтил- (ДЭФ), ди-*n*-бутил- (ДнБФ), бензилбутил- (ББФ), ди(2-этилгексил)- (ДЭГФ) и диоктил-фталат (ДОФ)) определяли жидко-жидкостной экстракцией аналитов в *n*-гексан, с последующим прямым анализом экстрактов с применением хромато-масс-спектрометрии в режиме селективного детектирования выбранных ионов (Agilent Technologies 7890B GC System 7000C GC-MS Triple Quad).

Основной проблемой определения фталатов в водных объектах на низком уровне концентраций является вторичное загрязнение пробы фталатами лабораторного фона. Установлено, что предел определения метода характеризуется не чувствительностью метода, а значением реагент-бланка для каждого аналита. Концентрирование пробы приводит к увеличению в экстракте фталатов, особенно наиболее распространенного ДнБФ. Длительность хранения проб не должна превышать двух недель.

Количественное определение фталатов проводили методом внутреннего стандарта с использованием суррогатных растворов дейтерированных фталатов: диметилфталат- d_4 , дипропилфталат- d_4 , дигексилфталат- d_4 , диоктилфталат- d_4 . Значение достоверности аппроксимации для калибровочных зависимостей каждого аналита соответствовало условию $R^2 \geq 0.98$. Показатели правильности оценены методом добавок. Внутрिलाбораторная прецизионность методики определения не более 16% (при числе степеней свободы, равном 80).

Работа выполнена в рамках государственного задания в сфере научной деятельности Минобрнауки России (номер темы 0279-2021-0005).

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ОЛОВСОДЕРЖАЩИХ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ И ПРОДУКТОВ ИХ ОБРАБОТКИ

Даминдарова В.Н., Селиверстов Е.С., Карслиду А.А., Лебедева О.Е.

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

Охрана окружающей среды – важная проблема современности, а деструкция органических загрязнителей предотвращает их попадание в окружающую среду. Каталитические свойства бруситоподобных соединений, содержащих катионы олова, в настоящий момент практически не изучены, однако известно, что в качестве катализаторов могут использоваться как производные гидроталькита, содержащие металлы переменной валентности, так и соединения олова. В связи с этим целью работы является изучение влияния совокупности данных компонентов на скорость протекания реакций.

В работе изучены следующие образцы: слоистый двойной гидроксид (СДГ), содержащий катионы магния и алюминия, оловосодержащий СДГ со степенью замещения Mg^{2+} на катионы олова 20 %, продукты их термической обработки, гидроксид олова (II) и оксид олова (II). Слоистые двойные гидроксиды были получены методом соосаждения из солей, содержащих соответствующие катионы, с последующей выдержкой под маточным раствором: 1 сутки при температуре 25 °С и 2 суток – при 80 °С. Температурный режим выбран на основе предыдущих исследований, поскольку необходимо избежать побочных явлений, приводящих к окислению олова до четырехвалентного состояния. Оксидная форма получена прокаливанием слоистых двойных гидроксидов при температуре 600 °С в течение 2 часов (скорость нагрева – 15 °/мин). $Sn(OH)_2$ получен осаждением из раствора соли олова (II) щелочью, а SnO – при термической обработке гидроксида. Свойства всех перечисленных образцов изучали в процессах фотокаталитического разложения двух красителей - бриллиантового зеленого и индигокармина. Время фотолиза подбиралось с учетом устойчивости красителей.

Установлено, что, несмотря на различную химическую природу красителей, наблюдаются общие закономерности. Оказалось, что Mg, Al -СДГ и оксидный продукт его термодеструкции проявляли ярко выраженные ингибирующие свойства. Введение олова в структуру СДГ устраняет данный эффект, однако скорость фотодеградации как бриллиантового зеленого, так и индигокармина не отличаются от скорости фотолиза в отсутствие катализаторов. Наиболее значительно на скорость обеих реакций влияет оксид двухвалентного олова, в то время как соответствующий ему гидроксид обладает ингибирующим действием.

Таким образом, инкорпорирование олова в состав гидроталькитоподобных соединений приводит к устранению ингибирующих свойств, однако не вызывает существенного роста фотокаталитической активности продуктов синтеза в рассмотренных процессах.

РАЗДЕЛЕНИЕ 1-/2- ИЗОМЕРОВ ПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНА НА МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ C₆₀ В УСЛОВИЯХ ГАХ*Дмитриев Д.Н.^(1,2), Яшкин С.Н.^(2,3), Яшкина Е.А.⁽³⁾, Светлов Д.А.⁽³⁾*⁽¹⁾ Московский государственный университет
119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3⁽²⁾ Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244⁽³⁾ Самарский региональный центр для одаренных детей
443016, г. Самара, ул. Черемшанская, д. 70

Производные адамантана находят широкое применение в практике органического синтеза при получении веществ с заданными физико-химическими и биологическими свойствами. Ранее нами было установлено, что сорбенты на основе ГТС характеризуются широким интервалом структурной селективности при разделении различных изомеров производных адамантана. Вместе с тем, некоторые изомерные 1-/2-производные адамантана (например, фтор- и хлорадамантины) не удастся разделить и однозначно идентифицировать в условиях ГАХ при использовании колонок с ГТС. Возможной альтернативой для разделения позиционных изомеров производных адамантана являются молекулярные кристаллы фуллеренов C₆₀. Таким образом, представляло интерес разделить смеси различных функциональных 1-/2-производных адамантана в условиях ГАХ на насадочных колонках с молекулярными кристаллами C₆₀.

Эксперимент проводили в изотермическом режиме на газовом хроматографе «Хроматэк-Кристалл» с ПИД с применением стеклянной насадочной колонки (адсорбент - C₆₀, m=0.8868 г, s_{уд}=0.15 м²/г) в интервале температур 323–373 К. В качестве адсорбатов исследованы изомерные 1-/2- метил-, галоген-, гидроксид-, аминокристаллы адамантана. Показано, что независимо от функциональной принадлежности первым из колонки элюируется 1-изомер. Отметим, что для аминокристаллов адамантанов порядок элюирования на C₆₀ совпадает с данными, полученными для адсорбции на ГТС. Однако в случае изомерных 1-/2-галогенадамантинов происходит обращение порядка элюирования: на колонках с ГТС первым элюируется 2-изомер. Кроме того, разделить изомерные фторадамантины на колонке с ГТС практически не удастся, а плохо разделенный пик 1-/2-хлорадамантинов удастся идентифицировать только с помощью специальной ГХ/МС-методики. Нами впервые в условиях ГАХ на колонке с C₆₀ удалось разделить смесь 1-/2-фтор- и хлорадамантинов, что указывает на высокую структурную поверхность C₆₀ к соединениям данной группы. Степень разделения ($\alpha_{1/2}$) 1-/2-адамантинов на C₆₀ при 343 К ~1.58, что существенно выше аналогичных значений (~1.14) при разделении этих изомеров с на колонке с ГТС, а величины $\alpha_{1/2}$ для 1-/2-фтор- и хлорадамантинов на C₆₀ при 323 К равны ~ 1.11 и 1.23, соответственно.

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЧЕВИНЫ
НА СТЕКЛОУГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ
БИНАРНОЙ СИСТЕМОЙ ЗОЛОТО-МАРГАНЕЦ**

Добрынина Ю.П., Челнокова И.А., Шайдарова Л.Г.

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

Мочевина – основной продукт разложения белков и метаболизма азотсодержащих соединений. Аномальные уровни мочевины в биологических жидкостях человека приводят к возникновению почечной или печеночной недостаточности, почечному синдрому и обструкции мочевыводящих путей. Накопление мочевины в крови вследствие почечной недостаточности приводит к уремии, а снижение ее содержания наблюдается при нефротическом синдроме, низкобелковой диете, гипергидратации и на ранних сроках беременности.

Изучена возможность использования стеклоуглеродного электрода (СУ), модифицированного бинарной системой золото-марганец (Au-Mn-СУ) для определения мочевины в условиях постоянноточковой вольтамперометрии.

Установлена каталитическая активность частиц Au, Mn и бинарной системы Au-Mn, осажденных на поверхность СУ, по отношению к мочеvine. На вольтамперограмме окисления мочевины на анодной ветви наблюдаются два максимума тока в области окисления модификатора – при E 0.95 В и 1.30 В, высота которых зависит от концентрации органического соединения. Зависимость тока пика от концентрации аналита линейна в диапазоне от $5 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ М при E 0.95 В и $5 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ М при E 1.30 В. При этом регистрируется многократный прирост тока по сравнению с током окисления модификатора и уменьшение перенапряжения окисления субстрата на химически модифицированном электроде (ХМЭ) по сравнению с немодифицированным электродом. Сопоставлена каталитическая активность частиц Au, Mn и бинарной системы Au-Mn, иммобилизованных на поверхности СУ, при окислении мочевины. При переходе от индивидуальных металлических частиц к бинарной системе Au-Mn наблюдается повышение каталитической активности и стабильности отклика электрода, а также чувствительности – предел обнаружения уменьшается на один порядок.

Разработанный способ вольтамперометрического определения мочевины был апробирован при анализе лекарственных средств.

ХМЭ на основе бинарной системы Au-Mn можно рекомендовать для вольтамперометрического определения мочевины. Разработанный электрод обладает очевидными преимуществами: низкая стоимость, простота методики приготовления, высокая чувствительность и стабильность отклика электрода.

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»).

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ИОНОВ КОБАЛЬТА (II) ХИТОЗАНОМ*Ерохова Я.К., Чернова С.П.*Удмуртский государственный университет
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д. 1

Актуальная экологическая проблема – загрязнение промышленными предприятиями сточных вод ионами тяжелых металлов. В связи с этим ведутся активные поиски сорбентов, которые могут стать одним из способов решения данной проблемы. Таким сорбентом является хитозан, который безвреден для окружающей среды и человека, а также обладает высокой сорбционной активностью.

Целью данной работы является исследование сорбционных свойств хитозана по отношению к ионам кобальта (II) спектрофотометрическим методом.

Остаточную концентрацию ионов кобальта (II) определяли по ПНД Ф 14.1:2.44-96 «Методика измерений массовой концентрации ионов кобальта в природных и сточных водах фотометрическим методом с нитрозо-R-солью».

Изучение кинетики сорбции ионов кобальта (II) хитозаном проводилось при $\text{pH}=7$ и фиксированных значениях концентраций кобальта (II), равных 10^{-4} моль/дм³ и 10^{-3} моль/дм³. Концентрация хитозана составляла 1 г/дм³. Для первой концентрации сорбент использовали в сухом виде, для второй – выдерживали 1 ч в воде. При достижении 15 минут происходит насыщение сорбента (рисунок 1). Кроме того, в случае с предварительно подготовленным хитозаном степень сорбции увеличивается.

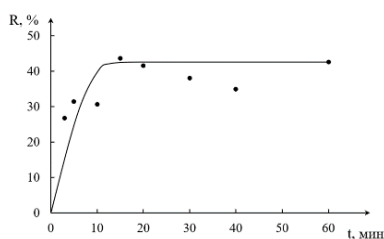


Рисунок 1. Кинетическая зависимость степени сорбции ионов Co^{2+} хитозаном от времени, $\text{C}(\text{Co}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³

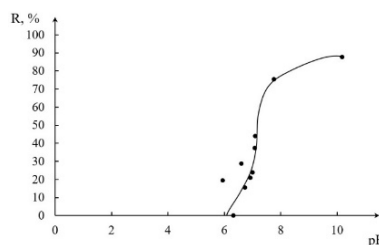


Рисунок 2. Зависимость степени сорбции Co^{2+} хитозаном от величины pH , $\text{C}(\text{Co}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $t = 30$ мин

При изучении зависимости степени сорбции катионов кобальта (II) от кислотности среды обнаружено, что при $\text{pH} > 6$ сорбция возрастает при использовании как сухого (рисунок 2), так и подготовленного хитозана.

Для изучения изотермы сорбции выбрана модель Ленгмюра. Максимальная сорбционная емкость хитозана по отношению к ионам кобальта (II) равна 0,536 ммоль/г.

Полученные нами ИК-спектры позволили предположить, что сорбция ионов кобальта (II) в определенной степени может быть обусловлена процессом комплексообразования за счет участия аминогруппы хитозана.

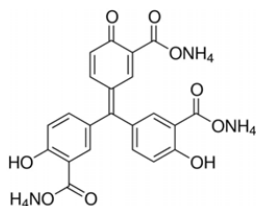
ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗОВАННЫЕ КРАСИТЕЛИ ТРИФЕНИЛМЕТАНОВОГО РЯДА КАК МОДИФИКАТОРЫ ЭЛЕКТРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Жупанова А.С., Зиятдинова Г.К.

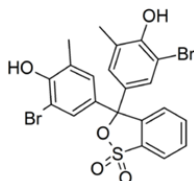
Казанский федеральный университет
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

В настоящее время в электроаналитической химии активно разрабатываются электроды с полимерными покрытиями. Перспективным способом их получения является электрополимеризация в потенциодинамическом режиме, поскольку характеризуется простотой и экспрессностью получения покрытия, а также удобством контроля толщины получаемого слоя. Среди мономеров хорошо зарекомендовали себя красители различной природы, среди которых можно выделить красители трифенилметанового ряда, которым уделено гораздо меньше внимания. Это, вероятно, связано с непроводящей природой получаемых полимерных покрытий. Работы последних лет показывают эффективность использования непроводящих покрытий в органическом электроанализе.

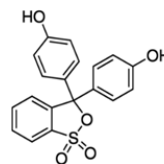
Рассмотрена электрополимеризация красителей трифенилметанового ряда, содержащих фенольные фрагменты (алюминона, бромкрезолового пурпурного и фенолового красного) (см. рисунок) на стеклоуглеродном электроде, модифицированном функционализированными одностенными углеродными нанотрубками, что обеспечивает увеличение площади поверхности электрода, доступной для электроосаждения полимера, и достаточную проводимость получаемого электрода.



Алюминон



Бромкрезоловый пурпурный



Феноловый красный

Структурные формулы исследуемых красителей трифенилметанового ряда

Найдены условия электрополимеризации красителей (фоновый электролит, концентрация мономера и число циклов сканирования потенциала, параметры электролиза), обеспечивающие наилучшие свойства получаемых электродов. По данным сканирующей электронной микроскопии полученные полимерные покрытия представляют собой складчатые структуры с порами и каналами. Полимер-модифицированные электроды демонстрируют статистически достоверное увеличение эффективной площади поверхности и уменьшение сопротивления переносу электрона по сравнению со стеклоуглеродным электродом, что свидетельствует об их эффективности как модификаторов электродной поверхности.

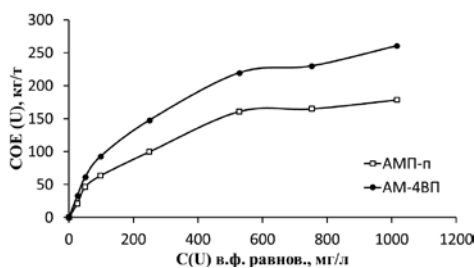
ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ СОРБЦИИ УРАНА ИЗ СУЛЬФАТНО-ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ СКВАЖИННОГО ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Каёткин В.Е., Титова С.М., Рычков В.Н.

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

В настоящее время ведутся работы по освоению уранового месторождения Добровольное методом скважинного подземного выщелачивания (СПВ). Извлечение урана из руд осуществляется растворами серной кислоты, однако продуктивные растворы (ПР) для данного месторождения отличаются повышенным содержанием Cl^- -ионов до 7–9 г/дм³. Уран концентрируют из сернокислотных ПР СПВ сорбцией на анионитах, но используемые в настоящее время в урановой технологии аниониты будут не эффективны из-за конкурентной сорбции Cl^- -ионов.

Целью данной работы являлось исследование равновесия сорбции урана из сульфатно-хлоридных ПР СПВ анионитами АМП-п и АМ-4ВП (ГП «Смолы», Россия). Эксперимент вели в статическом режиме. Навески анионита в воздушно-сухом состоянии массой 50 мг приводили в контакт при постоянном перемешивании с 0,1 дм³ модельных растворов, содержащих 6 г/дм³ H_2SO_4 и 8 г/дм³ Cl^- -ионов. Концентрацию U в растворах варьировали в диапазоне 26,8–1015 мг/дм³. Температура процесса 20–22 °С. Время контакта фаз составило 7 суток. По окончании эксперимента фазы разделяли, растворы анализировали на содержание U методом ICP-AES, рассчитывали значения статической обменной емкости (СОЕ), строили изотермы сорбции (см. рисунок), которые затем обрабатывали в соответствии с уравнениями моделей Лэнгмюра и Фрейндлиха.



Изотермы сорбции урана анионитами из сульфатно-хлоридных ПР СПВ

Изотермы сорбции имеют выпуклый характер, что указывает на высокое сродство анионитов к урану. Изотермы сорбции в наилучшей степени описываются моделью Лэнгмюра: значения коэффициента корреляции для АМ-4ВП и АМП-п равны 0,9897 и 0,9900, соответственно.

Согласно результатам исследования, применение анионита АМ-4ВП позволит осуществлять эффективную сорбционную переработку сернокислотных ПР СПВ с повышенным содержанием Cl^- -ионов.

ОБОБЩЕННЫЕ АНТИОКСИДАНТНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ РАСТЕНИЙ ПОДСЕМЕЙСТВА КОТОВНИКОВЫЕ ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Калмыкова А.Д., Зиятдинова Г.К.

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

Растения подсемейства Котовниковые семейства *Lamiaceae* широко используются в кулинарии, фито- и ароматерапии. Эфирные масла этих растений представляют интерес благодаря высокой антиоксидантной и другим видам биологической активности, что обуславливает их практическое применение и положительное влияние на здоровье человека. Поэтому оценка антиоксидантных свойств эфирных масел растений подсемейства Котовниковые активно используется для оценки их качества и характеристики потенциального терапевтического действия. Для этих целей обычно используют различные обобщенные показатели (антиоксидантную активность по реакции с радикальными частицами различной природы, общее содержание фенольных соединений, обесцвечивание β -каротина и т.д.), получаемые с помощью спектрофотометрических методов. Однако эти методы имеют ряд недостатков и ограничений, которые легко устраняются при использовании электрохимических методов.

Оценены антиоксидантные свойства эфирных масел тимьяна, майорана, шалфея, розмарина и лаванды через обобщенные антиоксидантные показатели (интегральную антиоксидантную емкость (АОЕ) и железовосстанавливающую способность (ЖВС)), получаемые методом кулонометрического титрования. Интегральная АОЕ основана на реакциях антиоксидантов эфирных масел с электрогенерированным бромом, что позволяет охватить терпены и фенольные антиоксиданты, содержащиеся в эфирных маслах. ЖВС основана на титровании феррицианид-ионами, которые окисляют только фенольные антиоксиданты. Это обуславливает различия между интегральной АОЕ и ЖВС эфирных масел. Так, для эфирных масел лаванды, розмарина и шалфея ЖВС равна нулю, что согласуется с компонентным составом этих образцов, представленного лишь терпенами. Для остальных эфирных масел ЖВС в 42–321 раз меньше, чем АОЕ, и обусловлена вкладом изопропилметилфенолов (карвакрола и тимола) и эвгенола. Наибольшие значения антиоксидантных показателей характерны для тимьяна (1540 ± 20 и 4.8 ± 0.2 Кл/мл для АОЕ и ЖВС соответственно), что обусловлено высоким содержанием карвакрола.

Проведено сопоставление полученных параметров с антиоксидантной активностью (АОА) по реакции с 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом и общим содержанием фенольных соединений по методу Фолина-Чокальтеу. Следует отметить, что метод Фолина-Чокальтеу применим только к эфирному маслу тимьяна. Для остальных образцов эфирных масел наблюдается образование эмульсий при добавлении фотометрических реагентов. Получены положительные корреляции ($r = 0.8846$ – 0.9964) антиоксидантных параметров.

ПОСТУПЛЕНИЕ РТУТИ С АТМОСФЕРНЫМИ ВЫПАДЕНИЯМИ НА ТЕРРИТОРИЮ ЯНАО

Колотушкина Л.В., Эйрих С.С.

Институт водных и экологических проблем СО РАН
656038, г. Барнаул, ул. Молодежная, д. 1

Ртуть является глобальным загрязнителем окружающей среды, поступая как от антропогенной деятельности человека, так и от природных источников. Большая часть ртути, загрязняющей Арктику, является результатом переноса по воздуху и океанским путям из источников, находящихся за пределами Арктики. Исследования содержания ртути в компонентах окружающей среды Арктики в основном проводились в канадской Арктике, Гренландии, Норвегии и на Аляске. Для Арктической Зоны РФ исследования сосредоточены преимущественно на европейской части, где расположены крупнейшие металлургические комбинаты цветных металлов и предприятия по выплавке и добыче железной руды. Для изучаемой нами территории такие исследования также актуальны, т.к. 80% всей добычи природного газа в России и около 8% российской нефти приходится на ЯНАО.

Индивидуальные атмосферные осадки (дождь, снег) отбирались на станции мониторинга Научно-исследовательского центра Арктики (ГКУ ЯНАО НЦИА) в г. Надым с 2016 по настоящее время (результаты обработаны с 2016 по 2018 г.).

Проведенные в ИВЭП СО РАН исследования выявили увеличение сезонных и среднегодовых концентраций и потоков выпадения ртути в 2017/18 г. по сравнению с 2016/17 г. Концентрации ртути во влажных осадках варьировались в диапазоне от <0,5 до 63,3 нг/л, причем максимальные концентрации Hg наблюдались весной вследствие AMDE (явления атмосферного истощения ртути). В зимний период увеличение потока ртути преимущественно обусловлено межгодовой сезонной изменчивостью количества атмосферных осадков, а в теплый период года наряду с ранее существующими региональными источниками (сжигание нефти и газа, пожары и др.) существенный вклад может вносить реэмиграция ртути из почв, в том числе и сезонно-талых. Как трансграничный, так и меридиональный региональный перенос подтверждается обратными траекториями, рассчитанными с использованием HYSPLIT.

Работа выполнена в рамках госзадания ИВЭП СО РАН, результаты опубликованы в спецвыпуске Atmospheric Mercury Dynamics in Remote Regions (Atmosphere, WoS, Q2).

Авторы выражают благодарность за отбор проб и сотрудничество коллегам Сектора эколого-биологических исследований ГКУ ЯНАО НЦИА.

АДСОРБЦИЯ ГИДРАЗИДА 2-ЭТИЛГЕКСАНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ПОВЕРХНОСТИ СФАЛЕРИТА

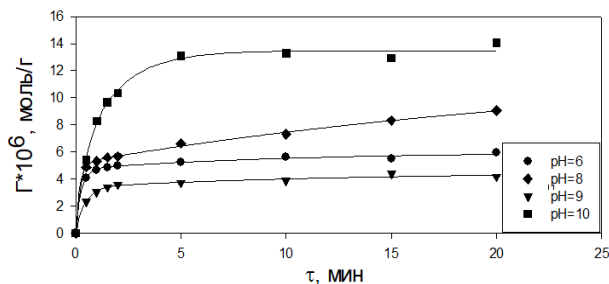
Кононов Е.А.⁽²⁾, Чеканова Л.Г.⁽¹⁾, Ельчищева Ю.Б.⁽²⁾

⁽¹⁾ Институт технической химии УрО РАН

614068, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3

⁽²⁾ Пермский государственный национальный исследовательский университет
614068, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15

В результате ранее выполненных исследований установлено, что гидразид 2-этилгексановой кислоты (Г2ЭГК) обладает выраженными собирательными свойствами по отношению к сульфидам цветных металлов. Для определения характера взаимодействия реагента с сульфидными минералами изучена его адсорбция на поверхности сфалерита. Показано, что адсорбция Г2ЭГК возможна только после активации сфалерита медным купоросом. Изучена кинетика адсорбции при различных значениях pH (см. рисунок).



Кинетические кривые сорбции Г2ЭГК на поверхности сфалерита

Установлено, что для достижения сорбционного равновесия во всех случаях достаточно 5 мин. Наибольшее значение адсорбции наблюдается при pH 10. Согласно значениям коэффициентов линейной корреляции, полученные кинетические зависимости хорошо описываются уравнением псевдвторого порядка; наибольшая константа скорости соответствует pH 8 (см. таблицу).

Значения максимальной адсорбции (q_e) и констант скорости адсорбции (k)

pH	Псевдопервый			Псевдвторой		
	k , мин ⁻¹	$q_e \cdot 10^6$, моль/г	R^2	$k \cdot 10^6$, г/(моль·мин)	$q_e \cdot 10^6$, моль/г	R^2
6	1.01	5.24	0.9790	1.18	5.38	1.0000
8	0.41	6.61	0.9495	1.36	6.00	0.9998
9	1.49	3.71	0.9993	0.54	4.34	0.9999
10	0.69	13.08	0.9752	0.08	14.84	0.9958

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ И КОФЕИНА НА ЭЛЕКТРОДЕ,
МОДИФИЦИРОВАННОМ ОКСИДАМИ ИРИДИЯ,
В ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ НАПИТКАХ**

Коряковцева Д.А., Челнокова И.А., Шайдарова Л.Г.

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

Широкое распространение энергетических напитков на потребительском рынке породило большой интерес к изучению их действия на организм человека. Сегодня в состав безалкогольных энергетических напитков входит большое количество веществ, при совместном действии которых наблюдается тонизирующий эффект. В основе состава чаще всего лежит кофеин (КФ) – пуриновый алкалоид, стимулятор центральной нервной системы, оказывающий тонизирующее влияние на физические и умственные способности человека. Аскорбиновая кислота (АК), используемая в качестве консерванта, также оказывает воздействие на организм человека.

Употребление неконтролируемых количеств энергетических напитков может вызвать ряд патологий, поэтому возникает необходимость в разработке простых и эффективных методик анализа компонентов напитков, таких как АК и КФ.

В данной работе был предложен способ одновременного вольтамперометрического определения АК и КФ на стеклоуглеродном электроде, модифицированном смешанновалентными оксидами иридия ($\text{IrO}_x\text{-Cu}$). Осаждение оксидов иридия проводили электрохимически.

Электроокисление АК и КФ на электроде $\text{IrO}_x\text{-Cu}$ наблюдается при потенциалах 0.30 и 1.30 В соответственно. Использование модифицированного электрода приводит к увеличению максимума тока окисления органических соединений. Высота пиков линейно связана с концентрацией АК и КФ в растворе в интервале от $1 \cdot 10^{-7}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ М. При этом перекрестная активность модификатора в исследуемом интервале концентраций для каждого из этих соединений отсутствует.

Разработанный способ вольтамперометрического определения АК и КФ на электроде $\text{IrO}_x\text{-Cu}$ использовали при анализе энергетических напитков. Определение проводили методом добавок. Предварительно энергетический напиток дегазировали и разбавляли фоновым электролитом.

Результаты вольтамперометрического определения АК и КФ на электроде $\text{IrO}_x\text{-Cu}$ были сопоставлены с результатами, полученными методом ВЭЖХ. Анализ результатов по F - и t -критериям показывает, что методы равнозначны ($F_{\text{расч}} < F_{\text{табл}}$), а расхождение между средними результатами незначимы ($t_{\text{расч}} < t_{\text{табл}}$).

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»).

**ПРИМЕСНОЕ ПОГЛОЩЕНИЯ ИОНАМИ МЕДИ (II)
В ВИСМУТСОДЕРЖАЮЩЕМ ТЕЛЛУРИТНО-ЦИНКАТНОМ СТЕКЛЕ**

Краснов М.В., Замятин О.А.

Нижегородский государственный университет
603950, г. Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23

Теллуритная система $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ имеет весьма протяженную область стеклообразования, привлекательные линейные и нелинейные оптические свойства, относительно низкие температуры синтеза образцов и подходящие термические параметры, делающие данные материалы хорошим кандидатом для изготовления волоконных световодов и оптических устройств. Однако, несмотря на эти достоинства, наличие в матрице стекла ионов переходных элементов существенно снижает прозрачность образцов и делает их непригодными для оптоэлектроники. Одним из сильно поглощающих ионов является Cu^{2+} . В данной работе исследовано влияние примесных ионов меди (II) на оптическое пропускание трехкомпонентных теллуритных стекол.

В качестве исходных веществ для синтеза стекол были использованы: орто-теллуровая кислота, пентагидрат нитрата висмута и нитрат цинка. Указанные соединения смешивались в заданном соотношении, а введение примесных ионов меди (II) было осуществлено в виде водного раствора ее нитрата. Составы выпаривались, прокачивались и плавилась в кварцевом тигле в муфельной печи.

Спектры пропускания полученных стекол регистрировались на спектрофотометре в диапазоне длин волн 350 до 2700 нм и установлено наличие интенсивной полосы поглощения с максимумом при ~ 810 нм, обусловленной электронными переходами в ионе Cu^{2+} .

На основании серий стекол с различным содержанием ионов меди(II) была установлена спектральная зависимость удельного коэффициента поглощения и найдено, что в максимуме полосы поглощения при длине волны ~ 810 нм он равен (5168 ± 225) дБ/(км·ppm), а интегральный коэффициент поглощения равен (6.93 ± 0.30) ($\text{см}^{-2} \cdot 10^{-5}$)/ppm в рассматриваемом спектральном диапазоне.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 0729-2020-0039 в рамках базовой части государственного задания.

**О ХОДЕ РАЗРАБОТКИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ
СОЕВОГО ИЗОЛЯТА И МУКИ СОЕВОЙ С АТТЕСТОВАННЫМИ
ЗНАЧЕНИЯМИ СОЕВОГО ИНГИБИТОРА ТРИПСИНА, АЗОТА (БЕЛКА)**

Крашенинина М.П., Первухина О.Е.

Уральский НИИ метрологии

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

В соответствии с ТР ТС 022/2011 «Пищевая продукция в части ее маркировки» наличие аллергенов в составе пищевых продуктов подлежит обязательному контролю. Наиболее распространенным материалом, который добавляют в пищевые продукты в рамках технологического процесса с целью повышения содержания белка, являются соевая мука и соевый изолят – производные соевых бобов, которые обладают выраженными аллергенными свойствами и в своем составе имеют соевый ингибитор трипсина – пищевой аллерген. Актуальность разработки стандартных образцов (далее – СО) состава муки соевой и соевого изолята с аттестованными характеристиками массовых долей соевого ингибитора трипсина (далее – СИТ) и азота (белка) подтверждается их отсутствием на территории РФ.

Идентификация материалов стандартных образцов проведена при помощи ИК-Фурье спектроскопии. Характеризация материалов СО по массовой доле соевого ингибитора трипсина была проведена с помощью аттестованной методики измерений, основанной на методе иммуноферментного анализа.

Характеризация материалов СО по массовой доле азота была проведена с применением Государственного вторичного эталона на основе объемного титриметрического метода анализа ГВЭТ 176-1-2010 методом Кьельдаля.

Оценка неоднородности материалов СО проведена с применением метода ИК-Фурье спектроскопии с приставкой НПВО по массовой доле азота (белка). Пики, отвечающие за белки, были выбраны исходя из анализа литературных данных. Для оценки неоднородности были отобраны 5 экземпляров СО состава муки соевой и изолята соевого. Перед проведением измерений, была выполнена градуировка ИК-Фурье спектрометра по 3 пробам с разным содержанием массовой доли азота (белка), которая была предварительно измерена с применением ГВЭТ 176-1-2010, далее в пяти параллелях были проведены измерения 5 экземпляров СО. Расчет составляющей погрешности от неоднородности был выполнен с помощью однофакторного дисперсионного анализа.

Исследование нестабильности материала СО состава муки соевой и изолята соевого проведено методом «ускоренного старения» или изохронным методом, расчет составляющей погрешности от нестабильности проведен методом регрессионного анализа. Границы допустимых относительных погрешностей аттестованных значений получены в соответствии с ISO Guide 35, путем суммирования составляющих связанных с характеристикой, определением неоднородности и нестабильности материалов СО.

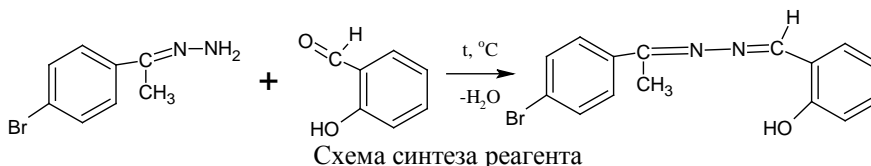
ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЖЕЛЕЗА(III) С 2-(((1-(3-БРОМФЕНИЛ)ЭТИЛИДЕН)ГИДРОЗОНО)МЕТИЛ)ФЕНОЛОМ

Гаджиева С.Р., Мамедова Ч.А., Чырагов Ф.М.

Бакинский государственный университет

AZ1148 Азербайджан, Баку, ул. З. Халилова, д. 23

На основе салицилового альдегида был синтезирован новый органический реагент (см. рисунок).



Методом рентгеноструктурного анализа было установлено кристаллическое строение синтезированного реагента. Исследовано взаимодействие железа (III) с 2-(((1-(3-бромфенил)этилиден)гидрозоно)метил)фенолом в присутствии 4-аминоантипирина. Установлено, что железо (III) с реагентом образует окрашенный разнолигандный комплекс в присутствии третьего компонента, при этом наблюдается гипсохромный сдвиг в спектре поглощения и максимальный выход сдвигается в кислую среду по сравнению бинарным комплексом. Установлены оптимальные условия комплексообразования разнолигандного комплекса. Исследование показало, что оптимальными условиями комплексообразования является pH = 3 при $\lambda = 400$ нм. Было изучено влияние температуры и времени. Комплекс образуется сразу после смешивания компонентов. Определены молярный коэффициент поглощения и интервал подчинения закону Бера: $\epsilon = 19000$ и 0,112–2,24 мкг/мл. Установлено соотношение реагирующих компонентов в составе разнолигандного комплекса с использованием методов относительного выхода Старика-Барбанеля и сдвига равновесия. Состав комплекса соответствует Fe(III):R:4-аминоантипирин = 1:2:1. Изучено влияние некоторых ионов и маскирующих веществ на образование разнолигандного комплекса. Установлено, что большое количество посторонних ионов и маскирующих веществ не влияют на определение железа (III). Разработанная методика может быть использовано в определении железа (III) в сложных объектах.

**СОРБЦИЯ КАТИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ
ИЗ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ПРОМЫШЛЕННОГО ТИПА
ТИТАНСОДЕРЖАЩИМ СОРБЕНТОМ**

Мамедова С.Р.

Институт катализа и неорганической химии НАНА
AZ1143, Азербайджан, г. Баку, пр. Г. Джавида-113

Сорбционные процессы широко используются при решении многих технологических и экологических задач, в частности, для извлечения катионов тяжелых металлов из стоков металлургических производств, при очистке нефтепластовых вод от токсичных веществ и т.д., способствуя снижению производственных потерь ценных компонентов и экологической очистке от ядовитых и вредных элементов, загрязняющих окружающую среду.

Улучшение сорбционных свойств сорбентов, путем внедрения в их структуру других катионов металлов с низкими значениями ПР $\sim 1 \cdot 10^{-51} - 1 \cdot 10^{-54}$ способствует возрастанию механической прочности, а наблюдаемое при этом искажение структуры влечет за собой появление новых активных центров с повышением емкости сорбента [1].

Спектральный анализ процентного состава, а также основных параметров синтезированного титанмарганецсодержащего сорбента приведены в таблице.

**Спектральный анализ процентного состава
титанмарганец-содержащего сорбента**

Сорбент, TiO ₂ -MnO ₂ H ₂ O, состав (%)	ρ_{N_2} , м ² /г	$\Gamma_{эфф}$, нм	$V_{уд.}$, см ³ /г	ρ , г/см ²	P_m , мПа
TiO ₂ \cong 60	240	1,8	0,295	0,98	32 \pm 6
MnO ₂ \cong 25					
H ₂ O \cong 15					

ρ_{N_2} – удельная поверхность (м²/г); $\Gamma_{эфф}$ – эффективный радиус пор (нм); $V_{уд.}$ – удельный объем пор (см³/г); ρ – плотность (г/см²); P_m – механическая прочность гранул сорбента (мПа).

Процесс сорбции проводили в статических условиях (в зависимости от времени перемешивания до достижения равновесного состояния системы – 8 часов, при температурах 20, 35, 50, 65 °С, в интервале рН 6–8, в термостатируемой стеклянной приборке, содержащей 0,1 г сорбента с зернением $0.8-1.0 \cdot 10^{-2}$ см и 100 мл раствора кобальта с концентрацией $9.45 \cdot 10^{-5}$ моль /л. Через определенные промежутки времени отбирали пробы раствора и определяли содержание кобальта спектрофотометрически (на приборе СФ-26) с помощью реагента Нитрозо-Р-соль, а также атомно-адсорбционными методами на приборе Перкин-Элмер-180. Величину рН исходных и равновесных растворов определяли на рН-метре ЭВ-074.

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ В РЫБЕ И РЫБНОЙ ПРОДУКЦИИ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Мелихова Е.В.⁽¹⁾, Бородина М.Б.⁽²⁾

⁽¹⁾ Липецкий государственный технический университет
398055, г. Липецк, ул. Московская, д.30

⁽²⁾ Липецкая областная ветеринарная лаборатория
398002, г. Липецк, ул. Гагарина, д.60

В России остаточные содержания хлорорганических пестицидов в пищевых продуктах с большим содержанием жира определяются согласно ГОСТ EN 1528-1-2014, однако новые технологии и разработки в аналитическом приборостроении требуют оптимизации существующих методик. Цель работы – оптимизировать условия совместного определения α -гексахлорциклогексана (α -ГХЦГ) и дихлордифенилтрихлорэтан (ДДТ) в рыбе и рыбной продукции методом газожидкостной хроматографии на хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000, колонке RTX-5 с неподвижной жидкой фазой фенил- (5%) и метилполисилоксан (95%), скорость газа-носителя (азот) – 20 мл/мин. В работе изучены два градиентных режима элюирования аналита: 1) 200 °С – 2 мин, 200 – 250 °С (5 °С/мин), 250 – 10 мин, 250 – 280 °С (20 °С/мин), 280 °С – 10 мин; 2) 180 °С – 1 мин, 180 – 210 °С (10 °С/мин), 210 – 250 (20 °С/мин), 250 °С – 10 мин. Сравнительный анализ рассчитанных хроматографических характеристик позволил выбрать для анализа реального объекта условия первого варианта градиентного режима. Метрологические характеристики газохроматографического определения стандартных растворов аналитов в диапазоне 0,01 – 5 мкг/мл приведены в таблице.

Метрологические характеристики разработанной методики

Аналит	Градуировочный график	Предел обнаружения, мкг/мл	R ²	Sr
α -ГХЦГ	$y = 2258,7x - 100,75$	0,004	0,999	0,01
ДДТ	$y = 1036,3x - 15,39$	0,007	0,999	0,01

Предложена схема пробоподготовки образца жира рыбы хек (Россия), включающая двухстадийное экстрагирование смесью петролейного эфира с ацетонитрилом (1:2) с промежуточным этапом применения высаливателя (NaCl) и конечное концентрирование с помощью концентратора Кудерна-Даниша (Россия). Предварительно на стандартных растворах аналитов определены степени извлечения α -ГХЦГ и ДДТ, они составили 71 и 85 % соответственно. Для нивелирования влияния матрицы анализ реального объекта проводили методом добавок. Рассчитанные значения пестицидов в исследуемом образце с учетом степени извлечения показали превышение предельно-допустимой концентрации для ДДТ в 4 раза и в 3 раза для α -ГХЦГ.

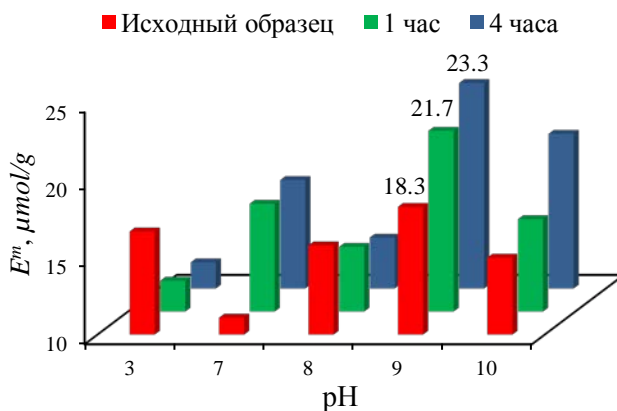
ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКИ НА СОРБЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ МОНТМОРИЛЛОНИТА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ ВАНАДИЯ (V)

Мырзина Н.И., Щербань М.Г.

Пермский государственный национальный исследовательский университет
614068, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15

С каждым годом расширяется круг научно-технических задач, связанных с использованием адсорбционных процессов. Адсорбционное разделение и очистка веществ широко используются в различных отраслях промышленности. Применение природных минералов в качестве сорбентов привлекательно с экологической и экономической точки зрения, но зачастую такие материалы не обладают нужными сорбционными свойствами и их необходимо модифицировать. Для этого применяются физические и химические методы, в том числе кислотная активация. Работа посвящена изучению влияния кислотной обработки монтмориллонитовой глины на ее сорбционную способность по отношению к ионам V (V). Ванадий и многие его соединения весьма токсичны и являются одним из факторов загрязнения окружающей среды, поэтому извлечение их как загрязнителей является актуальной проблемой.

Образцы челябинского монтмориллонита подвергали обработке кипячением в растворе 15% серной кислоты в течение 1 и 4 часов. Адсорбцию изучали в статических условиях, ионы ванадия (V) определяли титриметрически по ГОСТ 12351-2003 титрованием с солью Мора (см. рисунок).



Влияние кислотной обработке на сорбционную активность монтмориллонита по отношению к ионам ванадия (V)

Кислотная обработка изменяет минералогический состав глины и увеличивает ее сорбционную способность по отношению к ионам V(V). Наибольшее значение сорбционной емкости достигается на образцах при pH = 9.

**СЕЛЕКТИВНОЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ПАРАЦЕТАМОЛА И ДОМПЕРИДОНА ПРИ СОВМЕСТНОМ
ПРИСУТСТВИИ НА ЭЛЕКТРОДЕ С ОСАДКОМ ЗОЛОТА,
ВКЛЮЧЕННОГО В ПЛЕНКУ ИЗ ПОЛИВИНИПИРРОЛИДОНА**

Поздняк А.А., Гедмина А.В., Челнокова И.А., Новикова С.О., Шайдарова Л.Г.

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

Совместное определение домперидона и парацетамола представляют интерес из-за синергетического действия данных препаратов. Последовательный прием лекарственных средств, содержащих домперидон и парацетамол, быстрее облегчает симптомы мигрени, что обуславливает актуальность разработки чувствительного и селективного метода определения ПЦ и ДП при совместном присутствии.

В настоящей работе была изучена возможность использования электрода из стеклоуглерода (СУ), покрытого полимерной анионообменной пленкой из поливинипирролидона (ПВПр) с включенным осадком золота (Au-ПВПр-СУ) с целью разработки селективного вольтамперометрического определения домперидона и парацетамола при совместном присутствии.

Окисление ПЦ и ДП на немодифицированном СУ протекает необратимо и с перенапряжением в области потенциалов $\sim +1.0$ В. Использование электрохимических откликов этих субстратов для вольтамперометрического определения на СУ затруднено из-за близости потенциалов окисления домперидона и парацетамола при совместном присутствии в растворе фонового электролита.

Нанесение на поверхность СУ композитной пленки Au-ПВПр проводили ступенчато: первая стадия заключалась в иммобилизации ПВПр из ацетонитрильного раствора, используя «метод погружения», на второй стадии путем потенциостатического электролиза из раствора золотоводородной кислоты при $E = -0.3$ В осаждали частицы золота на ПВПр-СУ.

При окислении субстратов в кислых растворах на Au-ПВПр-СУ на вольтамперограммах наблюдаются два пика при $E = +0.88$ В и при $E = +1.20$ В, соответствующие окислению ПЦ и ДП соответственно и многократно превышающие величину тока окисления модификатора на фоновой кривой.

Установлено, что величина каталитического эффекта зависит от условий иммобилизации полимерной пленки и электроосаждения частиц золота.

Разработан селективный вольтамперометрический способ определения ПЦ и АЦв с нижней границей определяемых содержаний 0.5 мкМ для обоих аналитов. Этот способ был апробирован при анализе лекарственных средств. Кроме того, показана возможность использования разработанного высокочувствительного вольтамперометрического способа определения рассматриваемых органических соединений в урине.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности.

**ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
ЭТИЛОВОГО ЭФИРА N'-ТОЗИЛГИДРАЗИДА ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ
С ИОНАМИ Cu(II) В АММИАЧНЫХ СРЕДАХ**

Посохина О.А., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т.

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

Ацилсульфонилгидразины (АСГ) представляют большой интерес в качестве реагентов для концентрирования и разделения ионов цветных металлов (ЦМ). В настоящее время изучены процессы комплексообразования АСГ ряда $RC(O)NHNHSO_2C_6H_4(CH_3)$ с ионами ЦМ в аммиачных и щелочных растворах. Реагенты зарекомендовали себя как перспективные хелатообразующие лиганды, поэтому целесообразно исследовать комплексообразующие свойства новых представителей паратолуольного ряда для оценки возможности их последующего использования в технологических процессах разделения и концентрирования ионов.

Целью настоящей работы было исследование реакции комплексообразования этилового эфира N'-тозилгидразида щавелевой кислоты (ЭТГ) с ионами Cu(II) в аммиачных средах спектрофотометрическим методом.

Продуктом фотометрической реакции реагента с ионами Cu(II) является раствор оливкового цвета. Зарегистрированы спектры поглощения ЭТГ и его комплекса с ионами Cu(II). Максимальное светопоглощение комплексного соединения наблюдается при длине волны 300 нм. Контрастность спектрофотометрической реакции составляет 67 нм. Природа образующегося комплексного соединения ионов Cu(II) с ЭТГ в аммиачной среде доказана в варианте «экстракция-реэкстракция». Степень извлечения (80%) подтверждает образование комплексного соединения и органическую природу реагента.

Определены оптимальные условия комплексообразования ионов Cu(II) с ЭТГ. Оптимальный интервал pH составляет от 7,50 до 9,60; время развития окраски – 15 минут. Изучено влияние количества реагента на полноту образования комплексного соединения. Методами насыщения и кондуктометрического титрования определены молярные соотношения в растворе комплексного соединения – $[Cu(II)]:[ЭТГ]=1:1$.

В оптимальных условиях комплексообразования построен градуировочный график. Закон Бугера-Ламберта-Бера выполняется в интервале от 2,54 до 8,89 мг Cu(II) /25 мл. Молярный коэффициент светопоглощения составляет $6673 \text{ см}^2/\text{моль}$. По методу разбавления Бабко определена условная константа устойчивости комплекса ЭТГ с ионами Cu(II), которая составила $2,44 \cdot 10^{12}$.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРАЗОНОВ АЦЕТОНА*Рубцов И.М., Чеканова Л.Г., Ваулина В.Н., Харитоновна А.В.*

Институт технической химии УрО РАН

614068, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3

Гидразоны – азотсодержащие органические лиганды, обладающие способностью образовывать с ионами металлов комплексные соединения хелатного типа. Благодаря этому свойству они представляют интерес для процессов концентрирования цветных металлов. Целью данной работы являлось исследование физико-химических свойств в ряду ацилгидразонов ацетона общей формулы $RC(O)NH-N=C(CH_3)_2$, где $R = C_3H_7-$, $(CH_3)_2CH-$, C_4H_9- , $C_5H_{11}-$, $C_6H_{13}-$, $C_7H_{15}-$, $(C_4H_9)CH(C_2H_5)-$, определяющих возможность использования их в качестве коллекторов при флотационном обогащении руд цветных металлов.

Определено, что все реагенты хорошо растворимы в этиловом спирте, умеренно – в воде и водных растворах щелочей; являются слабыми основаниями pK_{a1} (2,11 – 3,95) и кислотами pK_{a2} (10,62 – 13,04).

Химическая устойчивость – одно из важных требований, предъявляемых к флотореагентам. Устойчивость соединений к гидролизу исследовали спектрофотометрическим методом при длинах волн 235 и 229 нм, выбранных на основе спектров поглощения растворов реагентов и возможных продуктов их гидролиза в нейтральной и щелочной средах (0,1 моль/л КОН) соответственно. Для обработки кинетических кривых гидролиза применяли уравнение псевдопервого порядка. Рассчитанные значения констант приведены в таблице. Исходя из полученных данных, следует, что реагенты устойчивы в нейтральной и щелочной средах.

Константы гидролиза гидразонов $RC(O)NH-N=C(CH_3)_2$

R	k, мин ⁻¹	
	pH 7	0,1 моль/л КОН
C_3H_7-	$3,02 \cdot 10^{-3}$	$1,63 \cdot 10^{-3}$
C_4H_9-	$1,31 \cdot 10^{-4}$	$4,54 \cdot 10^{-3}$
$C_5H_{11}-$	$2,44 \cdot 10^{-3}$	$8,92 \cdot 10^{-3}$
$C_6H_{13}-$	$1,44 \cdot 10^{-3}$	$3,93 \cdot 10^{-3}$
$C_7H_{15}-$	$1,29 \cdot 10^{-3}$	$2,18 \cdot 10^{-3}$
$(CH_3)_2CH-$	$2,57 \cdot 10^{-3}$	$5,69 \cdot 10^{-3}$
$(C_4H_9)CH(C_2H_5)-$	$9,04 \cdot 10^{-4}$	$2,37 \cdot 10^{-3}$

На основании результатов исследования физико-химических свойств соединений ряда выбраны реагенты с оптимальной для процессов флотации длиной радикала: $C_6H_{13}-$, $(C_4H_9)CH(C_2H_5)-$.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО ГАЗА ПРИРОДНЫМИ ЦЕОЛИТАМИ

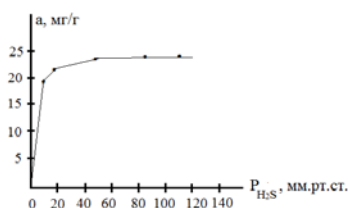
Рустамова Дж.Т., Эфенди А.Дж., Абдуллаева Ф.А.,

Салахлы А.М., Набиева М.Ф., Меджидова Д.С.

Институт катализа и неорганической химии

AZ1143, Азербайджан, г. Баку, пр. Г. Джавида, д. 113

В настоящее время в связи с увеличивающейся долей сернистых соединений в общем объеме добычи газов и жесткими требованиями, предъявляемыми к продуктам их переработки, перед газовой промышленностью страны встает ряд проблем, связанных с очисткой от кислых примесей и осушением углеводородных газов. В числе этих еще не решенных проблем создание новых, дешевых и эффективных адсорбентов, позволяющих осуществлять тонкую очистку газов от сернистых соединений и двуокиси углерода. Способность цеолита к адсорбции связана с большой поверхностной активностью, то есть пористой структурой и поэтому существует возможность использования природного цеолита для очистки речных, подземных и сточных вод, также очистки питьевой воды от загрязняющих веществ, при этом уменьшается содержание в ней ионов Fe, Zn, Cu, Mg, Sn, P, H_2CO_3 и органических веществ. В последнее время открытие в нашей стране крупных месторождений высококремнеземных термостойких и кислотоустойких цеолитов, позволяет рассматривать их как весьма перспективные сорбенты, которые нашли широкое применение в различных отраслях народного хозяйства, очистке и осушении природных и заводских газов и жидких углеводородных газов от сероводорода. Процесс проводился в адсорбере диаметром 20 мм при температуре 25 °С. Размер гранул загруженного цеолита $0,5 \div 0,8$ мм. Перед загрузкой цеолит прокаливался при температуре 350 °С в течение 3,5–4 часов. Скорость газа при адсорбции составляла 0,30 м/сек. Исследование поглощения сероводорода этими природными цеолитами и опыты проводилась на лабораторной проточной установке при температуре 30 °С. Например, при концентрации сероводорода в газе 0,5% (2,5 мм рт.ст.) емкость цеолита равна 0,63%, так как природные цеолиты преимущественно поглощают воду. При адсорбции сероводорода из насыщенного газа влажой наблюдается уменьшение емкости, при этом очистка влажного газа уменьшилась на 35%. Емкость цеолитов исследовалась на примере месторождения Ай-Даг. В указанных условиях продолжительность очистки до проскока сероводорода при расходе газа 70 м³/час составляла 0,28–0,32 мг/г.



Изотерма адсорбции сероводорода на природном цеолите

**ЗАГРЯЗНЕНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ
ПОЧВ В ПРОЦЕССЕ РАЗВИТИЯ НЕФТЕРАЗРАБОТОК**

*Рустамова Дж.Т., Меликова И.Г., Юнисова Ф.А.,
Исмаилова Т.А., Меджидова Д.С., Мамедов С.И.*

Институт катализа и неорганической химии
AZ1143, Азербайджан, г. Баку, пр. Г. Джавида, д. 113

В последние годы в промышленности находят все большее применение природные цеолиты типа клиноптилолита для целей осушения и очистки газовых и жидких смесей. По сравнению с другими адсорбентами (активная окись алюминия, глина, активированный уголь, силикагель) цеолиты, помимо селективности, обладают рядом преимуществ. С их помощью можно осуществлять глубокое осушение и очистку газов и жидкостей. Они незначительно меняют свою активность при повышенных (до 80 °С) температурах.

Однако отсутствие достаточно мощной базы для производства природных цеолитов не ограничивает применение их в газопереработке, поэтому в последнее время большое внимание уделяется природным цеолитам, которые имеются в Азербайджане и добыча их ведется открытым способом. Добыча полезных ископаемых и развитие ряда отдельных отраслей промышленности привело к масштабному загрязнению окружающей среды: воздуха, воды и почвы.

По данным мониторинга на указанных территориях обнаружено несколько запредельных концентраций тяжелых металлов в почвогрунте: железо (10,8 г/кг почвогрунта), никель (до 0,872 г/кг почвогрунта).

Многочисленные исследования, проведенные в различных природных зонах мира, показали, что сырая нефть, попадая в почву оказывает существенное и долговременное воздействие на все почвенные процессы.

В последнее годы научный и прикладной интерес представляет взаимодействие химически интерполимерных комплексов нового поколения как эффективных структурообразователей почв и грунтов.

Актуальность исследования глинистых минералов каркасного и слоистого строения в качестве адсорбирующих материалов обусловлена уникальными свойствами этих наноматериалов. Они активно поглощают нефтепродукты (примерно в 6 раз), а процент поглощения ароматики составляет около 19%, кроме того, внесение в почву глинистых минералов улучшает водный режим сухой суспенчатой почвы.

Физико-химические показатели образцов цеолита

Относительная влажность	12,45%
Усредненная гигроскопическая влажность	3,17%
pH	8,26
Усредненная карбонатность	15,98

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
В ВОДНЫХ СОЛЯНОКИСЛЫХ БУРОВЫХ РАСТВОРАХ
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Светлов Д.А.⁽¹⁾, Яшкин С.Н.⁽²⁾, Коновалов В.В.⁽²⁾

⁽¹⁾ Центр лабораторного анализа и технических измерений по ПФО
443093, г. Самара, ул. Мяги, д. 10А

⁽²⁾ Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

Поиск и совершенствование методов очистки нефти от хлорорганических соединений (ХОС) являются приоритетными направлениями в нефтепереработке, т.к. уже при содержании этих веществ более 1 ppm, происходит износ дорогостоящего оборудования, что влечет за собой большие экономические потери.

Нами предложена методика измерений массовой доли хлора в ХОС, содержащихся в пробах солянокислых водных растворов, используемых в процессе добычи нефти, методом прямой потенциометрии с предварительным концентрированием и дериватизацией. Методика включает три основных стадии: 1) выделение ХОС из солянокислых водных растворов посредством жидкостной экстракции органическим растворителем; 2) перевод входящего в состав ХОС "органического" хлора в водный раствор в виде Cl⁻-ионов с помощью реакций дехлорирования; 3) потенциометрическое определение хлора в водной вытяжке после реакции дехлорирования. Использовали электродная система, состоящую из хлорид-селективного электрода (ЭЛИС-131Cl) и вспомогательного хлорсеребряного электрода. Измерение потенциала хлоридного электрода проводили высокоомным рН-метром-милливольтметром. По данным ГХ-МС-анализа ХОС в исследованных растворах представлены широкой группой соединений: хлоралканы, арены и циклоалканы. Наиболее эффективными экстрагентами для ХОС оказались бензол и толуол. В качестве модельных ХОС рассмотрены, 1,2-дихлорэтан, трихлорэтилен, 1-хлороктан, хлоризооктан, хлорбензол, хлорциклогексан, гексахлоран. Впервые исследовано влияние рН и температуры водного раствора на степень извлечения ХОС органическими растворителями. Задача количественного перевода "органического" хлора в водную фазу решена путем применения предложенного нами реагента (смесь КОН и бутанола-1 в воде). По данным ГХ-МС-измерений этот реагент позволяет осуществить количественное дехлорирование ХОС в органической фазе. Водную фазу после дехлорирования ХОС исследовали на содержание хлорид-ионов методом прямой потенциометрии. Границы относительной погрешности $\pm\delta$ (%) при $P=0.95$ для разных интервалов концентраций составили: 10–50 (мг/кг) – 40%, 50–100 мг/кг – 20% и 100–500 мг/кг – 10%. Полученные данные характеризовались удовлетворительными показателями повторяемости и воспроизводимости и были подтверждены независимыми ГХ-МС-измерениями. Показано, что добавки HF в буровой раствор, а также некоторых типов ПАВ резко снижают точность определения хлора.

ВЫБОР СПОСОБА ПРОБОПОДГОТОВКИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФТАЛАТОВ В СОКЕ

Свиридова Е.В., Соболева И.Г.

Липецкий государственный технический университет
398055, г. Липецк, ул. Московская, д. 30

Для производства полимерных материалов, в том числе пищевого назначения, в качестве пластификаторов широко используются фталаты (эферы о-фталевой кислоты), которые являются стойкими органическими загрязнителями. В составе полимера фталаты химически не связаны с молекулами материала и в связи с этим они способны мигрировать из исходной матрицы в контактирующие среды, представляя потенциальную опасность для здоровья человека. При длительном поступлении фталаты накапливаются в организме и вызывают нарушения функции эндокринной системы, синтеза инсулина, аллергические реакции, бронхиальную астму у детей и другие заболевания. Поскольку соки упаковываются в полимерную тару (ПЭТ- и полипропиленовые бутылки), актуальна разработка методики для высокочувствительного и селективного определения веществ этой группы в соках.

Наиболее трудоемкой и сложной в анализе является стадия пробоподготовки, поскольку при анализе возникает большая вероятность завышенных результатов вследствие содержания фталатов в холостых пробах, обусловленного загрязнением лабораторных сред, реактивов и материалов. Необходимо исключить контакт пробы с пластиком, в котором могут находиться фталаты, применять только стеклянную посуду, а также ограничить выбор напольных и потолочных покрытий лаборатории из поливинилхлорида.

В настоящей работе осуществлена проверка на пригодность концентрирующих патронов Диапак С для твердофазной экстракции фталатов из сока. После кондиционирования патрона смыв проанализировали на жидкостном хроматографе Shimadzu LC – 20А со спектрофотметрическим детектором, колонка Shodex C18-4E. В результате обнаружили большое содержание бис(2-этилгексил)фталата, что говорит о невозможности использования патронов.

В дальнейшем для извлечения фталатов применяли жидкостную экстракцию. Варьировались такие показатели как природа экстрагента, объем пробы, объем экстрагента, число ступеней и время экстракции. В качестве растворителя экстрагента выбран гексан. Лучший результат получен при соотношении пробы/экстрагента 10:1 (объем сока 100 мл / объем гексана 10 мл). Для лучшего извлечения экстракцию следует проводить не менее двух раз. Степень экстракции при данных условиях составила для диметилфталата – 40,2%; диэтилфталата – 75%; ди-н-бутилфталата – 92,8%; бензилбутилфталата – 95,6%; бис(2-этилгексил)фталата – 96,6%; ди-н-октилфталата – 90,3%. Низкая степень извлечения диметилфталата в сравнении с другими компонентами объясняется его высокой растворимостью в воде 0,5% (+25 °С).

ОСОБЕННОСТИ РАЗРАБОТКИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПИЩЕВОЙ ЦЕННОСТИ

Сергеева А.С.

Уральский НИИ метрологии
620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д. 4

Пищевая ценность пищевых продуктов - потребительское свойство пищевых продуктов, характеризующее наличие и количество необходимых для удовлетворения физиологических потребностей человека составляющих их пищевых веществ (нутриентов) и энергетическую ценность. К показателям пищевой ценности относятся содержание белков, жиров, углеводов. Дополнительно определяется содержание воды и золы. В Российской Федерации применяется более 300 стандартизованных методик измерений массовой доли воды, золы, белка, жира и углеводов, а также более 100 утвержденных типов экспрессных многопараметрических анализаторов пищевых продуктов. Как правило, на практике массовая доля углеводов в пробе продукта определяется расчетным методом по разности «сто минус сумма массовых долей белка, жира, воды и золы в пробе продукта».

Для контроля точности результатов измерений требуется использование стандартных образцов состава пищевых продуктов, которые должны соответствовать следующим требованиям. Во-первых, аттестованные значения должны иметь метрологическую прослеживаемость к результатам измерений, полученных с применением Государственных первичных эталонов единиц величин (ГЭТ 173 и ГЭТ 176) и Государственных первичных референтных методик измерений (ГПРМИ массовой доли жира, золы и углеводов в пищевых продуктах и продовольственном сырье). Расчетный метод определения массовой доли углеводов в данном случае является неприменимым. Во-вторых, при оценивании погрешности аттестованных значений помимо составляющей погрешности от характеристики должны быть учтены вклады вследствие неоднородности материала, долговременной и кратковременной нестабильности. Последние могут быть минимизированы за счет разработки процедуры подготовки материала стандартных образцов, включающей перемешивание, кондиционирование, лиофилизация, выбор фракции. И, наконец, стандартные образцы должны пройти проверку применимости для разных методов измерений и различных типов экспрессных многопараметрических анализаторов пищевых продуктов.

Перечисленным критериям соответствуют стандартные образцы состава зерновых, зерно-молочных, молочных, мясных продуктов, яичного порошка, филе минтая, крахмала, сухарей пшеничных, масличных культур и продуктов на их основе, выпускаемые УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева». Применение данных стандартных образцов для контроля точности результатов измерений, получаемых испытательными лабораториями, позволит обеспечить единство измерений показателей пищевой ценности.

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

Ацилсульфонилгидразины (АСГ) представляют большой интерес в качестве реагентов для концентрирования и разделения ионов цветных металлов. На данный момент АСГ относят к перспективным хелатообразующим лигандам, поэтому целесообразно исследовать физико-химические свойства новых представителей данного ряда, для оценки возможности их последующего использования в технологических процессах разделения и концентрирования ионов.

Основной задачей исследования является изучение физико-химических и поверхностно-активных свойств N-(бензилоил)-N'-(фенилсульфонил)гидразина (БФСГ) для исследования возможности применения реагента в процессах концентрирования цветных металлов.

Методами гравиметрии, рефрактометрии и исследована растворимость реагента. Было получено, что БФСГ умеренно растворим в толуоле и гексане, хорошо растворим в хлороформе, 0,1 моль/л растворе КОН и этиловом спирте.

Кислотно-основные равновесия в растворах БФСГ исследованы спектрофотометрическим методом. Спектры поглощения растворов реагента в щелочной среде различны, что указывает на существование двух форм: ионизированной и молекулярной. При оптимальной длине волны построена зависимость оптической плотности реагента от pH, на которой наблюдаются два перегиба, соответствующие двум ступеням диссоциации БФСГ. Значения констант кислотной диссоциации были рассчитаны и составили: $pK_{a1} = 13,01 \pm 1,13$ и $pK_{a2} = 13,99 \pm 0,34$. Так как комплексообразование АСГ с ионами цветных металлов происходит преимущественно в щелочных средах, то актуально исследовать устойчивость БФСГ в щелочных растворах. Гидролитическую устойчивость БФСГ определяли спектрофотометрическим методом в 0,1 моль/л растворе КОН. По истечении двух часов качественный состав изучаемого раствора БФСГ был постоянен и через полтора часа степень гидролиза составляет 6,29%.

Адсорбцию БФСГ на границе раздела вода-воздух изучали сталагмометрическим методом. Согласно проведенным расчетам, поверхностная активность БФСГ составила $0,023 \text{ Н} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$, что согласуется с литературными данными по поверхностной активности анионоактивных ПАВ. Реагент способен проявлять поверхностную активность в водно-щелочных растворах.

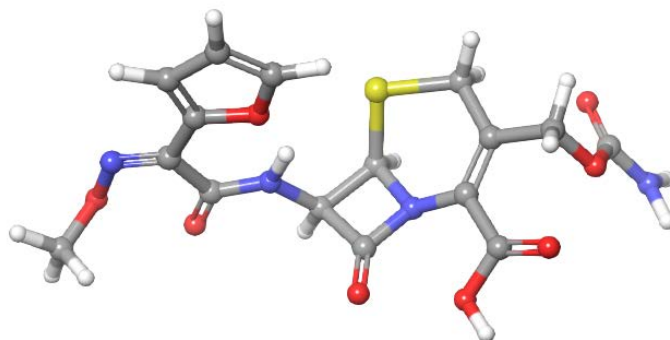
При проведении флотации особую часть исследования представляет изучение устойчивости образующихся пен и изменение их объема во времени. Полученные значения исследований показали, что при концентрации реагента ($C_{\text{БФСГ}} = 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) происходит быстрое разрушение пены, но при уменьшении концентрации образуются малоустойчивые пены, поэтому при проведении ионной флотации потребуется введение дополнительного пенообразователя.

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ DFT
КОМПЛЕКСОВ ЦЕФУРОКСИМА С Cu(II) И Zn(II)***Сутугина К.А., Веселов И.Н.*Тверской государственный университет
170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33

Цефуроксим относится к цефалоспориновым антибиотикам II поколения. Несмотря на наличие, в настоящий момент, новых поколений (III-V) он часто используется в медицине благодаря активности в отношении широкого спектра возбудителей и низкой токсичности.

Как и другие цефалоспорины, цефуроксим является производным 7-аминоцефалоспороновой кислоты, содержащей β -лактамное кольцо. Данные соединения способны образовывать разнообразные по своей структуре комплексы с рядом металлов, что в ряде исследовательских работ использовалось как средство модификации фармакологических, токсикологических и физико-химических свойств цефалоспориновых антибиотиков.

Объектом исследования в данной работе являлись комплексы цефуроксима (CRX, см. рисунок) и ряда металлов (Cu(II) и Zn(II)) общего вида $[M(CRX)_2]$. В качестве метода был выбран квантово-химический метод функционала плотности (DFT), позволяющий достаточно точно смоделировать структуру соединения и рассчитать некоторые физические величины. Для корректного воспроизведения структуры был проведен подбор используемых функционала и базисного набора.



Цефуроксим

В результате моделирования была рассчитана геометрическая структура комплексов и их ИК-спектры, выполнено сравнение экспериментальными данными, в том числе соотношением линий. В результате рассчитанные и реальные значения показали хорошую сходимость, что доказывает корректность выбора V3LYP-D3/LACV3P++ в качестве пары функционал / базисный набор.

Кроме того, для оценки оптической активности этих комплексов были рассчитаны молекулярные орбитали HOMO и LUMO.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕРФЕРЕНЦИИ В ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОМ
ОПРЕДЕЛЕНИИ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ***Тарасов А.В.*Уральский государственный экономический университет
620144, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта/Народной Воли, д. 62/45

Современный образ жизни человека играет важную роль в развитии окислительного стресса и связанных с ним хронических неинфекционных заболеваний. В качестве одной из мер противодействия окислительному стрессу и профилактики заболеваний была предложена антиоксидантная терапия, в которой ключевую роль занимает естественное и дополненное (обогащенное антиоксидантами) питание. Это создает потребность в точном количественном измерении антиоксидантов в нутрициологии и пищевой промышленности. Потенциометрический метод с использованием медиаторной системы гексацианоферратов калия широко используется в оценке антиоксидантной активности (АОА) связанных с пищей образцов, таких как растительное лекарственно-техническое сырье, плодово-ягодное сырье, напитки и биологически активные добавки. Валидационные исследования потенциометрического метода определения АОА были сосредоточены на анализе эталонных антиоксидантных соединений, выявлении корреляции с другими аналитическими методами и оценке основных метрологических характеристик, в то время как подробное изучение интерференции не проводилось.

В этом исследовании в качестве потенциально мешающих веществ были изучены пять углеводов, 25 пищевых добавок и этиловый спирт. Установлено, что углеводы (глюкоза, фруктоза, сахароза, мальтоза и лактоза) практически не мешают анализу, тогда как кислоты (яблочная, лимонная, винная и фосфорная) продемонстрировали способность повышать потенциал медиаторной системы за счет снижения рН. Однако интерференционные эффекты изученных кислот наблюдаются лишь при их высоких концентрациях в электрохимической ячейке и нивелируются в результате шестикратного и более разбавления пробы. Незначительная положительная интерференция наблюдалась в присутствии этилового спирта. Была предложена методика корректировки результатов оценки АОА алкогольных напитков в соответствии с концентрацией этанола, заявленной производителем. Индигокармин, сульфит натрия, гидросульфит натрия и метабисульфит натрия проявляли значительную положительную интерференцию в результате окисления феррицианидом калия. Поскольку промышленное использование индигокармина в настоящее время ограничено вследствие его плохой светостойкости, то среди проанализированных соединений особый интерес представляют этанол и сульфиты. Интерференционные эффекты этанола и сульфитов вызывают особую озабоченность в анализе крепких алкогольных напитков и белых вин, соответственно.

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКСИТОЦИНА
НА ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ ЧАСТИЦАМИ
БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ «ЗОЛОТО – МЕДЬ»***Хайруллина Д.Ю., Лексина Ю.А., Челнокова И.А., Шайдарова Л.Г.*Казанский федеральный университет
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

Окситотин (ОТ) является нейропептидом и пептидным гормоном, который синтезируется в гипоталамусе, накапливается в задней доле гипофиза, затем поступает в кровоток. ОТ имеет олигопептидное строение, участвует в формировании и реализации различных видов социальных отношений, в функционировании сердечно-сосудистой и репродуктивной систем человека, а также обеспечивает социальную память. Важным является создание экспрессного метода обнаружения ОТ, поскольку он используется в качестве вспомогательного средства при лечении расстройств. Перспективным методом для определения органических соединений является вольтамперометрия с химически модифицированными электродами.

В настоящей работе оценена возможность вольтамперометрического определения ОТ на планарном электроде (ПЭ), модифицированном частицами золота, меди и бинарной системой золото-медь (Au-Cu-ПЭ).

Установлена каталитическая активность частиц золота, меди и их бинарной системы, осажденных на поверхности ПЭ, при электроокислении ОТ. На анодной ветви циклической вольтамперограммы в области окисления модификатора наблюдается пик, высота которого зависит от концентрации этого нейропептида. На электроде Au-Cu-ПЭ наблюдается многократный прирост тока и уменьшение перенапряжения окисления ОТ по сравнению с немодифицированным электродом и ПЭ с электроосажденными индивидуальными осадками металлов. Вольтамперные характеристики модифицированного электрода зависят от условий электроосаждения бинарной системы. Лучшие вольтамперные характеристики проявляет электрод Au-Cu-ПЭ, полученный при времени электролиза 720 с. Билогарифмическая зависимость каталитического тока от концентрации ОТ на этом электроде наблюдается в интервале от $6 \cdot 10^{-11}$ М до $6 \cdot 10^{-6}$ М.

На основе полученных результатов разработан способ вольтамперометрического определения ОТ, который апробирован при анализе лекарственных средств. Предложенный способ позволяет проводить селективное определение ОТ с высокой чувствительностью, воспроизводимостью в лекарственных средствах. Установлено, что матричные компоненты объектов анализа не мешают определению ОТ. Правильность методики оценена методом введено-найдено.

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»).

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

Шапоров М.В., Семеняченко А.И., Санникова Н.Ю.

Воронежский государственный университет инженерных технологий
394014, г. Воронеж, пр. Революции, д. 19

Пищевые красители получили широкое распространение в производстве продуктов питания и фармацевтических препаратов. Значительную их часть составляют сульфазосоединения, которые легко растворяются в воде, достаточно светостойки и устойчивы к воздействию кислот и щелочей по сравнению с природными красителями. Извлечение красителей из водных сред и их последующее определение на уровне микроконцентраций – актуальная аналитическая задача.

Гидрогели на основе хитозана – перспективные сорбенты для извлечения и концентрирования сульфазокрасителей из водных сред. Они представляют собой особую группу полимеров, структура которых представляет собой поперечно сшитые сетки. Образовавшаяся трехмерная сетка может удерживать большое количество воды, а значит и водорастворимые компоненты.

Изучена сорбция синтетических красителей на примере тартразина. Установлена зависимость сорбции от рН среды, массы полимера, времени достижения химического равновесия, набухающей способности полимера. Оптимизированы условия сорбции. Извлечение красителя производилось в статических и динамических условиях. Определены степень извлечения и коэффициент сорбции.

Установлено, что равновесная сорбция красителя в статических условиях достигается в течение 25–30 мин (см. таблицу). При этом масса полимера составляла 0,05 г, раствора тартразина с концентрацией 0,1 мг/см³ объемом 50 см³.

Зависимость степени извлечения тартразина из водных растворов гидрогелем на основе хитозана

Время t, минуты	5	10	20	30	60
Степень извлечения, %	14,3	28,57	52,86	56,43	56,43

Для изучения зависимости сорбции от массы навески гидрогель помещали в раствор тартразина с концентрацией 0,1 мг/см³ объемом 50 см³ при постоянном перемешивании в течение 30 минут. После сорбции раствор фильтровали и фотометрировали при характеристической длине волны. Установлено, максимальное количество сорбента, необходимое для полного извлечения красителя из водных сред составляет 0,3 г.

Изучена десорбция красителя тартразина из гидрогеля. Для этого в воду помещали предварительно высушенный полимер, насыщенный после сорбции аналитом. Максимальное время десорбции составляет 20 мин. Краситель из полимера извлекается после первой стадии десорбции на 50%, после второй стадии еще на 10%.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ТИОКАРБАМОИЛИРОВАННОГО ПОЛИСИЛСЕСКВИОКСАНА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ СЕРЕБРА

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

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

⁽²⁾ Уральский НИИ метрологии

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

⁽³⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

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

Одним из важных факторов возможности применения сорбционных материалов на практике, помимо его эффективности и стоимости, является стабильность свойств сорбента при длительном хранении.

Данная работа посвящена исследованию возможности применения тиокарбамоилированного поли((2-аминоэтил)-3-аминопропилсилсесквиоксана) (ТКАЭАППС) в качестве сорбента, способного селективно извлекать ионы серебра из модельных растворов, содержащих ионы щелочноземельных и переходных металлов. В настоящей работе представлены результаты по изучению влияния времени хранения материала на его сорбционные свойства.

Ранее нами установлено [1], что ТКАЭАППСС избирательно извлекает ионы серебра из многокомпонентных аммиачно-ацетатных и азотнокислых растворов, содержащих ионы: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , поэтому особый интерес вызывает исследование влияния времени хранения на способность сорбента селективно извлекать Ag^+ . Сорбционный материал хранили на протяжении двух лет в герметичном стеклянном флаконе в защищенном от солнечного света месте. Сорбцию проводили в статических условиях для этого готовили серию многокомпонентных растворов с различными значениями pH от 0 до 9, навеска сорбента 0,0100 г, $C_{\text{Me}^{z+}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Полученные результаты демонстрируют неизменность сорбционных свойств материала по прошествии двух лет. Кривые сорбции ионов металлов идентичны кривым, которые получены два года назад: количественное извлечение ионов серебра наблюдается во всем исследуемом диапазоне pH, в то время как ионы щелочноземельных и переходных металлов практически не извлекаются на ТКАЭАППСС.

На основании представленных результатов можно сделать вывод о перспективности применения тиокарбамоилированных кремнийорганических сорбентов на практике с целью селективного извлечения ионов благородных металлов из многокомпонентных растворов.

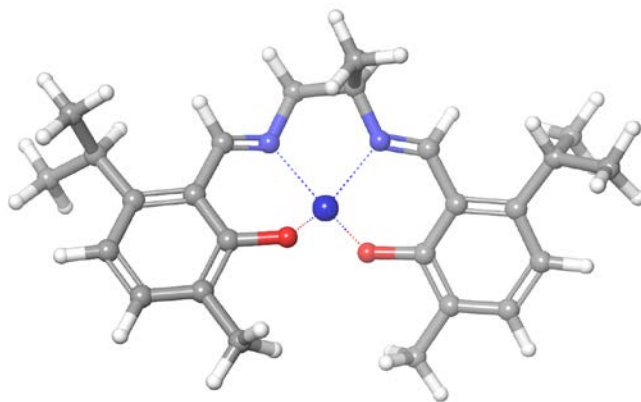
1. Щербинин П.А., Мельник Е.А., Холмогорова А.С., Неудачина Л.К., Осипова В.А. Условия селективного извлечения ионов благородных металлов тиокарбамоилированным полисилсесквиоксаном // Актуальные проблемы развития естественных наук. 2022. С. 145–151.

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ
Mn, Co И Ni С ТЕТРАДЕНТАТНЫМИ (N2O2) ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА***Юлова А.А., Веселов И.Н.*Тверской государственный университет
170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33

Основания Шиффа в качестве лигандов широко изучаются в координационной химии из-за их способности координироваться со многими переходными металлами, стабилизируя их в нескольких степенях окисления. При этом эти соединения находят широкое применение в таких областях как катализ, создание лекарственных препаратов, химических и оптических сенсоров.

К группе «N2O2» относятся основания Шиффа, которые координируются с ионом металла в четырех точках (тетрадентантные – через два кислорода и два азота), образуя прочные хелатные комплексы.

В данной работе квантово-химическим методом (DFT) исследовались комплексы на основе лиганда образующегося из 2-гидрокси-6-изопропил-3-метилбензальдегида и 1,2-диаминпропана с переходными металлами (Mn, Co и Ni). Из литературы известно, что для Mn и Co образуются простые хелатные комплексы вида [ML], в то время как для Ni образуются димеры [NiL]₂, с металлической связью Ni–Ni, структура которых представляет определенный интерес.



Комплекс вида [ML], где M = Mn, Co

В результате исследования были определены подходящие функционал и базисный набор (с учетом наличия металлической связи Ni–Ni), рассчитаны геометрические параметры комплексов, колебательные ИК-спектры, проведено сравнение расчетных и экспериментальных данных.

Для комплексов дополнительно были рассчитаны молекулярные орбитали и показано, что локализация НОМО-LUMO отражает внутримолекулярный перенос заряда, который может указывать на наличие оптических нелинейных свойств.

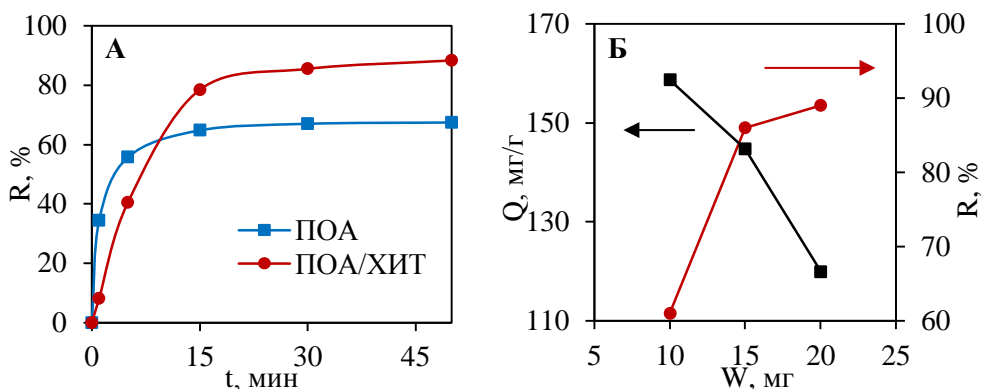
СОРБЦИЯ ИОНОВ ХРОМА (VI) ПОЛИМЕРНЫМ КОМПОЗИТОМ*Юльметова В.Н., Садыков Т.Т.*

Уфимский университет науки и технологий

450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32

Хром является токсичным для человека и может нанести вред окружающей среде, особенно в водных средах, которые могут оказаться загрязненными в результате различных промышленных процессов. Полимерные материалы, такие как производные полианилина и композиты на его основе, могут использоваться для удаления хрома шестивалентного из водных сред.

В данной работе был получен композит на основе поли-о-анизида и хитозана (ПОА/ХИТ), адсорбционные свойства которого исследовались в отношении удаления из водного раствора ионов шестивалентного хрома. Исходный раствор готовился путем разведения навески дихромата калия бидистиллированной водой. Количественные измерения проводились методом УФ-спектрофотометрии. Были выбраны следующие условия сорбции: объем раствора - 50 мл, концентрация ионов хрома - 50 мг/л, pH - 7, время контакта фаз - 50 минут. По полученным данным были построены следующие графики:



А. Влияние времени адсорбции на степень удаления ионов хрома на ПОА и ПОА/ХИТ;

Б. Влияние массы ПОА/ХИТ на степень удаления ионов хрома и адсорбционную емкость

Установлено, что адсорбционная емкость по отношению к ионам хрома для композита ПОА/ХИТ увеличивается по сравнению с исходным полимером ПОА. Оптимальная доза адсорбента для удаления ионов хрома на ПОА/ХИТ составляет 15 мг.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90316\20.

РАЗВИТИЕ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ДЛЯ СОЗДАНИЯ БЕЗОТХОДНЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

*Юнисова Ф.А., Эфенди А.Дж., Меликова И.Г.,
Рустамова Дж.Т., Исмаилова Т.А., Алиева Н.Р.*

Институт катализа и неорганической химии
AZ1143, Азербайджан, г. Баку, пр.Г.Джавида-113

Развитие нефтехимического синтеза органической, хлорорганической и полимерной химии требует расширения сырьевой базы и развития технологии повышения коэффициента использования сырья, создания безотходных экологически чистых производств.

Хотя многие процессы на основе винил- и поливинилхлорида, четыреххлористого углерода, хлорбензолов, пропилена и других галогенсодержащих углеводородов имеют широкую промышленную реализацию. Многие вопросы, связанные с этими производствами, остаются нерешенными.

Существуют крупнотоннажные производства получения и переработки хлоруглеводородов C_1 – C_4 , хлорбензолов, при осуществлении которых в окружающую среду выбрасываются тысячи тонн хлорсодержащих отходов.

Наряду с потерями сырья это пагубно сказывается на экологической обстановке. Методы уничтожения отходов также приводят к выбросу вредных веществ. Эффективным решением проблемы является превращение соответствующих отходов в ценные продукты. Однако методы таких превращений не разработаны достаточно.

Практическая сторона вопроса связана с решением экологической проблемы – охраны окружающей среды от вредных выбросов хлоруглеводородов и повышением эффективного использования сырья, а также разработкой способов получения ценных полифункциональных органических соединений, на основе превращения хлоруглеводородов.

Разработка научных основ позволит создать более эффективные технологические процессы, утилизирующие отходы производств хлоруглеводородов, и расширить область применения ценных продуктов нефтехимии и органической химии.

Целью настоящей работы являлась разработка научных основ направленного гетерогенно-каталитического окисления хлоруглеводородов, подбор и синтез селективных каталитических систем на основе оксидных катализаторов с регулированием каталитической активности. Изучаем кинетические закономерности выявления принципиально новых возможностей и технологических схем для утилизации отходов производств хлоруглеводородов.

Практическая ценность работы заключается в создании методов получения полифункциональных соединений.

Решается важная экологическая проблема – охрана окружающей среды от вредных выбросов и повышается коэффициент эффективного использования материальных ресурсов и сырья.

**СТРУКТУРНАЯ СЕЛЕКТИВНОСТЬ УГЛЕРОДНЫХ АДсорбЕНТОВ
ДЛЯ ГАЗО-АДСОРБЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Яшкина Е.А.⁽¹⁾, Дмитриев Д.Н.^(1,2), Базилин А.В.⁽³⁾, Яшкин С.Н.^(1,3), Шевцов К.А.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Самарский региональный центр для одаренных детей

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

⁽²⁾ Московский государственный университет

119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

⁽³⁾ Самарский государственный технический университет

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

Впервые систематизированы данные по структурной селективности большого числа применяемых в современной ГАХ адсорбентов. Выполнен детальный анализ понятия селективность сорбентов, которая определяется их чувствительностью к особенностям молекулярного строения сорбатов, а также способностью к различным типам межмолекулярных взаимодействий. Показано, что интервал селективности сорбентов определяется совокупностью различных факторов – спектром проявляемых межмолекулярных взаимодействий, геометрическим строением, фрактальностью, а также рядом физико-химических параметров. Анализ большого массива сорбционных данных на различных сорбентах позволяет говорить о *структурной, энергетической, размерной* и др. видах селективности. Нами развивается подход, основанный на понятии о *nD*-размерной структурной селективности сорбентов. Основу развиваемого нами подхода составляют представления о двумерном (2D) и трехмерном (3D) характере адсорбционных и абсорбционных явлений. При этом структурная селективность сорбента должна оцениваться по соединениям-реперам. Среди всего многообразия молекулярных форм можно найти такие соединения, которые бы обладали наиболее ярко выраженным геометрическим подобием в отношении размерности пространства реализуемых сорбционной системой межмолекулярных взаимодействий. Одним из критериев выбора таких молекул-селекторов может быть принцип структурного подобия в пространственном строении сорбата и поля сил сорбента. Так, в случае адсорбции на твердой поверхности оказывается справедливым правило - *геометрически подобное хорошо адсорбируется на геометрически подобном*, которое хорошо согласуется с известными экспериментальными фактами: наибольшее сродство к поверхности плоского адсорбента (2D) будут иметь плоские или линейные молекулы. В случае же шероховатых или объемных сорбентов (пористые тела, макроциклические комплексообразователи и др.) (3D), большим сродством к поверхности характеризуются объемные молекулы, геометрические размеры которых близки к размеру полости или поверхностного фрактала в сорбенте. Обсуждаются достоинства и ограничения известных классификационных подходов при выборе сорбентов с максимальными показателями структурной селективности в отношении компонентов разделяемой сложной смеси аналитов.

**СЕКЦИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ
И СТРУКТУРЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ $\text{NdF}_3\text{-Nd}_2\text{S}_3$

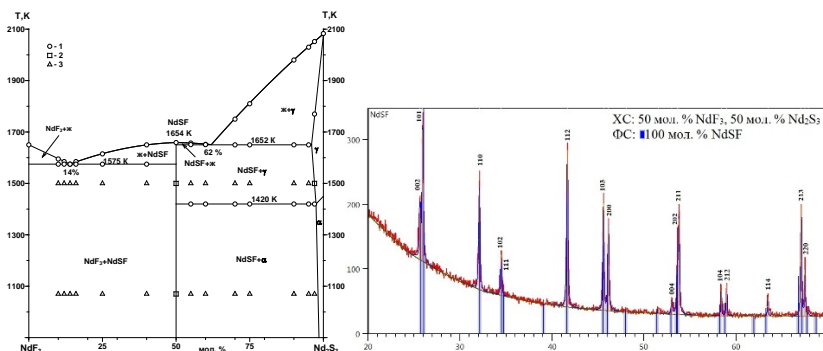
Абулхаев М.У., Жданова Е.Ю., Кертман А.В., Андреев О.В.

Тюменский государственный университет

625003, г. Тюмень, ул. Володарского, д. 6

Настоящая работа посвящена построению фазовой диаграммы системы $\text{NdF}_3\text{-Nd}_2\text{S}_3$ и определению термических и кристаллохимических характеристик фазы NdSF , образующейся в системе.

Система $\text{NdF}_3\text{-Nd}_2\text{S}_3$ построена по результатам изучения синтезированных образцов методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), рентгенофазового (РФА) и микроструктурного анализов (МСА), а также растровой электронной микроскопии (РЭМ). Система эвтектического типа с образованием конгруэнтно плавящегося при температуре 1654 К соединения состава NdSF (см. рисунок).



Фазовая диаграмма системы $\text{NdF}_3\text{-Nd}_2\text{S}_3$: 1 – данные ДСК. Фазовый состав образцов по данным РФА, МСА и РЭМ: 2 – однофазный, 3 – двухфазный. Дифрактограмма соединения NdSF ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр)

Между соединениями NdF_3 и NdSF образуется эвтектика состава 14 мол. % Nd_2S_3 , плавящаяся при температуре 1575 К. Координаты эвтектики между соединениями NdSF и Nd_2S_3 составляют 62 мол. % Nd_2S_3 с температурой плавления 1652 К. В подчиненной системе $\text{NdSF} - \text{Nd}_2\text{S}_3$ протяженность твердого раствора на основе $\alpha\text{-Nd}_2\text{S}_3$ достигает 2 мол. % NdF_3 при 1070 К, а на основе $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ – 3 мол. % NdF_3 при 1500 К. Температура полиморфного перехода $\alpha\text{-Nd}_2\text{S}_3 \leftrightarrow \gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ равна 1445 К. В области твердого раствора температура перехода понижается до температуры эвтектоидной реакции $\alpha\text{-Nd}_2\text{S}_3 + \text{NdSF} \leftrightarrow \gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$, равной 1420 К.

Соединение NdSF кристаллизуется в тетрагональной сингонии структурного типа PbFCl , пр. гр. P4/nmm с параметрами элементарной ячейки $a = 0.39414(45)$ нм и $c = 0.69133(85)$ нм (см. рисунок), усредненное значение микротвердости составляет 2975 ± 30 МПа.

**АНИЗОТРОПНЫЕ ДЕФОРМАЦИИ РЕШЕТКИ
ПРИ АНИОННОМ ЗАМЕЩЕНИИ В СИСТЕМЕ $\text{Co}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$** *Акрамов Д.Ф.⁽¹⁾, Селезнева Н.В.⁽¹⁾, Баранов Н.В.^(1,2)*⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

620026, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт физики металлов УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 18

Халькогениды переходных металлов уже долгое время привлекают внимание исследователей из-за их уникальных свойств и огромного потенциала для практического применения. Например, активно исследуются халькогениды кобальта в качестве заменителя дорогостоящих электрокатализаторов на основе благородных металлов, используемые для осуществления реакции выделения водорода или кислорода. Было показано, что на каталитическую активность значительное влияние оказывают искажения в геометрии окружения атома кобальта. Однако, причины высокой каталитической активности атомов кобальта в халькогенидах пока что недостаточно изучены. Перспективными в этом направлении являются халькогениды кобальта со стехиометрией 7:8, кристаллизующиеся в структурном типе NiAs. Обнаружены значительные анизотропные деформации элементарной ячейки при замещении селена серой в системе $\text{Co}_7(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y)_8$. В литературе отсутствуют результаты исследований влияния замещения селена теллуром $\text{Co}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ на кристаллическую структуру.

Поликристаллические образцы $\text{Co}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ были получены методом твердофазного ампульного синтеза закалкой от $T = 1000$ °С. Рентгенографическая аттестация осуществлялась на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE.

Рентгенографическая аттестация показала, что все соединения системы $\text{Co}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ однофазны и кристаллизуются в гексагональной сингонии. В соединении Co_7Se_8 наблюдается 3С сверхструктурное упорядочение катионных вакансий, что согласуется с литературными данными. Однако, замещение селена теллуром приводит к разупорядочению катионных вакансий. Анализ рентгенограмм показал, что замещение в анионной подрешетке сопровождается сменой пространственных групп от $P3_121$ в Co_7Se_8 к $P6_3/mmc$ для соединений с концентрацией теллура $x \geq 0.9$ и Co_7Te_8 кристаллизуется с пространственной группой $P-3m1$. Установлено, что с ростом концентрации теллура происходит анизотропное увеличение параметров элементарной ячейки. Так при $x = 8$ параметр a увеличивается на ~ 8 %, а параметр c только на ~ 2 %. Стоит отметить, что осевое отношение c/a уменьшается на ~ 6 % и составляет 1.38 для Co_7Te_8 , что далеко от идеального значения для гексагональных структур 1.63. Такое поведение c/a говорит о увеличении деформации анионных октаэдров с ростом концентрации теллура.

Работа подготовлена при финансовой поддержке ППК 3.1.1.1.2-20.

ВЛИЯНИЕ ДОПАНТОВ**НА ДОЗИМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ $\text{Li}_9\text{Mg}_3[\text{PO}_4]_4\text{F}_3$** *Акулов Д.А.⁽¹⁾, Калинин М.О.⁽¹⁾, Абашев Р.М.⁽²⁾, Сюрдо А.И.⁽²⁾, Келлерман Д.Г.⁽¹⁾*⁽¹⁾ Институт химии твердого тела УрО РАН

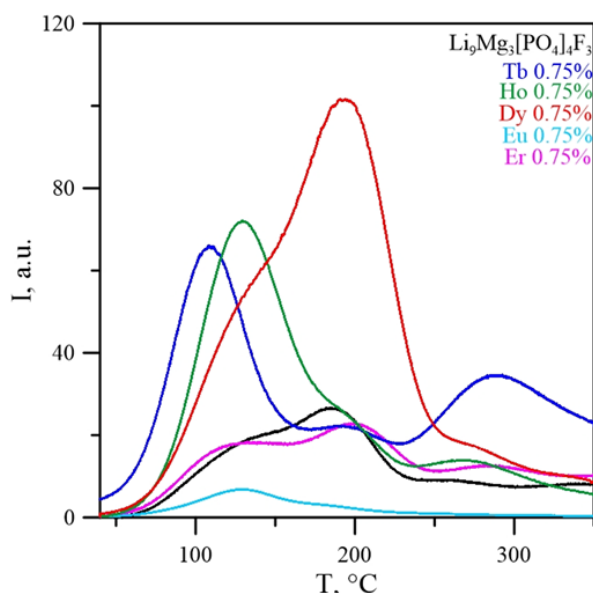
620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

⁽²⁾ Институт физики металлов УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 18

Предварительные исследования свойств новых оптических матриц на основе фторфосфата состава $\text{Li}_9\text{Mg}_3[\text{PO}_4]_4\text{F}_3$ показали, что исследуемая фаза обладает достаточно высокой термолюминесценцией, а значит является перспективным материалом для твердотельной дозиметрии.

Одним из методов усиления термолюминесцентных свойств матрицы является использование допантов, которые могут занимать различные позиции в кристаллической структуре матрицы. Нами впервые рассмотрено влияние допантов на дозиметрические характеристики литий-магниевого фторфосфата, в том числе редкоземельных элементов (РЗЭ). Исследовались образцы, полученные как твердофазным, так и микроволновым методами синтеза. Установлено, что микроволновой метод позволяет существенно усилить интенсивность термолюминесценции. Обнаружено, что при введении РЗЭ термолюминесценция может как усиливаться (Тб, Но, Dy), так и ослабевать (Ег, Еу) (см. рисунок). Наибольшей интенсивности сигнала удастся достигнуть при микроволновом методе синтеза фторфосфатов с содержанием Dy 0.75%.



Кривые термолюминесценции для $\text{Li}_9\text{Mg}_3[\text{PO}_4]_4\text{F}_3:\text{RE}_{0.75\%}$ (Tb, Ho, Dy, Eu, Er)

**CRYSTAL STRUCTURE AND MAGNETIC TRANSITION
IN $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ COMPOUNDS**

Alsafi H.M.⁽¹⁾, *Gerasimov E.G.*^(1,2), *Borisova P.A.*⁽³⁾,
Glazkov V.P.⁽³⁾, *Dujeva E.V.*⁽³⁾, *Pirogov A.N.*^(1,2)

⁽¹⁾ Ural Federal University

620026, Ekaterinburg, Mira st., 19

⁽²⁾ Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences

620108, Ekaterinburg, S. Kovalevskaya st., 18

⁽³⁾ National Research Center, Kurchatov Institute

123182, Moscow, Akademika Kurchatova pl., 1

The structure and magnetic properties of ternary rare-earth–transition metal silicides and germanides have been intensively studied for about three decades. There has been special interest in compounds of the general formula RM_2X_2 crystallizing in the tetragonal ThCr_2Si_2 -type structure (R stands for rare earth, M for 4d- or 5d-electron metal and X for silicon or germanium), space group $I4/mmm$. The unit cell of the ThCr_2Si_2 -type structure can be described as a stacking of atomic layers (each layer contains atoms of a single type). The layers are perpendicular to the *c*-axis and stacked according to the sequence $-\text{R}-\text{X}-\text{M}-\text{X}-\text{R}-$. The such structure can be considered as quasi two dimensional one. This layer crystal structure leads to highly anisotropic magnetic interactions and, in consequence, to a wide variety of magnetic properties [1].

Based on magnetic phase diagram of the $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ system obtained from magnetization measurements, we have chosen the $\text{La}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ and $\text{La}_{0.4}\text{Tb}_{0.6}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ samples for neutron diffraction.

We noticed the changes those influence on the parameters of the crystal structure and magnetic ordering with the change of temperature or concentration for these samples. Magnetic order is described by the propagation vector $\mathbf{k} = 2\pi/c (001)$. The rare earth subsystem is magnetic in the $\text{La}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ and $\text{La}_{0.4}\text{Tb}_{0.6}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ below 48 and 28 K, respectively. The Tb-ion magnetic moments are mutually parallel and oriented along the *c*-axes. The Mn-atom magnetic moments have two components. One of them is lied in the basis plane and is antiferromagnetic. The other component is oriented along the *c*-axis and antiparallel to Tb moments. The Tb magnetization is equal to $9.0 \mu_B$ and $8.0 \mu_B$ at 8 K and 9 K, respectively.

The average Mn magnetic moment is $2.1 \mu_B$. The variation of diffraction pattern is clear observed at $2\theta=8.2^\circ$ with temperature for $\text{La}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{Mn}_2\text{Si}_2$. At temperatures above 48 K in $\text{La}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ and 28K in $\text{La}_{0.4}\text{Tb}_{0.6}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ the Tb subsystem magnetization is disordered. The Mn moments are ordered antiferromagnetic. Thus, Ferroantiferromagnetic change of Mn-atom moments takes place in $\text{La}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{Mn}_2\text{Si}_2$

1. Gerasimov E.G. et al. “Competing exchange interactions and magnetic anisotropy of $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2017. V. 422. P. 237–242. doi:10.1016/j.jmmm.2016.09.012

This work was supported by MES of RF (contract No. FEUZ-2023-0020).

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ФАЗ
В СИСТЕМЕ «Eu₂O₃ – BaO – Fe₂O₃»***Альхамова А.Д., Волкова Н.Е., Гаврилова Л.Я.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Сложнооксидные материалы, обладающие высокой электронной и ионной проводимостью, привлекают внимание исследователей. Основное внимание уделяется оксидам с перовскитоподобной структурой на основе редкоземельных элементов и 3*d*-металлов. Поэтому целью настоящей работы является изучение структуры и физико-химических свойств индивидуальных фаз, образующихся в системе Eu₂O₃-BaO-Fe₂O₃.

Синтез образцов для исследования осуществляли по глицерин-нитратной технологии при температуре 1100 °С на воздухе, с последующей закалкой или медленным охлаждением до комнатной температуры. Фазовый состав образцов контролировался рентгенографически. Идентификацию фаз проводили при помощи картотеки ICDD и программного пакета «freak». Уточнение структурных параметров осуществляли методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008».

По данным рентгенофазового анализа было установлено образование четырех однофазных соединений на основе ферритов бария: Ba_{0.9}Eu_{0.1}FeO_{3-δ} (пр. гр. *Pm-3m*), Ba_{0.1}Eu_{0.9}FeO_{3-δ} (пр. гр. *Pbnm*), Ba_{1.5}Eu_{0.5}FeO₄ (пр. гр. *P2₁/c*) и BaEu_{0.1}Fe_{0.9}O_{3-δ} (пр. гр. *Pm-3m*), рассчитаны параметры элементарных ячеек данных сложных оксидов, координаты атомов и построены модели элементарных ячеек.

Кислородная нестехиометрия исследуемых фаз была определена в широком диапазоне температур методами высокотемпературной термогравиметрии (ТГА) и йодометрического титрования. Коэффициент термического расширения (КТР) образцов был рассчитан из дилатометрических данных в интервале температур 25–1100 °С. Установлено, что для образцов Ba_{1-x}Eu_xFeO_{3-δ} увеличение содержания европия приводит к уменьшению КТР, что связано с уменьшением концентрации кислородных вакансий.

Электротранспортные свойства образцов изучали 4-х контактным методом на воздухе. Установлено, что все изучаемые составы обладают преимущественно дырочным типом проводимости.

По результатам фазового анализа всех изученных образцов предложен изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния Eu₂O₃-BaO-Fe₂O₃.

**ПРОЦЕССЫ ПРИ НАГРЕВЕ И ГОРЕНИИ ТОРФА
КАК КОМПОНЕНТА ПЫЛЕУГОЛЬНОГО ТОПЛИВА***Амдур А.М.⁽¹⁾, Федоров С.А.^(1,2), Курмачева В.С.⁽¹⁾*⁽¹⁾ Уральский государственный горный университет

620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, д.30

⁽²⁾ Институт металлургии УрО РАН

620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101

Для экономии кокса на металлургических предприятиях производят вдувание пылеугольного топлива (ПУТ). Задачей является оптимизация шихты ПУТ с применением углеродсодержащих компонентов для расширения сырьевой базы. Одним из таких материалов является торф. Цель настоящей работы: изучить влияние содержания кислорода в газовой фазе на термическую деструкцию и горение торфа при нагреве.

Опыты проводили с помощью термического синхронного анализатора STA 449 F5 Jupiter, совмещенного с масс-спектрометром QMS 403 Aeolos Quadro.

В инертной атмосфере температура начала деструкции равна 220 °С и остается примерно постоянной в присутствии кислорода вплоть до состава синтетического воздуха. В продуктах деструкции в атмосфере аргона присутствуют следующие газы: H₂O, CO₂, CO, CH₄, H₂, SO₂, NO₂, NO. Температуры начала 3-го пика (область горения) составляет около 340 °С.

Максимальная скорость горения торфа увеличивается пропорционально P_{O₂} в атмосфере с 2.25 %/мин до 4.5 %/мин. Температура максимального содержания CO₂ в продуктах горения также снижается с ростом P_{O₂}. На термическую деструкцию торфа в инертной атмосфере приходится 59% от убыли массы. Максимальная скорость деструкции – 2.69 %/мин. Убыль массы в процессе горения не зависит от содержания кислорода в газе и составляет около 86%. По кривым ДСК на приборе синхронного термического анализа определяли тепловые эффекты: суммарный тепловой эффект деструкции и горения торфа лежит в диапазоне от 12816 до 14148 кДж/кг. В опытах с торфом в атмосфере аргона установлен тепловой эффект только деструкции. Он составляет 35–40% от суммарного количества выделяемого тепла.

С помощью растрового электронного микроскопа Tescan Vega 4, оборудованного энергодисперсионной приставкой Oxford Instruments 30 Xplore изучена структура торфа. Частицы торфа имеют удлиненную форму «волокон» размерами от 50 до 400 мкм. Преобладающая структура зерен – ячеистая, реже волокнистая и слоистая. Размер ячеек в среднем 10–30 мкм. Углерод находится в тонко дисперсном состоянии и распределен по всему объему торфяных волокон. Размер отдельных частиц углерода составляет несколько микрон, что объясняет его высокую скорость сгорания.

Исследование подготовлено в соответствии с государственным заданием, выданным Минобрнауки РФ, на выполнение НИР для ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет» № 075-03-2023-219 от 16.01.2023.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ « $1/2\text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{CoO}$ »*Андреева В.Д., Коломиец Е.С., Брюзгина А.В., Урусова А.С.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Целью данной работы было изучение фазовых равновесий и структуры индивидуальных фаз, образующихся в системе $1/2\text{Dy}_2\text{O}_3-\text{BaO}-\text{CoO}$ при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе.

Образцы для исследования были синтезированы по глицерин-нитратной технологии. В качестве исходных веществ были использованы оксид диспрозия Dy_2O_3 , карбонат бария BaCO_3 и металлический кобальт. Все исходные компоненты для взвешивания предварительно прошли процедуру прокаливания для удаления адсорбированной влаги и газов. Кобальт предварительно восстанавливали из оксида в токе водорода при $400-600\text{ }^\circ\text{C}$. Оксид диспрозия Dy_2O_3 , вследствие его высокой гигроскопичности, после прокаливания вынимали из разогретой печи, охлаждали в эксикаторе и взвешивали в закрытых бюксах известной массы. Обжиг образцов проводили при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 120 часов, с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью $100^\circ/\text{час}$, или закалкой на комнатную температуру, в зависимости от поставленных задач.

Фазовый состав полученных оксидов определяли рентгенографическим анализом.

Согласно литературным данным, кобальтит диспрозия $\text{DyCoO}_{3-\delta}$ образуется только в потоке кислорода и кристаллизуется при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в орторомбической, а при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ в тетрагональной ячейке.

В системе $1/2\text{Dy}_2\text{O}_3-\text{BaO}-\text{CoO}$ установлено образование твердого раствора $\text{BaDy}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$, в интервале $0.1 \leq x \leq 0.2$. Показано, что однофазные оксиды в исследуемом ряду кристаллизуются в кубической сингонии пр. гр. *Pm3m*. При замещении кобальта на диспрозий параметры элементарной ячейки увеличиваются, что связано с размерным эффектом.

На основе анализа рентгенографических данных имеются пики одинаковой интенсивности в малых и больших углах, по которым был сделан вывод, что синтезированные составы можно отнести к одной фазовой области.

На настоящий момент времени система $1/2\text{Dy}_2\text{O}_3-\text{BaO}-\text{CoO}$ разделена на 11 фазовых областей.

Работа выполнена при финансовой поддержке гос. проекта ГЗ:123031300049-8.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ ФЕРРИТА МАРГАНЦА

Антипова Ю.В., Карпов Д.В., Сайкова С.В.

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

В последние годы большое внимание уделяется изучению свойств магнитных наноматериалов на основе ферритов переходных металлов. Интерес ученых к наночастицам на основе ферритов обусловлен возможностью широкого применения данных материалов в химической промышленности, медицинской диагностике, биологии, создании магнитных устройств записи, космической промышленности. Наночастицы феррита марганца привлекают внимание исследователей, поскольку их значения магнитной восприимчивости выше, чем у других наночастиц ферритов. Это позволяет предположить, что они могут быть использованы в качестве сверхчувствительного зонда для МРТ.

Существуют различные способы получения ферритных наночастиц каждый из которых представляет свои требования к технологическим условиям синтеза и аппаратному оформлению. Многие методики, описанные в литературе многостадийны и предполагают процедуру высокотемпературного отжига в муфельной печи, что приводит к спеканию отдельных частиц в агломераты.

Целью работы стало получение наночастиц феррита марганца посредством реакции топохимического разложения оксалатного предшественника и изучение физических свойств полученных наночастиц.

Оксалатный прекурсор исследовали методом ТГА и ДСК. В результате наблюдали относительно низкую температуру разложения (до 300 °С).

Разложением оксалатного предшественника при 500 °С были получены наночастицы феррита марганца. Согласно данным рентгенофазового анализа наночастицы представлены монофазой феррита марганца. Размер ОКР составил 7 нм. Гидрозоль феррита марганца с концентрацией частиц 1 г/л стабилизировали путем добавления 100 мкл однозамещенного цитрата натрия. Стабилизированный золь был изучен методом DLS. Средние значения дзета-потенциала и гидродинамического диаметра частиц в диапазоне рН от 3 до 11 составили –30 мВ и 45 нм соответственно.

Таким образом, были получены наночастицы феррита марганца, стабилизированные гидрозоли которых сохраняют устойчивость на протяжении > 90 дней.

**ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КЕРАМИЧЕСКОЙ ПЛЕНКИ СОСТАВА $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$** *Бажал В.В.⁽¹⁾, Упорова А.М.^(1,2), Деева Ю.А.^(1,2),**Гарутина Л.Р.⁽³⁾, Чупахина Т.И.^(2,4)*⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ Институт химии твердого тела УрО РАН

620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

⁽³⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

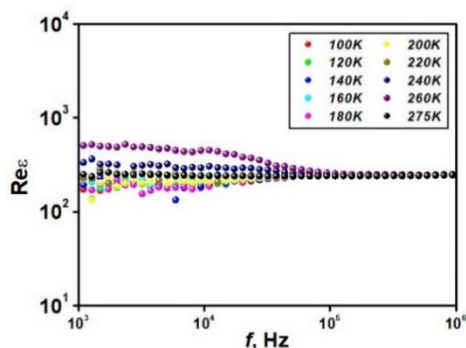
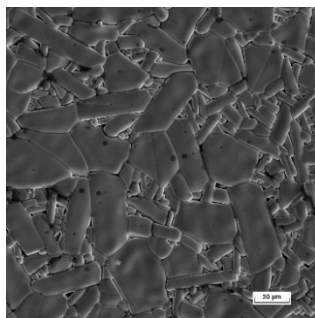
⁽⁴⁾ Уральский государственный горный университет

620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, д. 30

Диэлектрическая проницаемость является одним из ключевых свойств диэлектрика, повлиять на которую можно путем изменения морфологии вещества. В современной электронике ценится компактность, устройства с каждым годом становятся меньше, что увеличивает значимость пленочных диэлектриков.

Получение твердого раствора осуществлялось методом пиролиза нитратно-органических композиций, термическую обработку проводили при температуре 950 °С. Получение пленки проводили по методу прокатки через вальцы, толщина пленки составляет 250 мкм, термическая обработка при температуре 1200 °С.

Исследована зависимость диэлектрической проницаемости керамической пленки состава $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ от частоты в интервале от 1 кГц до 1 МГц.



Микрофотография поверхности и частотная зависимость диэлектрической проницаемости от температуры керамической пленки состава $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$

В отличие от керамики [1], температурный диапазон диэлектрической проницаемости пленки увеличился с 260 К до 275 К, что положительно влияет на области применения данного диэлектрика.

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА СЛОЖНОГО ОКСИДА $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

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

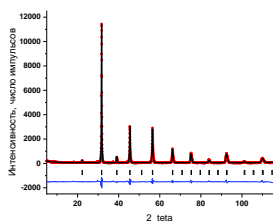
⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт химии твердого тела УрО РАН
620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

⁽³⁾ Уральский государственный горный университет
620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, д. 30

В настоящее время производится поиск диэлектрических материалов с высокой диэлектрической проницаемостью для разработки новых емкостных устройств. Например, известно, что соединение $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$ обладает гигантской диэлектрической проницаемостью ($\epsilon > 10^3$). В литературе описано получение фазы $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$ твердофазным методом, в котором термообработку проводили в несколько этапов. Процесс окончательного фазообразования происходил при температуре 1300 °С в течение 48 ч. Нами была разработана новая методика, позволяющая получить данное соединение при низких температурах.

Двойной перовскит состава $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$ был получен методом «Solution Combustion» (SCS). В качестве комплексообразователя и органического топлива была использована глюкоза. Найдены параметры (концентрация, pH), при которых происходит частичное растворение Nb_2O_5 и воспламенение раствора с образованием ультрадисперсного порошкообразного прекурсора. Термообработку последнего производили 8 часов при температуре 950 °С, затем прессовали в таблетки и спекали при температуре 1150 °С в течение 12 часов. Аттестацию образца производили при помощи рентгенофазного анализа (см. рисунок).



Теоретическая, экспериментальная и разностная дифрактограммы двойного перовскита $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$

Согласно рентгенографии, полученный образец является однофазным, посторонние примеси и примеси непрореагировавших веществ не обнаружены. Методом Ритвельда рассчитаны кристаллохимические параметры образца.

Таким образом, получен двойной перовскит состава $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$ методом SCS, что позволило существенно снизить температуру фазообразования.

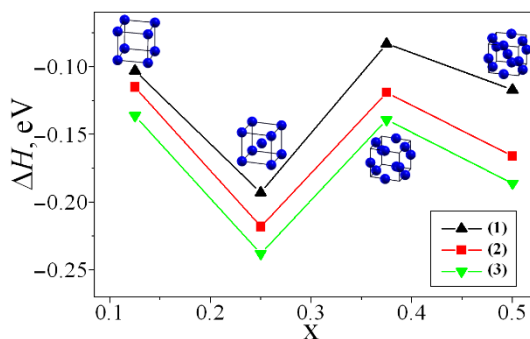
ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ФАЗОВАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ СОСТАВОВ $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ЗОННЫХ FLAPW-GGA РАСЧЕТОВ

Банников В.В.

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

Составы $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ на основе титаната стронция (STO) представляют интерес как оптические, термоэлектрические, фотоэлектронные материалы, компоненты гетероструктур и т.д., их функциональные свойства существенно зависят от концентрации допанта x ($x \sim 0.03-0.5$). Обычно полагается, что замещение $\text{La} \rightarrow \text{Sr}$ является гетеровалентным, а зарядовая компенсация осуществляется за счет образования кислородных вакансий, однако энергия образования последних в STO, согласно результатам *ab initio* расчетов, довольно велика (для $\text{SrTiO}_{2.875} \sim 1.18$ эВ/форм.ед.). Другой механизм компенсации – частичное восстановление ионов титана ($\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$), обычно считается энергетически невыгодным, т.к. связан с необходимостью переноса электронов в зону проводимости STO.

В работе представлены результаты зонных FLAPW-GGA расчетов электронного строения замещенных фаз $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ при $x=0.125, 0.25, 0.375$ и 0.5 . Выполнены оценки энтальпий ΔH предполагаемых твердофазных реакций замещения $\text{La} \rightarrow \text{Sr}$ в STO: (1) $\text{STO} + x \text{ hex-La} \rightarrow \text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3 + x \text{ fcc-Sr}$; (2) $\text{STO} + x/2 \text{ La}_2\text{O}_3 + x/2 \text{ fcc-Sr} \rightarrow \text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3 + 3x/2 \text{ SrO}$; (3) $\text{STO}_\delta + x/2 \text{ La}_2\text{O}_3 + y/2 \text{ fcc-Sr} \rightarrow \text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3 + z/2 \text{ SrO}$ ($\delta=0.125$). Показано, что рассмотренные замещенные фазы оказываются стабильными относительно твердофазных смесей “STO-hex-La”, “STO-La₂O₃-fcc-Sr”, а также “STO_δ-La₂O₃-fcc-Sr” (последнее указывает на то, что кислородные вакансии в STO могут “залечиваться”), при этом величина энтальпии реакций ΔH с увеличением концентрации x меняется немонотонно (см. Рисунок).



а у октаэдров $[\text{TiO}_6]$ – избыточных отрицательных ($\Delta Q \sim -0.1-0.2 e$) эффективных зарядов (рассчитанных в схеме Бейдера) по сравнению с идеальным STO.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН (тема № АААА-А19-119031890025-9).

Предложено качественное объяснение стабильности рассмотренных составов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$: увеличение энергии системы за счет заполнения энергией вносимыми атомами La избыточными электронами антисвязывающих Ti-O состояний компенсируется уменьшением электростатического вклада в энергию – в связи с появлением в занятых атомами La позициях Sr избыточных положительных ($\Delta Q \sim +0.47 e$),

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК PbS(Y) И PbS(Y,I)

Басалаев И.Д.⁽¹⁾, Селянина А.Д.⁽¹⁾, Маскаева Л.Н.^(1,2)

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

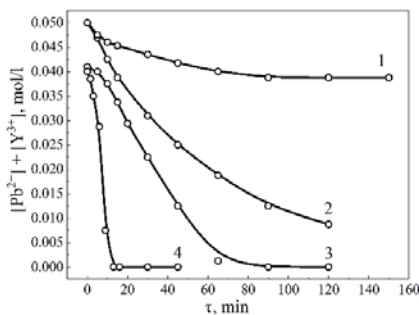
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Уральский институт Государственной противопожарной службы МЧС России

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

В известной нам литературе не найдено сведений по легированию пленок PbS иттрием. Нами на основе анализа ионных равновесий определена концентрационная область совместного осаждения сульфида свинца и гидроксида иттрия. Для оценки влияния ионов иттрия на скорость образования твердой фазы PbS в аммиачно-цитратных растворах, содержащих помимо основных реагентов легирующие добавки в виде нитрата иттрия $Y(NO_3)_3$ и йодида аммония NH_4I , проведены кинетические исследования. Процесс образования PbS изучали путем анализа остаточной концентрации свинца путем обратного трилонометрического титрования при использовании буферного раствора $pH = 10$ в присутствии эриохрома черного Т.

Кинетические кривые образования твердой фазы PbS(Y) (1), PbS(Y,I) из реакционной смеси, содержащей 0.25 моль/л $NH_4I + 10^{-2}$ моль/л $Y(NO_3)_3$ (2), 0.25 моль/л $NH_4I + 10^{-5}$ моль/л $Y(NO_3)_3$ (3) и PbS (4) приведены на рисунке.



Кинетические кривые образования твердой фазы PbS(Y) (1), PbS(Y,I) из реакционной смеси, содержащей смесь 0.25 М $NH_4I + 10^{-2}$ М $Y(NO_3)_3$ (2), 0.25 М $NH_4I + 10^{-5}$ М $Y(NO_3)_3$ (3) и PbS (4)

Зависимости превращения соли свинца в сульфид свидетельствуют о том, что в отсутствие легирующих добавок процесс заканчивается к 15-ой минуте. Введение в реактор 0.25 М NH_4I и 10^{-5} либо 10^{-2} М $Y(NO_3)_3$ замедляет образование твердой фазы PbS, т.е. к 90-ой минуте процесс заканчивается, а во втором случае - израсходовано 80 % $PbAc_2$. При введении в раствор только $Y(NO_3)_3$, превращение $PbAc_2$ в сульфид не превышает 10%. Таким образом, получена информация о скорости образования PbS, что определяет форму и размеры кристаллитов, формирующих пленку и, следовательно, функциональные свойства.

КИНЕТИКА И ДИНАМИКА РОСТА ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННОЙ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ $PbS(KMnO_4)$ и $PbS(KMnO_4, NH_4I)$

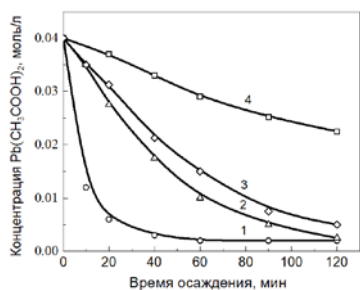
Бельцева А.В.⁽¹⁾, Маскаева Л.Н.^(1,2)

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

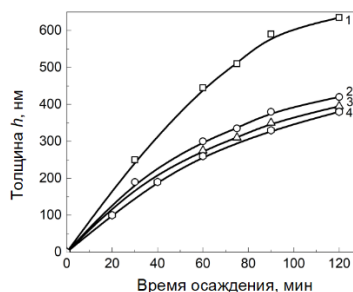
⁽²⁾ Уральский институт Государственной противопожарной службы МЧС России
620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 22

Узкозонный тонкопленочный сульфид свинца PbS , демонстрирующий фотоотклик к излучению в ИК диапазоне, вызывает повышенный интерес благодаря успешному применению в различных технологических областях.

При создании фоточувствительных слоев представляют интерес кинетические исследования превращения соли свинца в сульфид с одновременным изучением динамики роста слоев. Известно, что при химическом осаждении в реакторе происходит конденсация твердой фазы не только на подложке в виде пленки, но и в объеме реакционной смеси с накоплением осадка. Анализ кинетических кривых превращения соли свинца в его сульфид (рисунок, а), показывает, что осаждение твердой фазы PbS характеризуется достаточно высокой скоростью. Кинетические кривые расходования соли свинца во времени в процессе химического осаждения в присутствии $KMnO_4$ (2) и смеси ($KMnO_4$ и NH_4I) (3) в реакторе занимают промежуточное положение между кинетическими кривыми, отвечающими за образование твердой фазы PbS (1) и PbS , формирование которого осуществлялось в присутствии ингибитора процесса – NH_4I (4).



а



б

Кинетические кривые превращения соли свинца в сульфид (а) и кинетика наращивания пленок на стеклянной подложке (б) при химическом осаждении PbS (1), $PbS(KMnO_4)$ (2), $PbS(KMnO_4, NH_4I)$ (3), $PbS(NH_4I)$ (4)

Толщина пленки PbS в 1.7 раз превышает толщину слоя, осаждение которого проходило в присутствии NH_4I (рисунок, б). Тонкопленочные слои сульфида свинца, полученные в присутствии $KMnO_4$ и смеси ($KMnO_4$ и NH_4I) в реакторе, по толщине занимают промежуточное положение между пленкой PbS и, синтезированной в присутствии соли галогена, - $PbS(NH_4I)$. Толщина этих пленок соответственно составляет 420 и 390 нм.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ «PrO_x – BaO – CoO»*Беляева М.В., Давыдова М.В., Волкова Н.Е., Гаврилова Л.Я.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В настоящее время сложные оксиды с перовскитоподобной структурой, обладающие высокой электронной и ионной проводимостью, находят широкое применение в качестве компонентов топливных элементов, кислородных мембран, катализаторов, газовых сенсоров. В связи с этим целью данной работы является изучение фазовых равновесий и установление кристаллической структуры индивидуальных фаз в системе PrO_x-BaO-CoO при T=1100 °C на воздухе.

Образцы для исследования были получены по глицерин-нитратной технологии. Отжиг прекурсоров проводили при 1100 °C на воздухе с последующей закалкой на комнатную температуру. Фазовый состав был охарактеризован методом рентгенофазового анализа.

В квазибинарных системах Pr-Ba-O, Pr-Co-O и Ba-Co-O было подтверждено образование трех индивидуальных фаз составов PrBaO_{2.5}, PrCoO_{3-δ} и BaCoO_{3-δ} соответственно. Из рентгенографических данных установлено, что сложные оксиды PrBaO_{2.5}, PrCoO_{3-δ} кристаллизуется в орторомбической ячейке пространственной группы *Pbnm*, а BaCoO_{3-δ}, закаленный с 1100 °C на комнатную температуру, обладает моноклинной структурой (пр. гр. *P21/c*).

Согласно результатам РФА образцов в системе PrO_x – BaO – CoO при 1100 °C на воздухе было установлено образование двух однофазных соединений и ряда твердых растворов: PrBaCo₂O_{6-δ} со структурой двойного перовскита, кубический BaCo_{0.89}Pr_{0.11}O_{3-δ} (пр. гр. *Pm3m*) с параметром ячейки $a = 5.9176(13)$ Å и ряд Pr_{3-y}Va_yCo₂O_{7±δ} ($0.5 \leq y \leq 0.8$) с орторомбической структурой (с пр. гр. *I4/mmm*).

По результатам РФА всех полученных образцов, закаленных с 1100 °C на комнатную температуру, была проведена первичная триангуляция фазовой диаграммы квазитройной системы PrO_x – BaO – CoO при 1100 °C на воздухе, при этом диаграмма была разбита на 15 фазовых полей.

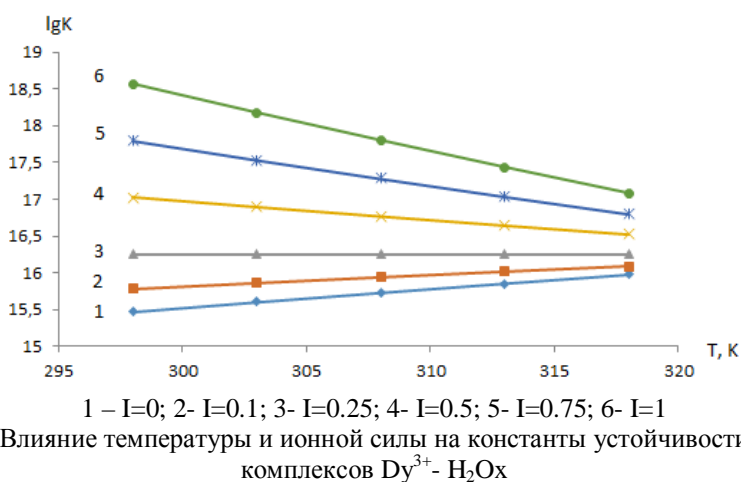
ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ КОМПЛЕКСА ДИСПРОЗИЯ С ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТОЙ ПРИ ВЛИЯНИИ ИОННОЙ СИЛЫ РАСТВОРА

Амерханова Ш.К., Биктасова А.С., Исабекова С.У.

Евразийский национальный университет
010000, г. Астана, ул. Кажымукана, д. 13

Комплексы редкоземельных элементов с различными кислородсодержащими лигандами (карбоновыми кислотами, аминокислотами и их производными) находят применение в качестве маркеров в меддиагностике, при разделении хроматографическими методами, изучение влияния на биологические системы (растения, животные) [1]. В связи с этим установление схемы взаимодействия диспрозия (III) с щавелевой кислотой является актуальным как с практических, так и с теоретических позиций.

Изучение процессов комплексообразования проводилось потенциометрическим методом с индикацией рН при различных ионных силах 0,1–1 моль/л (KNO_3) в интервале температур 298–318 К. Результаты приведены на рисунке.



В интервале температур 298–318 К наблюдается снижение констант устойчивости комплексов при ионной силе 0,5–1,0, что свидетельствует о том, что нитрат-ионы участвуют в процессах комплексообразования и образуют связи с ионами диспрозия (III). А при ионной силе 1,0 константы стабильности максимальны во всем интервале температур, это свидетельствует о дегидратации комплекса и дополнительной координации с нитрат ионами.

1. Shabdanova E.A. Use of organic hydroxy acids and leaching processes in metal chelation// Известия вузов. 2015. Т. 2. С. 95–102.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКОЛ « $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{BaO}$ » ДЛЯ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ СТЕКЛОКЕРАМИКИ

Бирюкова Т.Ю.⁽¹⁾, Плехович С.Д.⁽¹⁾, Плехович А.Д.⁽²⁾

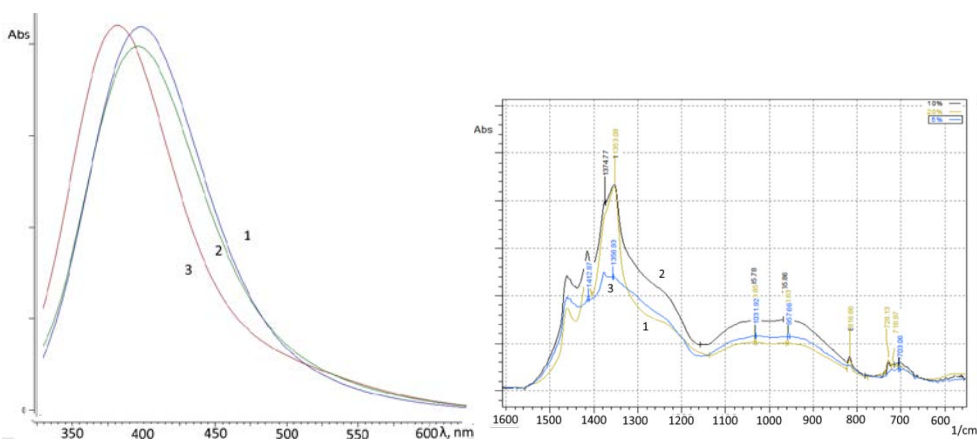
⁽¹⁾ Нижегородский государственный университет
603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23

⁽²⁾ Институт химии высокочистых веществ РАН
603137, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49

Исследование строения, спектральных и термодинамических свойств стеклообразующей системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{BaO}$, совместимой по оптическим, теплофизическим и химическим свойствам с кристаллической фазой алюмоиттриевого граната является актуальной задачей для создания стеклокристаллов оптического назначения.

Научной группой ИХВВ РАН синтезированы стекла $20\text{Bi}_2\text{O}_3 - x\text{BaO} - (80-x)\text{V}_2\text{O}_5$, где $x = 5, 10, 15$ и 20 мол. % BaO . Данные структуры стекол оптимизированы при помощи квантово-химической программы Gaussian03. В качестве метода расчета выбран DFT с функционалом B3LYP и базисным набором LanL2DZ. Построены ИК и UV-Vis спектры.

В стеклах, содержащих Bi_2O_3 обнаружены УФ полосы поглощения в диапазоне от 200 до 700 нм с наибольшими значениями поглощения вблизи 300, 400, 450, 700 нм. В нашей работе согласно рисунку наблюдаются для исследуемых составов стекол максимумы поглощения в диапазоне значений от 400 до 382 нм, причем следует отметить, что происходит сдвиг максимумов поглощения в длинноволновую область для составов с большим содержанием оксида бария, что объяснялось влиянием ионов бария на группы BiO_3 .



Теоретически рассчитанный UV-Vis спектр для составов стекол и экспериментальные ИК-спектры поглощения: 1 – 20, 2 – 10, 3 – 5, мол. %.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант № 20 – 73 – 10110).

ВЛИЯНИЕ ЙОДА И НИКЕЛЯ НА ЭВОЛЮЦИЮ МОРФОЛОГИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК PbS

Борисова Е.С.⁽¹⁾, Поздин А.В.⁽¹⁾, Маскаева Л.Н.^(1,2)

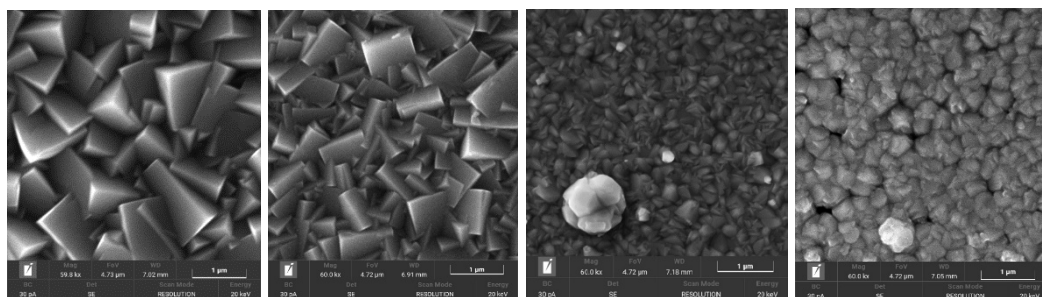
⁽¹⁾ Уральский Федеральный Университет

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

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

Перспективы применения в технологиях оптоэлектроники и солнечной энергетики побуждают интерес к дальнейшему изучению свойств легированного тонкопленочного сульфида свинца. К изменению структурно-морфологических, и как следствие функциональных характеристик приводит легирование PbS. Известно, что легирование никелем приводит к повышению оптической ширины запрещенной зоны до 2.1–3.8 эВ, а йодидом обеспечивает пленкам PbS высокую вольтговую чувствительность без операции фотосенсибилизации.

В связи с этим, в настоящей работе проведено сравнительное исследование морфологии пленок PbS, химически осажденных в присутствии добавок NiCl₂, NH₄I, а также их комбинации. Это иллюстрирует рисунок, где приведены микрофотографии пленок PbS, легированных никелем PbS(Ni), йодом PbS(I) и комбинацией йода и никеля PbS(I, Ni).



а б в г
Микрофотографии пленок PbS (а), PbS(Ni) (б), PbS(I) (в) и PbS(I, Ni) (г),
химически осажденных из аммиачно-цитратной смеси

Пленка индивидуального сульфида свинца (рисунок, а) характеризуется плотноупакованной структурой и состоит из хорошо ограненных кристаллитов со средним размером 400–800 нм, введение в реакцию смесь NiCl₂ приводит к уменьшению кристаллитов до 150–300 нм (б), NH₄I способствует формированию более однородных со сглаженной ребрами зерен (в), а комбинация допантов усиливает структурирующий эффект, наблюдаемый при введении NH₄I.

Фоточувствительные свойства пленок сульфида свинца во многом определяются физико-химической природой допантов и особенностями их участия в механизме фотопроводимости.

**ВЛИЯНИЕ МНОГОЭЛЕМЕНТНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ
НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА $\text{Bi}_{23}\text{W}_5\text{O}_{46.5}$** *Боровикова Ю.А., Каймиева О.С.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В последнее время большое количество исследований в области химии направлено на поиск новых твердотельных мембран с различными типами проводимости. Среди кислород-ионных проводников большой интерес представляет вольфрамат висмута состава $\text{Bi}_{23}\text{W}_5\text{O}_{46.5}$. При замещении позиций вольфрама в кристаллической решетке катионами с переменной степенью окисления возможно увеличение вклада электронной составляющей в общую электропроводность. Присутствие смешанного типа проводимости в данном сложном оксиде может способствовать лучшему переносу ионов кислорода через керамическую мембрану, которая может быть использована для очистки газа.

Поэтому целью данной работы является синтез вольфраматов висмута, допированных оксидами Fe, Mn, Cu, Ni и Co, и исследование их структуры и физико-химических свойств.

Образцы синтезированы твердофазным методом по стандартной керамической технологии. В качестве исходных соединений использовали оксиды соответствующих металлов (Bi_2O_3 , WO_3 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , Mn_2O_3 , NiO и CuO классификации ос.ч.) в стехиометрических количествах. Отжиг полученных смесей проводили в печи в температурном интервале 600–900 °С. По результатам рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-3, CuK_α -излучение) все образцы обладают тетрагональной структурой. Рассчитаны параметры элементарной ячейки. Электропроводность образцов определяли методом импедансной спектроскопии (импедансметр Elins Z-3000X) с использованием двухконтактной ячейки в интервале температур 850–200 °С в режиме охлаждения. По полученным годографам импеданса построены температурные зависимости общей электропроводности образцов. Найдено, что при допировании электропроводность несколько возрастает.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (задание № 123031300049-8).

КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОСАЖДЕНИЯ PbSeЮрк В.М.⁽¹⁾, Бельцева А.В.⁽¹⁾, Будкина В.А.⁽¹⁾, Маскаева Л.Н.^(1,2)⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ Уральский институт Государственной противопожарной службы МЧС России

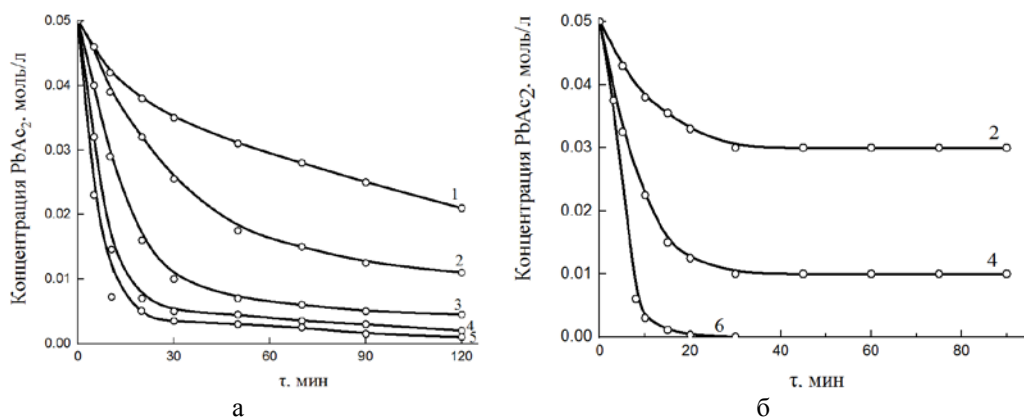
620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 22

Интерес к селениду свинца обусловлен перспективой его применения для создания детекторов ИК-излучения в диапазоне от 1 до 6 мкм, в фотовольтаических приборах солнечной энергетики, термоэлектрических системах нового поколения, химических сенсорах для определения рН водных растворов и биологической визуализации.

При осаждении пленок PbSe из водных растворов в качестве источника селенид-ионов используют селеносульфат натрия Na_2SeSO_3 и селеномочевину $\text{CSe}(\text{NH}_2)_2$ по реакциям



Наибольшее влияние на превращение соли металла в халькогенид оказывает температура. Поэтому нами были проведены сравнительные кинетические исследования превращения соли свинца в селенид при химическом осаждении в присутствии селеномочевины (а) и селеносульфата натрия (б) при варьировании температуры процесса в пределах 303–353 К (см. рисунок).



Кинетические кривые осаждения PbSe $\text{N}_2\text{H}_4\text{CSe}$ (а), Na_2SeSO_3 (б) при температурах, К: 303(1), 313(2), 323(3), 333 (4), 343 (5), 353 (6).

Как видно из рисунка, увеличение температуры приводит к ускорению химического осаждения селенида свинца по реакциям (1) и (2). Эффективная энергии активации процесса составила 45.1 кДж/моль ($\text{N}_2\text{H}_4\text{CSe}$) и 25.1 кДж/моль (Na_2SeSO_3), т.е. по реакции (2) молекулы могут обладать в 1.8 раза меньшей энергией для получения твердой фазы PbSe.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ И ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ НА ИХ ОСНОВЕ*Бурчаков А.В., Емельянов М.А.*Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС), представляющие собой твердые растворы пяти и более химических элементов (обычно металлов) в близких (чаще в эквиатомных) соотношениях, в последние годы вызывают все больший интерес как с теоретической, так и с практической точки зрения. Основная задача при изучении ВЭС – создание методов прогнозирования стабильности и алгоритмов направленного дизайна ВЭС заданного состава. С термодинамической точки зрения формирование простых твердых растворов в ВЭС в виде одной фазы наблюдается, когда выполняется условие $\Omega \geq 1,1$ и $\delta \leq 6,6\%$, а формирование многофазной структуры, состоящей из твердых растворов и фаз интерметаллидов, выполняется при условии $1,1 < \Omega < 10$ и $\delta > 3,8\%$. Здесь Ω – обобщенный термодинамический параметр рассчитывается по уравнению:

$$\Omega = \frac{T_m \cdot \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|},$$

где T_m – температура плавления, а ΔS_{mix} и ΔH_{mix} – энтропия и энтальпия смешения.

Разница в атомных размерах рассчитывается по формуле:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^N c_i \cdot \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2}$$

где c_i – доля i -ого компонента; r_i – атомный радиус i -ого элемента; \bar{r} – средний радиус (с учетом атомных долей)

Для совокупности ВЭС проведен расчет по приведенной методике и выполнен прогноз образования одной фазы твердого раствора либо распад на несколько фаз. Проведено сравнение расчетных данных с экспериментальными сведениями о фазовых состояниях ВЭС. Помимо этого в работе впервые проведено 3D моделирование фазового комплекса трехкомпонентной системы Fe-Co-Mn в координатах «состав-температура». Построение модели осуществлялось в программе КОМПАС 3D v21. Компоненты системы входят в состав т.н. Кантровского сплава CrMnFeCoNi – классического ВЭС. С помощью моделей фазовых диаграмм многокомпонентных систем (МКС) можно спрогнозировать фазы, отвечающие по составу ВЭС. Таким образом, используя термодинамический расчет и модели фазовых диаграмм МКС, имеется возможность априори определить возможность образования фазы твердого раствора ВЭС.

Работа выполнена в рамках гранта РНФ (проект №22-23-00322).

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
СЛОЖНООКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ «PrO_x – SrO – FeO»***Власова М.А., Маклакова А.В., Волкова Н.Е., Черепанов В.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Сложные оксиды с перовскитоподобной структурой являются перспективными материалами благодаря их устойчивости в окислительных средах и высоким значениям электропроводности. Для успешной эксплуатации данных соединений необходимы знания о кристаллической структуре и физико-химических свойств соединений.

Поэтому целью данной работы явились изучение кристаллической структуры сложнооксидных соединений, образующихся в системе «PrO_x-SrO-FeO». Сложные оксиды из указанной системы были синтезированы по глицерин-нитратной технологии. Согласно результатам РФА установлено образование двух типов твердых растворов: Sr_{1-x}Pr_xFeO_{3-δ} (при $x = 0.05-0.4$ и $0.5-1.0$) и Sr_{2-y}Pr_yFeO_{4-δ} (при $y = 0.7-0.9$). Рентгенограммы однофазных оксидов Sr_{1-x}Pr_xFeO_{3-δ} при $0.05 \leq x \leq 0.4$ удовлетворительно описываются в рамках кубической ячейки пр. гр. *Pm3m*, при $0.5 \leq x \leq 1.0$ – в рамках орторомбической ячейки пр. гр. *Pbnm*. Рентгенограммы однофазных оксидов Sr_{2-y}Pr_yFeO_{4-δ} при $0.7 \leq y \leq 0.9$ кристаллизуются в тетрагональной ячейке пр. гр. *I4/mmm*. Для всех однофазных оксидов были рассчитаны параметры элементарной ячейки и координаты атомов. Показано, что при увеличении концентрации ионов празеодима наблюдается уменьшение параметров и объема элементарной ячейки для сложных оксидов, что связано с размерными эффектами.

Кислородную нестехиометрию однофазных образцов определяли методами полного восстановления образцов в токе водорода непосредственно в ТГ установке и окислительно-восстановительного титрования. Показано, что кислородная нестехиометрия δ уменьшается с ростом содержания празеодима в Sr_{1-x}Pr_xFeO_{3-δ}.

Электротранспортные свойства образцов изучали 4х-контактным методом. При увеличении температуры наблюдается увеличение общей электропроводности, что обусловлено увеличением подвижности основных носителей заряда (локализованных на атоме железа электронных дырок). Дальнейшее уменьшение электропроводности связано с выходом кислорода из подрешетки, и, как следствие, уменьшением концентрации дырок.

Коэффициент Зеебека положительный во всем исследуемом интервале температур, что свидетельствует о преимущественно дырочном типе проводимости.

Термические свойства однофазных образцов изучали дилатометрически в интервале температур 25–1100 °С. Уменьшение КТР с увеличением содержания празеодима связано с уменьшением объема элементарной ячейки и, следовательно, с увеличением прочности связи Me-O.

**ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $\text{Ca}_{1-1.5x-y}\text{Vi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_4$ и $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{Vi}_x\text{Mo}_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_{4-\delta}$**

Герасёва Е.Е.⁽¹⁾, Левина А.А.⁽¹⁾, Буянова Е.С.⁽¹⁾, Петрова С.А.⁽²⁾

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт металлургии УрО РАН

620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101

В настоящее время одна из актуальных задач химии твердого тела – это изучение возможностей синтеза материалов с заданными свойствами. Примерами таких материалов являются сложноксидные твердые электролиты, обладающие высокими электропроводящими характеристиками. Шеелитоподобные материалы, например, соединения на основе молибдата кальция, можно отнести к таким объектам. Кроме того, получение подобных материалов упрощается за счет относительно легкого допирования.

Улучшение проводящих свойств шеелитоподобных материалов возможно в результате варьирования химического состава при замещении катионов (Са и/или Мо).

Целью данной работы является получение твердых растворов на основе молибдата кальция, описываемых общими формулами $\text{Ca}_{1-1.5x-y}\text{Vi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_4$ и $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{Vi}_x\text{Mo}_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_{4-\delta}$. Номинальный состав исследуемых материалов выглядит следующим образом: CaMoO_4 , $\text{Ca}_{0.85}\text{Vi}_{0.1}\text{MoO}_4$, $\text{Ca}_{0.9}\text{Vi}_{0.1}\text{Mo}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_4$, $\text{Ca}_{0.75}\text{Vi}_{0.2}\text{Mo}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_4$, $\text{CaMo}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$, $\text{Ca}_{0.85}\text{Vi}_{0.1}\text{Mo}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$.

Твердые растворы были синтезированы по стандартной керамической технологии в несколько стадий с использованием стехиометрических количеств CaCO_3 , Vi_2O_3 , Nb_2O_5 и MoO_3 . Образцы в виде брикетов подвергали обжигу при температурах 500–800 °С. Фазовый состав контролировали методом РФА.

Во всей исследованной области концентраций образуются соединения на основе CaMoO_4 , кристаллизующиеся в тетрагональной модификации (пр. гр. *I41/a*). Для всех допированных образцов обнаружены дополнительные исходные или промежуточные фазы: Vi_2O_3 (тетрагональная модификация, пр. гр. *C-42b*), CaNb_2O_6 (орторомбическая модификация, пр. гр. *Pbcn*), $\text{Vi}_{14}\text{MoO}_{24}$ (тетрагональная модификация, пр. гр. *I4/m*), ViNbO_4 (орторомбическая модификация, пр. гр. *Pnma*). С повышением температуры синтеза концентрация ряда дополнительных фаз снизилась, что указывает на вероятность получения однофазных образцов при большей температуре синтеза.

Рассчитаны параметры элементарной ячейки основной фазы. Оценен размер частиц полученных порошков и КТР спеченных материалов. Электропроводность образцов исследована в диапазоне температур 800–300 °С в режиме охлаждения методом импедансной спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 20-73-10048.

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СОВМЕСТИМОСТИ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ $\text{Bi}_{1.5}\text{Er}_{0.5}\text{O}_3$ и $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6$

Гилязова С.И., Каймиева О.С.

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

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) привлекают большое внимание как перспективные устройства преобразования энергии. Основными компонентами ТОТЭ являются катод, анод и электролит, которые должны обладать высокими значениями электропроводности, быть химически и механически совместимыми между собой. Среди электролитных материалов выделяют оксид висмута с кубической структурой, имеющий высокие значения кислородно-ионной проводимости ($1\text{--}1.5 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$). Основным недостатком данного оксида является его высокая химическая реакционная способность, в связи с чем существует необходимость подбора подходящего катодного материала.

Поэтому в рамках настоящей работы изучена химическая совместимость и электропроводность $\text{Bi}_{1.5}\text{Er}_{0.5}\text{O}_3$ и $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6$.

Образцы $\text{Bi}_{1.5}\text{Er}_{0.5}\text{O}_3$ и $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6$ были получены твердофазным методом синтеза в интервале температур $600\text{--}800 \text{ }^\circ\text{C}$ и $600\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$, соответственно. После каждой стадии синтеза проводили промежуточные перетирания в агатовой ступке с использованием этилового спирта в качестве гомогенизатора. Результаты РФА показали, что эрбий-замещенный оксид висмута имеет флюоритоподобную структуру, а феррит стронция – перовскитоподобную. Рассчитаны параметры элементарной ячейки. Химическая совместимость определена путем проведения последовательных отжигов в печи в интервале $400\text{--}700 \text{ }^\circ\text{C}$. Для чего были взяты смеси сложных оксидов $\text{Bi}_{1.5}\text{Er}_{0.5}\text{O}_3$ и $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6$ в весовом соотношении 1:1. Электропроводность изучали методом импедансной спектроскопии в двухконтактной ячейке с платиновыми электродами в режиме охлаждения в интервале температур $800\text{--}200 \text{ }^\circ\text{C}$. По полученным годографам импеданса были построены температурные зависимости электропроводности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (задание FEUZ-2023-0016).

**ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ ДЕФЕКТОВ
В СЛОЕВЫХ КОБАЛЬТИТАХ СО СТРУКТУРОЙ
ДВОЙНОГО ПЕРОВСКИТА ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ**

Гробовой И.С., Политов Б.В., Сунцов А.Ю.

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

Среди сложных оксидов огромный научный и практический интерес представляют вещества со структурой двойного перовскита с общей формулой $R\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, где R – редкоземельный элемент. Эти материалы обладают уникальными свойствами, такими как высокая смешанная проводимость, выдающаяся электрокаталитическая активность, а также широким интервалом изменения кислородной нестехиометрии. Особое внимание к этим веществам вызвано также возможностью тонкого варьирования их физико-химических свойств путем целенаправленного допирования в подрешетку кобальта и/или редкоземельного элемента, что позволяет получать материалы с желаемыми характеристиками.

На текущий момент большая часть исследований, посвященных данной тематике, опирается на феноменологический подход и направлена на изучение прикладных аспектов. Лишь небольшое число публикаций посвящено взаимосвязи дефектной структуры и функциональных свойств данных материалов. Теоретические представления о равновесиях дефектов в двойных кобальтитах остаются предметом дискуссий, поскольку в литературе встречаются противоречащие друг другу подходы к описанию и трактовке экспериментальных данных по кислородной нестехиометрии. По этим причинам анализ дефектной структуры кобальтитов $R\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ является актуальной задачей. Для решения обозначенной проблемы в настоящей работе были применены первопринципные расчеты по методу функционала электронной плотности (DFT). Кроме того, для вычисления температурно-зависимых характеристик был применен квазигармонический подход Дебая. В качестве объектов теоретического моделирования были выбраны кобальтиты $R\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (R=La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho и Y).

На основании результатов расчета были определены энергетические параметры процессов дефектообразования, получены температурные зависимости фундаментальных термодинамических свойств, вычислены упругие константы. Полученные результаты были проанализированы и сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными. Установлено, что вычисленные значения параметров элементарной решетки, низкотемпературной теплоемкости и объемного расширения находятся в разумном согласии с экспериментом. Первопринципный расчет параметров дефектообразования был сопоставлен с результатами моделирования экспериментальных $p(\text{O}_2)$ - T - δ диаграмм в рамках квазихимического подхода. Установлено, что предложенная модель подтверждается независимым методом.

**ВЛИЯНИЕ Sm-ЗАМЕЩЕНИЯ
НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА La_2NiO_4** *Гусева Е.М.⁽¹⁾, Пикалова Е.Ю.^(1,2), Филонова Е.А.⁽¹⁾*⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Исследования по созданию и аттестации новых функциональных материалов, которые могут быть использованы в качестве электродных материалов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), не теряют своей актуальности. Для решения проблемы деградации мощностных характеристик ТОТЭ при понижении рабочих температур с 1000 до 600 С в качестве электродных материалов предложено использовать смешанные электрон-ионные проводники, например твердые растворы на основе $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Выбор оптимального допирования $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ может решить проблему химической и механотермической совместимости катодного материала с материалом электролита, а также высоких значений поляризационного сопротивления на трехфазной границе. Одним из вариантов является допирование редкоземельным элементом по La-позиции, в настоящей работе в качестве иона, замещающего лантан, был выбран самарий.

Ряд твердых растворов $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ (LSNO) при $x=0.0-1.0$, а также электролит $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (SDC), коллектор $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ (LNF) и катод для сравнительного анализа $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, синтезированы методом пиролиза органическо-нитратных композиций. Фазовая и структурная аттестация всех образцов проведена методом порошковой рентгеновской дифракции, параметры кристаллической структуры уточнены методом Ритвелда. Установлено, что образцы LSNO при $x \leq 0.8$ являлись однофазными и имели тетрагональную решетку ($I4/mmm$). Параметры и объемы элементарной ячейки с увеличением содержания самария в ряду LSNO уменьшались, что обусловлено размерным эффектом.

Методом дихроматометрического титрования определено значение абсолютной кислородной нестехиометрии, величина которой в ряду LSNO увеличивалась с увеличением содержания самария. При измерениях поляризационного сопротивления R_p методом импедансной спектроскопии на симметричных ячейках с коллекторным слоем LNF на подложке SDC установлено, что с увеличением концентрации самария в ряду LSNO увеличиваются значения R_p , которые для всех изученных превышали значения R_p для катода из $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$.

Можно сделать вывод, что сложные оксиды $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ могут быть рассмотрены в качестве катодов среднетемпературных ТОТЭ, но необходимы дальнейшие исследования по снижению величины R_p .

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00083).

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ТОНКИХ ПЛЕНОК $Cd_xPb_{1-x}S$

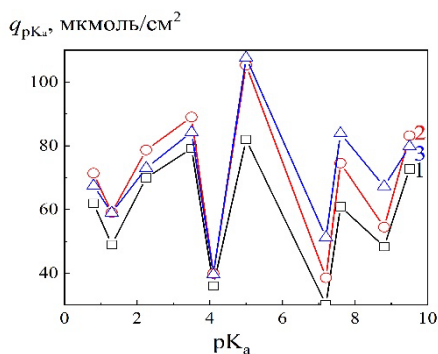
Дёмина Д.А.⁽¹⁾, Селянина А.Д.⁽¹⁾, Маскаева Л.Н.^(1,2)

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

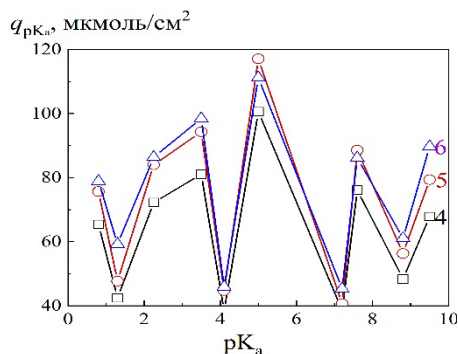
⁽²⁾ Уральский институт Государственной противопожарной службы МЧС России
620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 22

Известны материалы на основе смешанных оксидов металлов, широко используемые для газовых сенсоров адсорбционного типа, однако поиск новых материалов по-прежнему вызывает большой интерес для фундаментальных и прикладных исследований. В настоящей работе предпринята попытка исследования адсорбционных центров и определения их природы на поверхности тонких пленок твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$, химически осажденных из реакционных смесей, содержащих от 0.01 до 0.1 моль/л $CdCl_2$, а также прогнозирования газочувствительных свойств. Оценку распределения адсорбционных центров по кислотно-основным свойствам с заданными значениями pK_a проводили, используя индикаторный метод Гаммета.

На рисунке приведены распределения содержания активных поверхностных центров в соответствии с кислотной силой индикатора pK_a . Анализируя полученные данные, можно отметить, что поверхность полученных образцов имеет преимущественно кислотные центры Бренстеда ($pK_a \sim 5$).



(а)



(б)

Распределение центров адсорбции на поверхности пленок твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$, синтезированных из реакционных смесей, содержащих $CdCl_2$, моль/л:
0.01 (1), 0.02 (2), 0.04 (3), 0.06 (4), 0.08 (5) и 0.1 (6)

Таким образом, синтезированные тонкие пленки твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ можно рекомендовать в качестве сенсорных элементов для детектирования газов-восстановителей, в частности, аммиака в воздушной среде.

СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ГИДРОСЕЛЕНИТОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ d-МЕТАЛЛОВ С КАТИОНАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ*Дмитриев Д.Н.⁽¹⁾, Чаркин Д.О.⁽¹⁾, Сийдра О.И.⁽²⁾, Гришайев В.Ю.⁽²⁾*⁽¹⁾ Московский государственный университет

119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

⁽²⁾ Санкт-Петербургский государственный университет

199034, г. Санкт-Петербург, Университетская набережная, д. 7/9

Химия соединений, содержащих оксоанионы селена (IV), представляет интерес по нескольким причинам. Во-первых, стереохимически активная неподеленная пара электронов селена (IV) может способствовать образованию пористых каркасов. Во-вторых, присутствие в структуре селенит- и/или гидроселенит-анионов, а также селенистой кислоты нередко приводит к образованию нецентросимметрических структур. Необычное семейство образуют так называемые «слоистые гидроселениты» переходных металлов (см. [1] и библиографию). Внутрислоевое пространство может заполняться и неорганическими, и органическими катионами, которые определяют особенности структуры. Цель настоящей работы - систематическое изучение закономерностей структурообразования у сложных гидроселенитов *d*-металлов на примере органических диаминов, в том числе выявление взаимосвязи «структура – размер и форма катионов».

Кристаллы исследуемых сложных гидроселенитов получали изотермическим выпариванием растворов, полученных при смешивании солей *d*-металлов, органических диаминов и селенистой кислоты. В качестве исходных соединений *d*-металлов использовали хлориды и бромиды Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} и Cd^{2+} (M^{2+}), в качестве органических диаминов были выбраны этилендиамин (en), пиперазин (pip) и N-метилпиперазин (mpip). Органические «наполнители» en и pip выбирали на основании имеющихся отдельных литературных данных [2], mpip выбран как простейший разветвленный гомолог.

Найдено, что искомые соединения состава $(\text{enH}_2)[\text{M}(\text{HSeO}_3)_2\text{X}_2]$ (X – галоген) образуются со всеми рассмотренными переходными металлами, кроме Ni^{2+} , при этом бромиды являются полными структурными аналогами хлоридов (что аналогично наблюдавшемуся в [1] для неорганических соединений $\text{A}[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2\text{X}]$, A – однозарядный катион.) Более объемный катион pipH_2^{2+} входит в межслоевое пространство только в случае $\text{M} = \text{Cu}$ и Cd , при этом структуры соединений меди и кадмия несколько отличаются при сохранении общего мотива. В остальных случаях образуются гидроселенит-диселениты $(\text{pipH}_2)[\text{M}(\text{HSeO}_3)_2(\text{Se}_2\text{O}_5)]$ с пористыми каркасами. Разветвленный катион mpipH_2^{2+} не участвует в образовании сложных структур, единственными выделенными кристаллическими продуктами являются его тетрагалогенометаллаты.

1. Charkin D.O., Markovski M.R., Sidra O.I., Nekrasova D.O., Grishayev V.Yu. // Z. Kristallogr. Cryst. Mat. 2019. V. 234. P. 739–747.

2. Pasha I., Choudhury A., Rao C.N.R. // Solid State Sci. 2003. V. 5. P. 257–262.

СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $\text{Ca}_{3-x}\text{Y}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ *Добрыненко Е.С., Брюзгина А.В., Урусова А.С.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Целью настоящей работы является изучение физико-химических свойств сложных оксидов состава $\text{Ca}_{3-x}\text{Y}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$.

Согласно литературным данным особое внимание исследователей привлекает слоистый кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, так как обладает положительными термоэлектрическими характеристиками и высокой химической стабильностью. Предполагается, что использование данного слоистого оксида при работе при средних температурах ТОГЭ будет более предпочтительным, по сравнению с, например, материалами со смешанной проводимостью.

Оксиды $\text{Ca}_{3-x}\text{Y}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.5$) были синтезированы по цитрат-нитратной технологии. Исходные компоненты растворяли в избытке азотной кислоты HNO_3 (ч.д.а), используя лимонную кислоту (ч.д.а.) в качестве органического прекурсора. Заключительный отжиг проводили при 900°C на воздухе, после образцы медленно охлаждали до комнатной температуры.

На основе данных РФА показано, что однофазные оксиды $\text{Ca}_{3-x}\text{Y}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ образуются в интервале составов $0.0 \leq x \leq 1.0$ и кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/m$. При введении иттрия в подрешетку кальция в $\text{Ca}_{3-x}\text{Y}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ наблюдается уменьшение параметров и объема ячеек твердых растворов, объясняемое разницей радиусов ионов кальция и иттрия.

Содержание кислорода в образцах $\text{Ca}_{3-x}\text{Y}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) определяли дихроматометрическим титрованием на воздухе. Показано, что с увеличением концентрации иттрия незначительно увеличивается содержание кислорода. Для незамещенного кобальтита кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ содержание кислорода составило 9.35, для $\text{Ca}_2\text{YCo}_4\text{O}_{9+\delta}$ – 9.40.

Измерения относительного увеличения размера образцов $\text{Ca}_{3-x}\text{Y}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) с повышением температуры проводили на dilatометре DIL 402 C в диапазоне температур от 25 до 800°C на воздухе при скорости нагрева и охлаждения $5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Значения КТР определялись по наклону экспериментальных температурных зависимостей относительных линейных размеров образцов $\Delta L/L_0 = f(T)$. Определено, что с увеличением содержания иттрия в образцах коэффициент термического расширения увеличивается. Так, например, у кобальтита кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ в низкотемпературной области КТР составил $12.5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$; для Y-замещенных составов, во всем исследованном интервале, КТР составил $13.6 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ для состава $\text{Ca}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $14.0 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ – $\text{Ca}_2\text{YCo}_4\text{O}_{9+\delta}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гос. проекта ГЗ:123031300049-8.

**МНОГОЗАМЕЩЕННАЯ КЕРАМИКА BIMEVOX:
СИНТЕЗ, АТТЕСТАЦИЯ И ИЗУЧЕНИЕ
ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ХАРАКТЕРИСТИК**

*Долгирев А.В.⁽¹⁾, Крылов А.А.^(1,2), Емельянова Ю.В.⁽¹⁾,
Петрова С.А.⁽²⁾, Буянова Е.С.⁽¹⁾*

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

⁽²⁾ Институт металлургии УрО РАН
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101

Замещенные ванадаты висмута с общей формулой $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{11-\delta}$ (где М – $\text{Me}^1_{0.1}+\text{Me}^2_{0.1}$ или $\text{Me}^1_{0.05}+\text{Me}^2_{0.05}+\text{Me}^3_{0.05}+\text{Me}^4_{0.05}$, $\text{Me}=\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Ni}$) синтезированы по стандартной твердофазной технологии в температурном интервале от 673 К до 1083 К с шагом в 50 градусов. По результатам РФА, образцы номинального состава $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{11-\delta}$, $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{11-\delta}$ и $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{11-\delta}$ содержат примеси в малых количествах, это оксиды висмута Bi_4O_7 или Bi_2O_3 у составов с магнием, и незамещенный $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ у состава $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{11-\delta}$. Все оставшиеся образцы являются однофазными и кристаллизуются в тетрагональной сингонии, пространственная группа $I4/mmm$, т.е. во всех случаях стабилизирована γ -модификация BIMEVOX.

В качестве дополнительной аттестации, а также анализа пористости спеченных брикетов была проведена оценка морфологии поверхности и элементного состава образцов с помощью электронной микроскопии.

Образцы достаточно хорошо спечены и имеют поры размером от единиц до сотни микрометров, равномерно распределенных как по поверхности, так и по глубине образца. Для характеристики элементного состава получены цветовые карты распределения элементов по поверхности и сколу образца. Элементный состав образцов соответствует его номинальной формуле с учетом погрешностей.

Удельная электропроводность образцов, как функция температуры, исследована в диапазоне температур от 1073 К до 473 К в режиме нагревания-охлаждения методом импедансной спектроскопии. Годографы образцов представляют собой сочетание лучей и полуокружностей, и имеют вид, типичный для семейства BIMEVOX. В области высоких температур за общее сопротивление образца отвечает пересечение левой ветки годографа с осью абсцисс, а для области низких температур необходимо учитывать вклад емкости границ зерен, поэтому за общее сопротивление выбирали правое пересечение первой слева окружности с осью абсцисс. По результатам импедансной спектроскопии построены температурные зависимости удельной электропроводности образцов, оценены температурные коэффициенты электропроводности. Общий вид зависимостей для изучаемых образцов является типичным для семейства BIMEVOX.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ХИМИЧЕСКОЙ ДИФФУЗИИ
И КОНСТАНТЫ ПОВЕРХНОСТНОГО ОБМЕНА** **$\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0; 0.2; 0.4; 0.6$)***Закирьянов П.О., Серeda В.В., Мазурин М.О.,**Цветков Д.С., Зувев А.Ю., Иванов И.Л.**Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19*

В двойных перовскитах кобальтитах бария и празеодима реализуется сверхструктура с упорядочением перовскитных групп, содержащих Ва и Pr, что обеспечивает неэквивалентность физико-химических свойств перовскитных слоев. Сообщается [1], что в данных соединениях кислородная нестехиометрия (при $0 < \delta < 1$) реализуется в основном за счет слоев [PrO]. Таким образом, образуются слои, насыщенные кислородными вакансиями, что обеспечивает высокие ион-транспортные свойства. Однако влияние допирования в подрешетку кобальта на транспортные свойства обсуждаемых соединений малоизучено.

В рамках данной работы был синтезирован ряд допированных железом кобальтитов бария и празеодима $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0; 0.2; 0.4; 0.6$). Получены данные по электропроводности и определены значения коэффициентов диффузии и константы поверхностного обмена методом ECR (electrical conductivity relaxation). Методом термогравиметрического анализа определены значения кислородной нестехиометрии при различных значениях парциальных давлениях кислорода и температуры.

1. Frontera C., Caneiro A., Carrillo A.E., Orb-Solé J., Garcia-Munoz J.L. Tailoring Oxygen Content on $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ Layered Cobaltites // Chemistry of Materials. 2005. V. 17. P. 5439–5445.

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФ №22-23-00834.

**СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ОКСИДОВ** **$\text{Ln}_x\text{Ba}_{1-x}(\text{Mn,Fe})\text{O}_{3-\delta}$ (Ln = Gd, Dy, Ho)***Захаров М.Д., Волкова Н.Е.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В настоящее время актуальными являются исследования оксидов с перовскито-подобной структурой, по причине их высокой электропроводности, сочетающаяся с устойчивостью в окислительных средах при повышенных температурах. Оксиды указанного структурного типа перовскита используются как кислородные мембраны, катализаторы дожигания выхлопных газов и электроды твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Приведенная работа направлена на определение метода синтеза и термодинамической стабильности новых перовскитоподобных фаз общего состава $\text{Ln}_x\text{Ba}_{1-x}(\text{Mn,Fe})\text{O}_{3-\delta}$ (Ln = Gd, Dy, Ho).

В ходе работы были синтезированы 10 образцов с различным содержанием металлических компонентов. Сложные оксиды были получены по цитратно-нитратной технологии с последующим прессованием в таблетки и отжигом при температуре 1300 °С в течение 50 часов с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта. Фазовый состав полученных оксидов устанавливали методом рентгеновской порошковой дифракции.

По результатам РФА установлено, что образцы $\text{Ln}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (Ln = Dy, Ho, $y = 0, 0.5$) являются неоднородными и в своем составе содержат смесь двух фаз $\text{Ln}(\text{Mn,Fe})\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Ba}(\text{Mn,Fe})\text{O}_{3-\delta}$. В то же время, на рентгенограммах образцов $\text{Gd}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.5$; $y = 0.1, 0.5, 0.9$), помимо рефлексов, отвечающих фазам $\text{Gd}(\text{Mn,Fe})\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Ba}(\text{Mn,Fe})\text{O}_{3-\delta}$, были обнаружены рефлексы, отвечающие ранее неописанной фазе с кубической структурой. Наибольшее количество фазы кубического перовскита содержали образцы $\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ при $y = 0.1$ и 0.5 .

Дальнейший отжиг образца $\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ проводили при 1000 °С и парциальном давлении кислорода 10^{-10} атм. Из данных РФА было установлено, что в указанных условиях формируется фаза со структурой двойного перовскита; примесные рефлексы отвечают фазам $\text{Gd}(\text{Mn,Fe})\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Ba}(\text{Mn,Fe})\text{O}_{3-\delta}$, что свидетельствует о возможности образования искомой фазы в более восстановительных условиях.

**ДИФФУЗИЯ И ПОВЕРХНОСТНЫЙ ОБМЕН КИСЛОРОДА
В ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТАХ REBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-d}***Иванов И.Л., Закирьянов П.О., Серeda В.В., Мазурин М.О.,**Малышкин Д.А., Цветков Д.С., Зуев А.Ю.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Слоистые редкоземельные кобальтиты REBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-d} привлекли большое внимание в последние годы из-за интересных магнитных свойств и высокой смешанной ионно-электронной проводимости, что делает эти материалы подходящими для катодов среднетемпературных твердооксидных топливных элементов.

Порошкообразные образцы REBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-d} были синтезированы с использованием глицерин-нитратного метода. Рентгенофазовый анализ полученных образцов не показал наличия второй фазы. Кристаллическая структура REBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-d} (x=0–0,6) исследована методом рентгеновской дифракции *in situ* в интервале температур 25–1000 °С и парциальных давлений кислорода 10⁻⁵–0,21 атм. Кислородная нестехиометрия двойных перовскитов REBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-d} (x=0–0,6) измерялась в зависимости от парциального давления кислорода и температуры 400 ≤ T, °С ≤ 1000 с использованием термогравиметрического (ТГ) метода и кулонометрического титрования (КТ). Дефектная модель REBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-d} получена по данным ТГ и КТ. Общую электропроводность и коэффициент Зеебека измеряли четырех-контактным методом на постоянном токе в диапазоне температур 500–1000 °С и парциальных давлений кислорода 10⁻³–0,21 атм.

Коэффициент химической диффузии и константа поверхностного обмена кислорода в двойных перовскитах рассчитаны из данных релаксации электропроводности (ECR) в интервале температур 500–1000 °С и при парциальных давлений кислорода 10⁻³–0,21 атм. Коэффициент самодиффузии кислорода и константу обмена кислородом рассчитывали с использованием данных ECR и дефектной модели REBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-d}.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Грант №.22-23-00834).

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ**РЯДА $\text{Pr}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$** Иванова А.С.⁽¹⁾, Жуланова Т.Ю.^(1,2), Пикалова Е.Ю.^(1,2), Филонова Е.А.⁽¹⁾⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Одной из серьезных проблем современности является сжигание природных ископаемых с целью получения доступной энергии. Одной из альтернативных технологий является водородная энергетика, наиболее известным устройством в которой является твердооксидный топливный элемент (ТОТЭ). Поиск новых электродных материалов для ТОТЭ, функционирующих в среднем температурном интервале, остается актуальной задачей современного материаловедения.

В настоящей работе в качестве объекта исследования был выбран сложный оксид со структурой Раддлесдена-Поппера $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, замещенный по подрешеткам празеодима и никеля кальцием и медью, соответственно. С целью анализа электрохимических свойств $\text{Pr}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ (PCNCO) при $y = 0.0-0.4$ провели корреляцию со свойствами материала на основе $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF). Образцы PCNCO и LSCF были синтезированы методом пиролиза нитратных композиций, финальная температура отжига PCNCO составляла 900 и 1100 °С; LSCF - 1000 °С. Использование поливинилового спирта при синтезе PCNCO привело к увеличению удельной поверхности порошков. По данным рентгенофазового анализа установлено, что все образцы являлись однофазными. Уточнение профильных и структурных параметров, проведенное при помощи программного пакета *FullProf Suite*, показало, что образцы PCNCO имели орторомбическую структуру (*Bmab*), а образец LSCF – ромбоэдрическую (*R-3c*).

Изучение высокотемпературного поведения параметров и объема элементарной ячейки PCNCO показало, что изучаемые оксиды с повышением температуры претерпевают фазовый переход в тетрагональную структуру (*I4/mmm*). Из высокотемпературных рентгеновских данных были рассчитаны значения линейного коэффициента термического расширения (ЛКТР) PCNCO, которые составили $\sim 14.2 \cdot 10^{-6}$ 1/К. Полученные значения ЛКТР свидетельствуют о термомеханической совместимости катодов PCNCO с электролитом $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$. Поляризационное сопротивление R_p , измеренное при 700 °С, на симметричных ячейках для PCNCO с $y=0.4$, синтезированного при 1100 °С и 900 °С равно 3.7 и 2.7 $\Omega \cdot \text{см}^2$ соответственно, что позволяет сделать вывод о положительном влиянии понижения температуры отжига порошков на электрохимическую активность катода. Однако, необходимо отметить, что значения R_p катода PCNCO, были выше, чем у катода LSCF в паре с аналогичным электролитом (0.22 $\Omega \cdot \text{см}^2$ при 700 °С).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00083).

**ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ОКСИДОВ $\text{Ca}_{1-3x-y}\text{Bi}_{2x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$
СО СТРУКТУРОЙ ШЕЕЛИТА***Карамышева В.В.⁽¹⁾, Михайловская З.А.^(1,2), Буянова Е.С.⁽¹⁾*⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ Институт геологии и геохимии УрО РАН

620016, г. Екатеринбург, ул. ак. Вонсовского, д. 15

В последние годы шеелитоподобные фазы на основе CaMoO_4 представляют огромный интерес для науки и техники. Соединения такого типа обладают широким разнообразием физико-химических свойств и могут использоваться в качестве катализаторов и фотокатализаторов, сцинтилляционных детекторов, твердотельных лазеров, пигментов, а также для использования в фотолюминесцентных и микроволновых устройствах.

В настоящей работе исследованы висмут и ванадий-замещенные молибдаты кальция, имеющие структуру шеелита. В рамках исследования твердофазным методом получены серии твердых растворов состава $\text{Ca}_{1-3x-y}\text{Bi}_{2x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$. Синтез проводили по стандартной керамической технологии с использованием следующих исходных солей и оксидов: CaCO_3 (99.0%), Bi_2O_3 (99.9%), V_2O_5 (99.9%) и MoO_3 (99.5%). Все прекурсоры были предварительно прокалены для удаления адсорбированной влаги, газов и получения устойчивых модификаций при 773–873 К в течение 2 часов. Стехиометрические количества прокаленных исходных веществ взвешивали и тщательно перетирали в агатовой ступке с добавлением этилового спирта в качестве гомогенизатора. Однородные порошки помещали в корундовые тигли и проводили термообработку при заданной температуре 500 °С. После термообработки порошки перетирали с этиловым спиртом и вновь проводили этап термообработки до спекания образцов. Образцы отжигали со ступенчатым повышением температуры в диапазоне 500–680 °С выдерживали на каждой стадии 12 часов. После каждой стадии синтеза проводили промежуточные перетирания. Общее время отжига составило около 40 ч.

Полученные образцы были исследованы методом порошковой рентгеновской дифракции с целью определения однофазности исследуемых составов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20–73–10048.

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $\text{NdBaCu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{5\pm\delta}$** *Кирпота А.И., Аксенова Т.В.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Сложные оксиды с перовскитоподобной структурой состава $\text{AA}'\text{BB}'\text{O}_{3-\delta}$, где А – РЗЭ, А' – ЦЗЭ, В, В' – 3d-металлы, являются объектом многочисленных исследований в связи с возможностью их практического применения в качестве электродов твердооксидных топливных элементов, кислородных мембран, катализаторов. Настоящая работа посвящена изучению кристаллической структуры и кислородной нестехиометрии твердых растворов на основе $\text{NdBaCuFeO}_{5\pm\delta}$.

Образцы для исследования состава $\text{NdBaCu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{5\pm\delta}$ в интервале $-0.5 \leq x \leq 0.5$ были получены по глицерин-нитратной технологии. В качестве исходных компонентов для синтеза использовали оксиды Nd_2O_3 (99.99%) и CuO (х.ч.), карбонат BaCO_3 (ос.ч.), и оксалат $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.). Отжиг проводили при 1273 К на воздухе в течение 60–80 часов, с последующим медленным охлаждением образцов до комнатной температуры со скоростью 100 град/час. Аттестацию полученных образцов осуществляли методом рентгеновской порошковой дифракции. Структурные параметры анализируемых оксидов уточняли методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «Fullprof 2011».

По результатам РФА установлено, что твердые растворы $\text{NdBaCu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{5\pm\delta}$ образуются в интервале составов $-0.5 \leq x \leq 0.3$. Дифрактограммы однофазных оксидов $\text{NdBaCu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{5\pm\delta}$ были проиндексированы в рамках тетрагональной ячейки $a_p \times a_p \times 2a_p$, где a_p – параметр ячейки базового перовскита (пр. гр. $P4/mmm$). Чередование слоев, содержащих неодим и барий, приводит к удвоению параметра c элементарной ячейки. Из рентгенографических данных были рассчитаны параметры элементарных ячеек оксидов $\text{NdBaCu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{5\pm\delta}$. Показано, что увеличение содержания железа в $\text{NdBaCu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{5\pm\delta}$ приводит к монотонному уменьшению параметра c и незначительному увеличению параметра a элементарной ячейки.

Кислородную нестехиометрию (δ) оксидов $\text{NdBaCu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{5\pm\delta}$ с $x = -0.5$; -0.3 ; 0.0 изучали методом термогравиметрического анализа как функцию температуры в интервале 298–1223 К на воздухе. Абсолютное содержание кислорода определяли методом йодометрического титрования в шести параллелях на образцах, медленно охлажденных до комнатной температуры на воздухе. Установлено, что с увеличением концентрации железа в оксидах $\text{NdBaCu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{5\pm\delta}$ содержание кислорода увеличивается от 4.78 ± 0.03 для $\text{NdBaCu}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5\pm\delta}$ ($x = -0.5$) до 5.01 ± 0.03 для $\text{NdBaCuFeO}_{5\pm\delta}$ ($x = 0.0$).

ЗАМЕЩЕННЫЕ МОЛИБДАТЫ КАЛЬЦИЯ СО СТРУКТУРОЙ ШЕЕЛИТА: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Климова А.В.^(1,2), Михайловская З.А.^(1,2), Буянова Е.С.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ Институт геологии и геохимии УрО РАН

620016, г. Екатеринбург, ул. ак. Вонсовского, д. 15

Молибдаты щелочноземельных металлов со структурой шеелита можно представить в виде общей формулы ABO_4 . Большое внимание в литературе уделено соединениям основе $CaMoO_4$, которые широко используются в оптоэлектронной промышленности в качестве материалов для фотокатализаторов, сцинтилляторов, люминофоров электрохимических устройств и др. Физико-химические характеристики твердых растворов $CaMoO_4$ можно контролировать, используя различные механизмы замещения в твердых растворах: возникновение катионных вакансий в А-подрешетке; внедрение дополнительных атомов кислорода; одновременное допирование подрешеток А и В металлами разных степеней окисления. Целью данной работы является изучение влияния совместного допирования висмутом и ванадием на структуру и свойства шеелитоподобных твердых растворов на основе молибдата кальция.

Твердые растворы состава $Ca_{1-1.5x-y}Bi_{x+y}\Phi_xMo_{1-y}V_yO_4$, где Φ -вакансия, синтезированы по стандартной керамической технологии со ступенчатым повышением температуры в диапазоне температур 500–700 °С в течение 12 часов на каждой стадии отжига. Фазовый состав полученных соединений и их структурные параметры изучены методом порошковой рентгеновской дифракции. Установлены границы области гомогенности твердых растворов, проведен расчет параметров элементарной ячейки.

Морфология $Ca_{1-1.5x-y}Bi_{x+y}\Phi_xMo_{1-y}V_yO_4$ исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии сколов полученных керамических образцов. Было показано образование сплошных керамических брикетов с преимущественно изолированными мелкими порами.

Структурные особенности полученных образцов изучены методом рамановской спектроскопии. Внедрение висмута и ванадия в катионную и анионную подрешетку $CaMoO_4$ соответственно привело к уширению и появлению дополнительных мод в рамановском спектре. Наблюдается влияние Bi и V ($y \leq 0.4$) на симметрию тетраэдров MoO_4 , приводящее к их искажению.

Общая электропроводность $Ca_{1-1.5x-y}Bi_{x+y}\Phi_xMo_{1-y}V_yO_4$ измерена методом импедансной спектроскопии в интервале температур 400–650 °С в режиме охлаждения. Описаны импедансные спектры, выявлено, что электропроводность изученных составов растет с повышением с концентрации висмута и ванадия в системе.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 20–73–10048.

Рамановские спектры были получены в ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН.

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ CoCrFeNi**

Коваленко Д.А.^(1,2), Стерхов Е.В.⁽¹⁾, Синатов И.С.^(1,2),
Куликова Т.В.^(1,2), Быков В.А.^(1,2)

⁽¹⁾ Институт металлургии УрО РАН

620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

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

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) в настоящее время представляют большой исследовательский интерес в области физики конденсированного состояния, материаловедения и техники. В отличие от обычных сплавов, которые содержат один и редко два базовых элемента, ВЭС содержат несколько основных элементов, причем возможное количество ВЭС-композиций значительно больше, чем у обычных бинарных и трехкомпонентных сплавов. В ходе всестороннего изучения ВЭС возникла основная нерешенная фундаментальная проблема – какой микроскопический механизм отвечает за формирование однофазной структуры и как эта структура влияет на основные функциональные характеристики ВЭС. Среди многообразия высокоэнтропийных сплавов система CoCrFeNi занимает особое место. В данной системе удастся реализовать однофазное состояние не только для эквиатомного состава, но и для большого количества концентраций. В тоже время для системы CoCrFeNi хорошо изученной с точки зрения механических свойств систематические исследования теплофизических свойств не проводились.

В данной работе выполнен синтез и исследованы теплофизические свойства высокоэнтропийных сплавов Co_aCr_bFe_cNi_{1-a-b-c} (a=20–40 b=20–40 c=20–40 ат. %) в исходном состоянии, полученным электродуговым сплавлением и в отожженном состоянии, после длительного высокотемпературного отжига. Структура полученных сплавов, согласно проведенному рентгеноструктурному анализу, представляет собой однофазный твердый раствор на основе ГЦК решетки. Получены данные по температуропроводности, теплоемкости и теплопроводности сплавов Co_aCr_bFe_cNi_{1-a-b-c} (a=20–40 b=20–40 c=20–40 ат. %) в закаленном и отожженном состоянии в интервале температур от комнатной до 1300 К. Значения исследованных теплофизических свойств имеют величины близкие к сплавам типа инконель и слабо зависят от варьирования компонентов сплава CoCrFeNi. Подтверждена стабильность структуры (однофазного раствора) указанных сплавов после длительного изотермического отжига (температура отжига – 1200 К, время отжига – 10 часов).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-22-00137.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Sr}_{1-x}\text{Ho}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ и $\text{HoFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ *Колесникова С.А., Волкова Н.Е.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

На сегодняшний день развитие энергетической промышленности является одним из приоритетных направлений науки. Перспективным возобновляемым источником энергии являются энергоустановки на основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Для электродов ТОТЭ важны такие характеристики, как высокая электропроводность и устойчивость в окислительных средах при повышенных температурах. В качестве материалов для катодов ТОТЭ рассматриваются сложные оксиды на основе редкоземельных элементов и 3d-переходных металлов со структурой перовскита. Данная работа посвящена определению кристаллической структуры и свойств сложных оксидов, образующихся в системах «Ho – Fe – Co – O» и «Ho – Sr – Fe – O».

Синтез образцов проводили по глицерин-нитратной технологии при 900–1100 °С на воздухе с последующей закалкой или медленным охлаждением на комнатную температуру. Фазовый состав полученных оксидов определяли рентгенографически. Из данных РФА установлено, что в системе «Ho – Fe – Co – O» область гомогенности твердых растворов $\text{HoFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ существенно зависит от температуры синтеза. При отжиге образцов $\text{HoFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq y \leq 1.0$) образуется непрерывный ряд твердых растворов с перовскитоподобной орторомбической структурой (пр. гр. *Pbnm*). Увеличение температуры отжига образцов до 1100 °С приводит к сужению области гомогенности твердых растворов до $0.3 \leq y \leq 1.0$.

В системе «Ho – Sr – Fe – O» образуется единственный ряд твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ho}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ в интервале составов $0.1 \leq x \leq 0.2$. Кристаллическая структура однофазных образцов была описана в рамках кубической ячейки (пр. гр. *Pm3m*).

Значение абсолютной кислородной нестехиометрии в оксидах $\text{HoFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{Ho}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ изучали методами йодометрического титрования и высокотемпературной термогравиметрии. Определено, что обмен кислородом с газовой фазой образцов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ho}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ начинается при температуре 300–350 °С, а $\text{HoFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ практически не обмениваются кислородом вплоть до температуры разложения.

Для образцов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ho}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ $0.1 \leq x \leq 0.2$ была установлена зависимость относительного линейного расширения от температуры, рассчитан коэффициент термического расширения. Показано, что КТР не зависит от содержания гольмия в образцах.

4-х контактным методом изучена температурная зависимость электротранспортных свойств образцов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ho}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ $0.1 \leq x \leq 0.2$. Показано, что зависимость имеет экстремальный характер, достигает максимального значения при 300–350 °С.

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ « $\frac{1}{2}\text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{SrO} - \text{CoO}$ »
И СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ ФАЗ $\text{MeCoO}_{3-\delta}$ (Me=Sr, Ba)***Коломиец Е.С., Брюзгина А.В., Урусова А.С.*

Уральский федеральный университет

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

Целью данной работы было построение изобарно-изотермического разреза диаграммы состояния Dy-Sr-Co-O при 1100 °С на воздухе и установление кристаллической структуры однофазных образцов в изучаемой системе, а также исследование свойств замещенных диспрозием кобальтитов стронция и бария.

Образцы для исследования были синтезированы по глицерин-нитратной технологии. Обжиг образцов проводили при 1100 °С в течение 120 часов, с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью 100°/час, или закалкой на комнатную температуру, в зависимости от поставленных задач.

Основываясь на результатах фазового анализа 42 образцов, синтезированных при 1100 °С на воздухе, был построен первичный изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния $\frac{1}{2}\text{Dy}_2\text{O}_3\text{-SrO-CoO}$ с разделением на 10 фазовых полей. В системе Dy-Sr-Co-O подтверждено образование оксидов Dy_2SrO_4 ($a=11.940(1)$ Å, $b=10.088(1)$ Å и $c=3.4271(1)$ Å, пр. гр. *Pnam*), $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ ($a=5.461(1)$ Å, $b=15.713(1)$ Å, $c=5.561(1)$ Å, пр. гр. *Imma*) и $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($a=3.878(1)$ Å, $b=11.447(1)$ Å, $c=20.393(1)$ Å пр. гр. *Immm*) в изучаемых условиях.

На данный момент установлено образование твердого раствора $\text{Dy}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_3$ ($0.14 \leq x \leq 0.2$) кубической симметрии пространственной группы *Pm3m*. Образцы, содержащие большее количество диспрозия $0.2 < x \leq 1$ были трехфазными: содержали в равновесии оксид кобальта, оксид диспрозия и замещенный кобальтит стронция $\text{Dy}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_{3-\delta}$. Образцы, с меньшим количеством диспрозия $0.0 < x < 0.14$ были двухфазными: содержали в равновесии ортоморбический кобальтит стронция $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ и кубический замещенный кобальтит стронция состава $\text{Dy}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_{3-\delta}$.

При допировании кобальтита бария по В – подрешетке диспрозием образуется кубический твердый раствор состава $\text{Dy}_x\text{BaCo}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ при $0.125 \leq x \leq 0.250$.

Предполагается, что образцы аналогичного состава $\text{Dy}_{0.15}\text{BaCo}_{0.85}\text{O}_{3-\delta}$ (пр.гр. *Pm3m*, $a=3.8406(1)$ Å) и $\text{Dy}_{0.15}\text{Sr}_{0.85}\text{CoO}_{3-\delta}$ (пр.гр. *Pm3m*, $a=3.8407(1)$ Å) могут проявлять различные физические свойства за счет допирования в разные подрешетки.

Величину кислородной нестехиометрии определяли методом йодометрического титрования, дихроматометрического титрования и методом прямого восстановления в токе водорода непосредственно в ТГ–установке при 1150 °С. Значение содержания кислорода при комнатной температуре $T=25^\circ\text{C}$ для замещенного кобальтита бария $\text{BaDy}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_{3-\delta}$ составило 2.52 ± 0.04 , для замещенного кобальтита стронция $\text{Dy}_{0.15}\text{Sr}_{0.85}\text{CoO}_{3-\delta}$ – 2.66 ± 0.04 .

Работа выполнена при финансовой поддержке гос. проекта ГЗ:123031300049-8.

**ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ГЛУТАТИОНА С УРАЦИЛОМ
И ЦИТОЗИНОМ В БУФЕРНОМ ФИЗИОЛОГИЧЕСКОМ РАСТВОРЕ**

Колтышев Д.Р., Межевой И.Н., Баранников В.П.

Институт химии растворов РАН

153000, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1

Глутатион восстановленный – это трипептид, состав его цепи описывается формулой γ -L-глутамил-L-цистеинил-глицин. Этот пептид вовлечен во многие метаболические процессы, такие как биосинтез протеинов на РНК, тиоловая защита и окислительно-восстановительная регуляция клеточных тиоловых белков при окислительном стрессе, конъюгация с липофильными ксенобиотиками.

Задачей данной работы было сравнительное изучение комплексообразования глутатиона с двумя нуклеиновыми основаниями – урацилом и цитозином. Реакция комплексообразования наблюдалась в фосфатно-буферном физиологическом растворе. Состав среды приближал условия эксперимента к биологическому окружению и позволял сохранять постоянство ионной формы пептида. Измерения выполнены на калориметре растворения. Из калориметрических данных определены энтальпии переноса пептида из буферного раствора в буферный раствор с добавками нуклеинового основания различной концентрации. Обработка полученных данных по программе HEAT позволила одновременно рассчитать изменение энтальпии и константы комплексообразования, а на их основе определить изменение энергии Гиббса и энтропии процесса.

Для интерпретации результатов использована информация об ионном состоянии глутатиона в растворе. Мольные доли ионных форм пептида, сосуществующих в водном растворе при различных значениях pH, были оценены на основе известных значений констант кислотной диссоциации. Расчеты показали, что в условиях буферного раствора при pH=7.4 доминируют две анионные формы $^{+/-}$ GluCysGly⁻ и ⁻ GluCysGly⁻, их мольные доли равны 0.95 и 0.05.

Сравнение результатов показывает, что анион глутатиона образует более прочный комплекс с урацилом, чем с цитозином. Комплексообразование сопровождается экзотемическим эффектом, изменения энтальпии близки для обоих комплексов. Изменение энтропии более благоприятно при образовании комплекса с урацилом, что определяет его большую устойчивость.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект №22-23-01118.

**ВИСМУТ- И ВАНАДИЙ-ЗАМЕЩЕННЫЕ МОЛИБДАТЫ КАЛЬЦИЯ:
ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА**

*Корнеев И.В.⁽¹⁾, Каймиева О.С.⁽¹⁾, Михайловская З.А.^(1,2),
Буянова Е.С.⁽¹⁾, Петрова С.А.⁽³⁾, Панкрушина Е.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

⁽³⁾ Институт геологии и геохимии УрО РАН
620016, г. Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, д. 15

Молибдат кальция CaMoO_4 и твердые растворы на его основе представляют большой интерес для изучения и благодаря высоким значениям диэлектрической проницаемости могут найти применение в качестве СВЧ-диэлектриков. Замещение подходящими элементами по подрешетке кальция и молибдена приводит к изменениям в структуре, что оказывает существенное влияние на функциональные характеристики сложных оксидов и способствует расширению возможных областей применения данных материалов.

Поэтому цель настоящей работы состоит в получении, изучении структуры и электропроводности молибдатов кальция, замещенных ионами висмута и ванадия.

Образцы составов $\text{Ca}_{0.15}\text{Bi}_{0.667}\text{Mo}_{0.7}\text{V}_{0.3}\text{O}_4$, $\text{Ca}_{0.20}\text{Bi}_{0.617}\text{Mo}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_4$, $\text{Ca}_{0.15}\text{Bi}_{0.65}\text{Mo}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_4$, $\text{Ca}_{0.1}\text{Bi}_{0.717}\text{Mo}_{0.65}\text{V}_{0.35}\text{O}_4$ были получены твердофазным методом синтеза в интервале температур 500–680°C с шагом 30–50°C и промежуточными перетирами в агатовой ступке (гомогенизатор - этиловый спирт) после каждой стадии синтеза. Результаты рентгенофазового анализа показали, что все полученные образцы являются однофазными и имеют тетрагональную структуру (пр. гр. $I4_1/a$). Произведен расчет параметров элементарной ячейки сложных оксидов. Получены спектры комбинационного рассеяния, с помощью которых определено влияние степени замещения на местоположение и форму мод колебаний связей О-Мо-О и О-Са-О. Измерение электропроводности керамических образцов выполнено с использованием двухконтактной ячейки с платиновыми электродами методом импедансной спектроскопии в режиме охлаждения (650–200°C). Получены и обработаны годографы импеданса, по данным которых построены температурные зависимости электропроводности замещенных молибдатов кальция. Наибольшими значениями электропроводности обладает образец состава $\text{Ca}_{0.1}\text{Bi}_{0.717}\text{Mo}_{0.65}\text{V}_{0.35}\text{O}_4$ ($4.94 \times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при 650°C).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 20-73-10048.

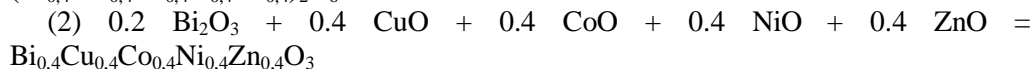
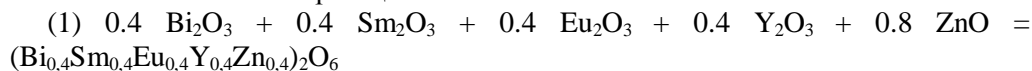
СИНТЕЗ, ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ВИСМУТА

Краснова К.Ю., Долгирев А.В., Буянова Е.С.

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

Разработка многофункциональных современных материалов с улучшенными свойствами является одной из фундаментальных задач современного материаловедения. Энтропийная стабилизация кристаллических структур в оксидных системах может быть пригодна для достижения уникальных и настраиваемых свойств материалов. Высокотемпературная фаза δ - Bi_2O_3 со структурой дефектного флюорита, в которой на одну структурную единицу элементарной ячейки приходится 2 статистически разупорядоченные вакансии кислорода, обладает наибольшей кислородно-ионной проводимостью среди всех структурных типов Bi_2O_3 и может служить основой для создания высокоэнтропийных оксидов (ВЭО).

Методом твердофазного синтеза из исходных оксидов – Sm_2O_3 , Y_2O_3 , Eu_2O_3 , CuO , CoO , NiO , ZnO , Bi_2O_3 синтезированы сложные оксиды номинального состава $\text{Bi}_{0,4}\text{Sm}_{0,4}\text{Eu}_{0,4}\text{Y}_{0,4}\text{Zn}_{0,4}\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,4}\text{O}_3$. Для синтеза порошки оксидов РЗЭ и 3d-металлов и оксида висмута смешивали в стехиометрических соотношениях согласно реакциям:



и отжигали в три стадии: I – $T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$; II – $T = 750 \text{ }^\circ\text{C}$; III – $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ (длительность каждой стадии 6–8 часов). Контроль за образованием фаз и ходом синтеза осуществлен с помощью рентгенофазового анализа.

Для образца, содержащего лантаноиды, после отжига получен состав, состоящий из множества фаз (при этом с увеличением температуры отжига количество фаз уменьшается), что предполагает продолжение процедуры синтеза. Во втором образце обнаружено небольшое содержание фаз на основе исходных и промежуточных оксидов, поэтому температура синтеза доведена до $900 \text{ }^\circ\text{C}$. По мере увеличения температуры синтеза из исходных веществ образуются основные фазы: CuBi_2O_4 (пр. гр. *P4/ncc* (130) тетрагональная сингония) и $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{O}$.

Для полученных образцов проведены исследования общей электропроводности методом импедансной спектроскопии в интервале температур 1073–473 К в режиме охлаждения. По результатам импедансных измерений и анализа годографов импеданса построены зависимости общей электропроводности образцов от температуры в координатах $-\lg\sigma=f(1000/T)$.

**СТАНДАРТНЫЙ ОБРАЗЕЦ ПАРАМЕТРОВ
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ**
Кузнецова Е.А.⁽¹⁾, Бергер И.Ф.⁽²⁾, Пирогов А.Н.^(1,2), Сёмкин М.А.^(1,2)

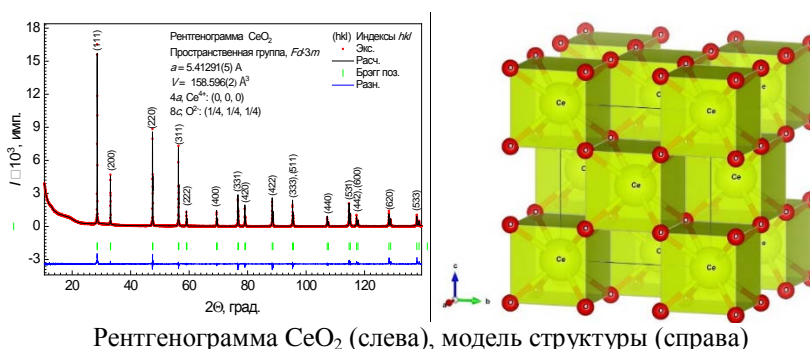
⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ Институт физики металлов УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 18

Стандартный образец параметров кристаллической структуры представляет собой микрокристаллический порошок из поликристаллов диоксида церия (CeO_2) и предназначен для оценки разрешающей способности и уточнения длины волны нейтронографических установок ИФМ УрО РАН. Сертифицированные (аттестованные) значения параметров кристаллической структуры CeO_2 при комнатной температуре были определены методом рентгеноструктурного анализа с применением дифрактометра высокого разрешения фирмы Bruker. Рентгенограмма CeO_2 (см. рисунок) получена, в геометрии по Брэггу-Брентано (в интервале углов 2Θ от 10° до 140° и шагом 0.03° , использовалось монохроматическое $\text{Cu K}\alpha$ излучение длиной волны $\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1.540593 \text{ \AA}$ и $\lambda_{\text{K}\alpha 2} = 1.544427 \text{ \AA}$.



Кристаллическая структура CeO_2 описывается в рамках гранецентрированной кубической пространственной группой $Fm\bar{3}m$, ионы Ce^{4+} занимают позицию $4a$ с координатами: $(0, 0, 0)$; ионы $\text{O}^{2-} - 8c$: $(1/4, 1/4, 1/4)$; размеры элементарной ячейки $a = (5.41291 \pm 0.00005) \text{ \AA}$; длины связей $d(\text{Ce-O}) = (2.3439 \pm 0.0005) \text{ \AA}$; объем $V = (158.596 \pm 0.002) \text{ \AA}^3$. Уточненный параметр кристаллической структуры согласуется с параметром CeO_2 стандартного образца Национального институт стандартов и технологий $a = (5.415260 \pm 0.000003) \text{ \AA}$ [1], с точностью менее $\Delta a = 0.04 \text{ \AA}$.

1. SRM674b; X-Ray Powder Diffraction Intensity Set (Quantitative Powder Diffraction Standart; National Institute of Standards and Technology; U.S. Materials Measurement Science Division: Gaithersburg, MD (2017).

Результаты исследований выполнены в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема «ПОТОК», №122021000031-8).

ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА $\text{Vi}_{22}\text{W}_{5-x}\text{Ni}_x\text{O}_{48}$ *Кузнецова П.С., Каймиева О.С., Буянова Е.С.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Для получения кислорода высокой степени чистоты и селективного окисления углеводородов наиболее перспективными являются керамические мембраны со смешанным (ионно-электронным) типом проводимости. Кислород в таких мембранах переносится не в молекулярной форме, а в виде ионов. В качестве таких мембран могут быть использованы как индивидуальные соединения, так и композиционные материалы, состоящие из ионного проводника (электролита) и электронного проводника (катода на основе сложного оксида). Предпочтение здесь все же отдают индивидуальным фазам, которые способны нивелировать недостатки композиционных материалов (необходимость подбора материалов с подходящими значениями коэффициентов термического расширения и др.) и увеличить срок эксплуатации устройства. Большой интерес представляют материалы на основе оксида висмута, в частности вольфрамат состава $\text{Vi}_{22}\text{W}_5\text{O}_{48}$, обладающий высокими значениями кислород-ионной проводимости. Путем введения ионов переменной степени валентности на позиции вольфрама можно добиться увеличения вклада электронной составляющей проводимости.

Поэтому в рамках настоящей работы с помощью цитратно-нитратного метода синтеза были получены образцы с общей формулой $\text{Vi}_{22}\text{W}_{5-x}\text{Ni}_x\text{O}_{48}$ (где $x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7$), определена их структура и электрофизические свойства.

Для синтеза в качестве исходных компонентов брали Vi_2O_3 , WO_3 , NiO (все квалификации ос.ч.) в стехиометрических количествах. Для растворения указанных оксидов использовали азотную кислоту и аммиак. После чего полученную смесь выпаривали на плите в присутствии полторакратного избытка лимонной кислоты до полного сгорания с образованием порошкообразной массы, которую дополнительно отжигали в печи при температуре 900 °С. Результаты рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-3, CuK_α -излучение) показали, что все образцы имеют тетрагональную структуру (пр. гр. *I41*). Рассчитаны параметры элементарных ячеек.

Электропроводность образцов определяли методом импедансной спектроскопии (импедансметр Elinx Z-3000X) в двухконтактной ячейке с платиновыми электродами. Измерения сопротивления образцов проводили в режиме охлаждения с 850 до 200 °С. По данным обработки полученных годографов импеданса строили температурные зависимости общей электропроводности. Показано, что допирование вольфрамата висмута ионами никеля приводит к небольшому росту значений электропроводности по сравнению с матричным соединением.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (задание FEUZ-2023-0016).

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И КИСЛОРОДНАЯ
НЕСТЕХИОМЕТРИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Sr_{1-x}Eu_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$** *Легонькова В.С., Аксенова Т.В.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

С развитием различных областей техники ежегодно возрастает потребность в новых материалах. Возможность практического применения многокомпонентных твердых растворов $Sr_{1-x}Eu_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ в качестве катодов твердооксидных топливных элементов, кислородных мембран и катализаторов, делают их актуальным объектом исследований.

Для определения областей гомогенности и кристаллической структуры твердых растворов общего состава $Sr_{1-x}Eu_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ по глицерин-нитратной технологии были получены образцы с $x=0.1$; 0.2 и 0.3 и $0.1 \leq y \leq 0.9$. В качестве исходных компонентов для синтеза использовали Eu_2O_3 (99.99%), $SrCO_3$ (ос.ч.), $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ (ч.д.а.) и металлический кобальт. Металлический кобальт получали восстановлением оксида Co_3O_4 при $673-973$ К в токе водорода. Заключительный отжиг проводили при 1373 К на воздухе в течение 120 часов, с последующей закалкой образцов на комнатную температуру со скоростью ~ 500 град/мин.

По результатам РФА установлено, что кристаллическая структура оксидов $Sr_{1-x}Eu_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ существенно зависит от концентрации введенного европия (x) и железа (y). Дифрактограммы кобальтитов $Sr_{1-x}Eu_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ с $x=0.1$ и $0.1 \leq y \leq 0.9$; $x=0.2$ и $0.2 \leq y \leq 0.9$ и $x=0.3$ и $0.4 \leq y \leq 0.9$ были проиндексированы в рамках кубической перовскитоподобной ячейки (пр. гр. $Pm-3m$), тогда как оксиды с $x=0.2$ и $y=0.1$; $x=0.3$ и $0.1 \leq y \leq 0.3$ кристаллизовались в тетрагональной ячейке $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$ (пр. гр. $I4/mmm$) с упорядоченно расположенными катионами Eu и Sr в А-подрешетке.

Для всех полученных кобальтитов $Sr_{1-x}Eu_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ из рентгенографических данных были рассчитаны параметры элементарных ячеек. Отметим, что увеличение концентрации стронция и железа в $Sr_{1-x}Eu_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ приводит к практически линейному увеличению параметров и объема элементарных ячеек, что связано с размерными эффектами.

Кислородную нестехиометрию (δ) сложных оксидов $Sr_{1-x}Eu_xCo_{0.7}Fe_{0.3}O_{3-\delta}$ с $0.1 \leq x \leq 0.3$ изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) как функцию температуры в интервале $298-1373$ К на воздухе. Абсолютное содержание кислорода определяли методом полного восстановления образцов водородом ($10\% N_2 + 90\% H_2$) при 1423 К. Показано, что содержание кислорода в оксидах $Sr_{1-x}Eu_xCo_{0.7}Fe_{0.3}O_{3-\delta}$ увеличивается с увеличением концентрации европия. Гетеровалентное замещение Sr^{2+} на Eu^{3+} приводит к образованию положительно заряженных дефектов Eu_{Sr}^{\bullet} , что препятствует образованию дополнительного количества вакансий кислорода $V_O^{\bullet\bullet}$.

АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИКИ ОБРАЗОВАНИЯ СЛОИСТЫХ ТЕТРАХЛОРКУПРАТОВ ОРГАНИЧЕСКОГО АММОНИЯ

Мазурин М.О., Созыкин Н.С., Цветков Д.С.

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

Органо-неорганические тетрахлоркупраты состава A_2CuCl_4 (где A — катион органического аммония) — обширный класс материалов, обладающих уникальными физическими свойствами (оптическими, магнитными, сорбционными, каталитическими и т. д.). Среди его представителей можно выделить достаточно большое количество соединений со слоистой перовскитоподобной структурой по типу фаз Раддлсдена-Поппера и Диона-Якобсона. В силу достаточной гибкости этой структуры, в рамках класса слоистых тетрахлоркупратов возможно образование множества изотипичных соединений на основе большого количества самых разнообразных катионов органического аммония, содержащих различные функциональные группы.

На сегодняшний день синтезировано и описано внушительное количество тетрахлоркупратов подобной структуры, основанных как на простых катионах аммония алифатического ряда, так и на более сложных катионах, например, аминспиртов, аминокислот, серосодержащих соединений и т. д. Однако к настоящему моменту еще не сформировалось системное понимание влияния природы и структуры катионов органического аммония на структуру и некоторые физические — в особенности, термодинамические — характеристики соответствующих им тетрахлоркупратов. Установление таких взаимосвязей потенциально дает возможность предсказания термодинамических свойств сложных органо-неорганических галогенидов на основании каких-либо известных (либо рассчитываемых) характеристик молекулы амина (или соответствующего иона аммония). В свою очередь, возможность предсказания термодинамических характеристик потенциально открывает путь к возможности предсказания термических свойств сложных тетрахлоркупратов, например, температур разложения и возможных путей разложения.

В настоящем докладе будут представлены результаты экспериментального установления стандартных энтальпий образования, расчета энтальпий кристаллической решетки ряда слоистых перовскитоподобных тетрахлоркупратов A_2CuCl_4 (где A — $CH_3NH_3^+$, катион метиламмония; $HO-(CH_2)_2-NH_3^+$, катион этаноламмония; $HOOC-(CH_2)_2-NH_3^+$, катион 3-аминопропионовой кислоты; $HOOC-(CH_2)_3-NH_3^+$, катион 4-аминобутановой кислоты; $HOOC-(CH_2)_5-NH_3^+$, катион 6-аминогексановой кислоты). В рамках доклада будут обсуждены существующие возможности сопоставления термодинамических величин данных соединений, а также возможности их предсказания расчетными квантово-механическими, молекулярно-динамическими и комбинированными методами.

ПРЕДСКАЗАНИЕ ОБЛАСТЕЙ ЛЕГКОГО СТЕКЛОВАНИЯ В СИСТЕМЕ Y-Co-Al

Майорова А.В.⁽¹⁾, Коваленко Д.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

Для эффективного поиска новых составов аморфных сплавов и существенного уменьшения трудовых и материальных затрат при их получении необходимо разработать надежные теоретические методы предсказания стеклообразующей способности многокомпонентных металлических сплавов.

Предложена новая модель предсказания составов объемно-аморфных сплавов (BMGs) и пленок (Ribbons) в системе Y-Co-Al. Предложенные новые параметры модели $\Theta_{X-Y}(X)$, $\Theta_{X-Y}(Y)$ позволяют прогнозировать область локализации стеклообразующих составов.

$$\Theta_{X-Y}^{1,2,3}(X) = P_{HSS} \frac{\Delta R(xr(\text{small2})-xr(\text{big}))}{\Delta R(xr(\text{small1})-xr(\text{big}))_{y=\text{const}}}, \quad (1)$$

$$\Theta_{X-Y}^{1,2,3}(Y) = P_{HSS} \frac{\Delta R(xr(\text{small1})-xr(\text{big}))}{\Delta R(xr(\text{small2})-xr(\text{big}))_{x=\text{const}}}. \quad (2)$$

$$P_{HSS} = \Delta H_{\text{mix}} \Delta S_{\sigma} / k_B \Delta S_{\sigma} / R \quad (3)$$

где x и y атомные фракции компонентов А, В в системе А-В-С соответственно; ΔH_{mix} - энтальпии смешения; $\Delta S_{\sigma} / R$ - конфигурационная энтропия, нормированная на газовую постоянную и $\Delta S_{\sigma} / k_B$ - энтропии рассогласования, нормированной на постоянную Больцмана; x_{small1} , x_{small2} and x_{big} атомные фракции small1, small2 и big атомов, r_{small1} , r_{small2} и r_{big} атомные радиусы small1, small2 и big атомов соответственно.

Нами успешно спрогнозированы несколько областей стеклования путем нахождения минимума функций $\Theta_{X-Y}^{1,2,3}(X)$, $\Theta_{X-Y}^{1,2,3}(Y)$:

$$x^{(\text{BestGFA})} \cong \arg \min_x \Theta_{X-Y}^{1,2,3}(X), \quad (6)$$

$$y^{(\text{BestGFA})} \cong \arg \min_y \Theta_{X-Y}^{1,2,3}(Y), \quad (7)$$

где x и y атомные фракции компонентов А, В в системе А-В-С соответственно. $(1-x-y)$ - атомная фракция компонента С.

Область вблизи точки пересечения локального минимума $x_X^{(\text{BestFGA})}$ и $x_Y^{(\text{BestFGA})}$ соответствует составам с наилучшие стеклообразующей способностью. Таким образом, с помощью разработанных параметров успешно определены составы Y-Co-Al системы с наилучшей стеклообразующей способностью: 1. состав BMG- $Y_{49}Co_{28}Al_{23}$; 2. состав Ribbon- $Y_{38}Co_{51}Al_{11}$.

Результаты данной работы открывают перспективы для разработки надежных теоретических методов прогноза новых металлических стекол.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 23-23-00100).

СИНТЕЗ КОМПОЗИТА Ag/AgAlO₂ ИОНООБМЕННЫМ МЕТОДОМ*Макогон А.Г., Плисс К.Ю., Белая Е.А.*Челябинский государственный университет
454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д.129

Поиск новых катализаторов для фотокаталитического разложения органических компонентов, входящих в состав природных вод, является важной экологической проблемой. В данной работе в качестве фотокатализаторов исследованы гетероструктуры состава Ag/AgAlO₂. Алюминат серебра может существовать как со структурой делафоссита, так и с орторомбической структурой. Известно, что орторомбическая кристаллическая структура более благоприятна для переноса электронно-дырочных пар, которые могут усиливать квантовую эффективность и скорость реакции.

Увеличение фотокаталитической активности было спрогнозировано на основании эффекта поверхностного плазмонного резонанса в наночастицах благородных металлов.

Образцы фотокатализатора получали методом ионного обмена в расплаве. Во-первых, твердофазным методом получили NaAlO₂ (850 °С). Далее, композиты состава Ag/AgAlO₂ получали ионообменным методом между NaAlO₂ и AgNO₃ с добавлением KNO₃ в качестве флюса. Синтез проводили при температуре 250 °С в течение 5 ч. Полученный образец промывали несколько раз дистиллированной водой и сушили на воздухе при 80 °С в течение 2 ч.

Структуру полученных материалов оценивали методом порошковой рентгеновской дифракции (рисунок 1). Фотокаталитическую активность полученных образцов изучали по стандартной методике окисления метиленового голубого (рисунок 2).

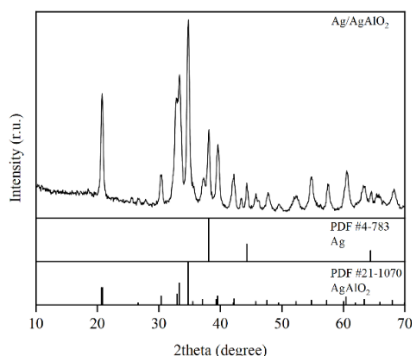


Рисунок 1. Рентгенограмма образца Ag/AgAlO₂

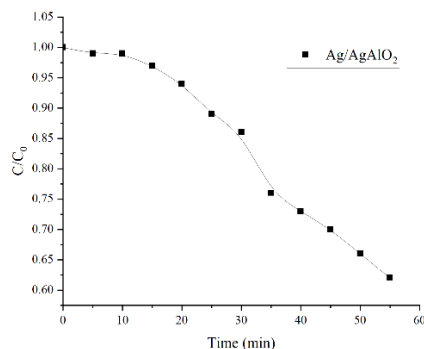


Рисунок 2. Фотокаталитическая активность Ag/AgAlO₂

ВЛИЯНИЕ ДОПАНТОВ НА ДОЗИМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ MgB_4O_7

Малыгин И.Д.⁽¹⁾, Акулов Д.А.⁽²⁾, Калинин М.О.⁽²⁾,
Абашев Р.М.⁽³⁾, Сюрдо А.И.⁽³⁾, Келлерман Д.Г.⁽²⁾

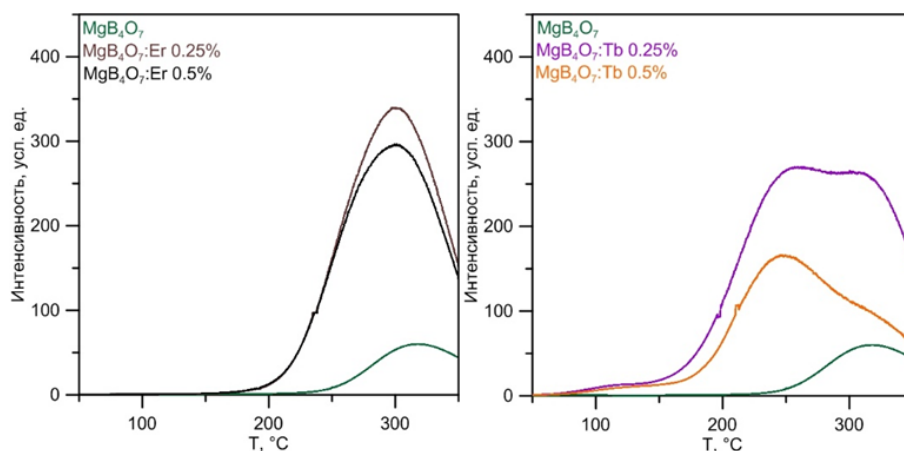
⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт химии твердого тела УрО РАН
620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

⁽³⁾ Институт физики металлов УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 18

Бораты являются перспективными тканезквивалентными оптическими матрицами для создания детекторов ионизирующего излучения. MgB_4O_7 обладает высокой чувствительностью, химической и термической стабильностью, а также прозрачен в широком диапазоне длин волн, что позволяет активно использовать его в индивидуальной, клинической и радиобиологической дозиметрии слабого ионизирующего излучения.

Одним из методов усиления термолюминесцентных свойств матрицы является использование допантов, которые могут занимать различные позиции в кристаллической структуре матрицы. Нами рассмотрено влияние редкоземельных элементов (РЗЭ) на дозиметрические характеристики бората магния. В данной работе, его допировали эрбием и тербием. Образцы получены твердофазным методом синтеза. Установлено, что образуются твердые растворы, при этом РЗЭ занимает позиции магния с образованием магниевых вакансий. В работе показано, что при введении РЗЭ термолюминесценция многократно усиливается (см. рисунок), а наилучшими характеристиками обладает образец бората магния с содержанием Er 0.5%.



Кривые термолюминесценции для образцов состава $MgB_4O_7:Er, Tb$ (0%, 0.25%, 0.5%)

СОРБЦИЯ КАТИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ПРОМЫШЛЕННОГО ТИПА ТИТАНСОДЕРЖАЩИМ СОРБЕНТОМ

Мамедова С.Р.

Институт катализа и неорганической химии им. ак. М.Нагиева
AZ-1143, Азербайджан, г. Баку, пр.Г.Джавида-113

Сорбционные процессы широко используются при решении многих технологических и экологических задач, в частности, для извлечения катионов тяжелых металлов из стоков металлургических производств, при очистке нефтепластовых вод от токсичных веществ и т.д., способствуя снижению производственных потерь ценных компонентов и экологической очистке от ядовитых и вредных элементов, загрязняющих окружающую среду.

Улучшение сорбционных свойств сорбентов, путем внедрения в их основы других катионов металлов с низкими значениями ПР~1. 10–51 -10–54 способствует возрастанию механической прочности, а наблюдаемое при этом искажение структуры влечет за собой появление новых активных центров, с повышением емкости сорбента [1].

Спектральный анализ процентного состава, а также основных параметров синтезированного титанмарганецсодержащего сорбента приведены в таблице.

**Спектральный анализ процентного состава
титанмарганец-содержащего сорбента**

Сорбент, TiO ₂ -MnO ₂ H ₂ O, состав (%)	ρ_{N_2} , м ² /г	$\Gamma_{эфф}$, нМ	$V_{уд.}$, см ³ /г	ρ , г/см ²	P_m , мПа
TiO ₂ \cong 60	240	1,8	0,295	0,98	32 \pm 6
MnO ₂ \cong 25					
H ₂ O \cong 15					

ρ_{N_2} – удельная поверхность (м²/г); $\Gamma_{эфф}$ – эффективный радиус пор (нм); $V_{уд.}$ – удельный объем пор (см³/г); ρ – плотность (г/см²); P_m – механическая прочность гранул сорбента (мПа).

Процесс сорбции проводили в статических условиях (в зависимости от времени перемешивания до достижения равновесного состояния системы-8 часов, при температурах 20, 35, 50, 650 °С, в интервале рН 6–8, в термостатируемой стеклянной приборке, содержащей 0,1 г сорбента с зернением 0.8–1.0·10–2 см и 100 мл раствора кобальта с концентрацией 9.45·10⁻⁵ моль /л. Через определенные промежутки времени отбирали пробы раствора и определяли на содержание кобальта спектрофотометрическим (на приборе СФ-26) с помощью реагента Нитрозо-Р-соль и атомно-адсорбционными методами на приборе Перкин-Элмер-180. Величину рН исходных и равновесных растворов определяли на рН –метре ЭВ-074.

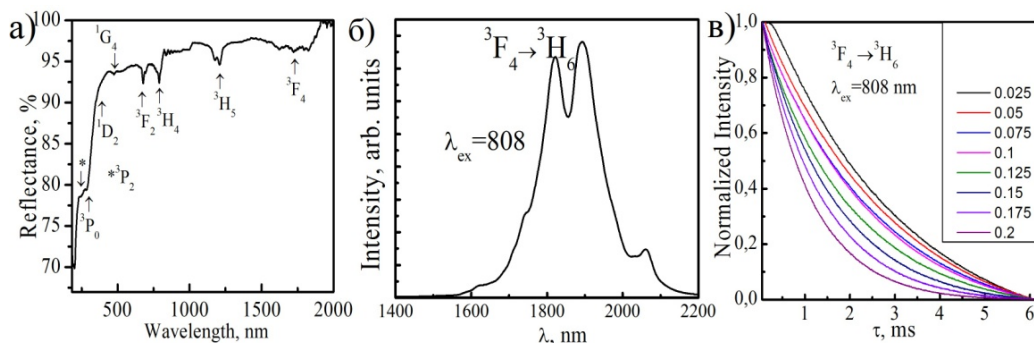
НОВЫЕ ИНФРАКРАСНЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$

Меленцова А.А., Литина О.А., Чуфаров А.Ю., Гютюнник А.П., Зубков В.Г.

Институт химии твердого тела УрО РАН

620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

В ходе работы были изучены соединения $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.0-0.2$). Образцы имели орторомбическую структуру с пространственной группой $Pnma$ ($Z = 4$). Получены спектры диффузного отражения в диапазоне $\lambda = 200-2000$ нм (рисунок, а). С использованием функции Кубелки-Мунка проведен расчет ширины запрещенной зоны германатов ($E_g \sim 5.7$ эВ). Люминесцентные свойства образцов в ИК диапазоне изучены при возбуждении излучением с $\lambda_{\text{ex}} = 808$ нм (рисунок, б). Широкие полосы в области 1300 – 1500 нм и 1600 – 2200 нм обусловлены ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$, ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ переходами в Tm^{3+} . Наибольшей интенсивностью эмиссии обладал образец с $x = 0.15$. Изучены кривые затухания люминесценции (рисунок, в). На основе полученных данных, рассчитано время жизни (τ) возбужденных состояний ${}^3\text{H}_4$ и ${}^3\text{F}_4$, для оптимального образца $\tau = 0.014$ и 1.56 мс, соответственно. Изучены температурные зависимости интегральной интенсивности и величины $\text{FIR} = I_{1825 \text{ нм}}/I_{1900 \text{ нм}}$. Максимальные значения абсолютной и относительной чувствительностей достигались при комнатной температуре и составили $S_a = 0.14 \% \times \text{K}^{-1}$, $S_r = 0.17 \% \times \text{K}^{-1}$. Полученные значения S_a , S_r и определенная величина энергетического зазора между штарковскими компонентами (215 см^{-1}) указывают на перспективность использования полученных соединений в качестве оптических компонент для низкотемпературных бесконтактных термометров.



а) Спектр диффузного отражения $\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$,

б) Спектр люминесценции $\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.15}\text{GeO}_4$,

в) Кривые затухания люминесценции $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.025-0.2$)

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

СИНТЕЗ И ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТОВ НАТРИЯ-ВИСМУТА

Музурантова А.Е.⁽¹⁾, Буянова Е.С.⁽¹⁾, Крылов А.А.^(1,2)

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ Институт металлургии УрО РАН

620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101

Оксиды типа перовскита благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам являются перспективными материалами для применения в конденсаторах, полупроводниковых устройствах, твердооксидных топливных элементах, пьезоэлектрических датчиках и других технических устройствах.

Сложный оксид $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT) долгое время исследовали как альтернативу свинец-содержащим пьезоэлектрикам; как материал для высокотемпературных керамических конденсаторов до того, как обнаружили в них возможность кислородно-ионного транспорта. Особый интерес представляют допированные составы на основе NBT, так как замещение в подрешетках А и В приводит к улучшению проводящих характеристик.

Целью данной работы является получение и изучение структуры высокоэнтропийных оксидов на основе $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_{3\pm\delta}$, с замещением в катионной и анионной подрешетке.

При выборе допантов были рассчитаны фактор толерантности (t) и валентно-разностный фактор ($\delta(V_B)$) (см. таблицу).

Фактор толерантности и валентно-разностный фактор сложных оксидов на основе NBT

Состав высокоэнтропийного оксида	Параметр	
	t	$\delta(V_B)$
$\text{Na}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{K}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{TiO}_{2.9}$	0.8655	0.3629
$\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$	0.8970	0.3317
$\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{TiO}_{2.266}$	0.8706	0.4171

Структура типа ABO_3 формируется если параметр $t \leq 1$. Упорядоченная структура будет образовываться при $\delta(V_B) \geq 0.35$, иначе материал склонен к образованию случайной структуры.

Образцы синтезировали твердофазным методом в интервале температур 700–1000 °С. Контроль фазового состава осуществлен методом рентгенофазового анализа. По результатам РФА установлено, что для образцов с замещением в А-подрешетке: $\text{Na}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{K}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{TiO}_{2.9}$, $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ температура 1000 °С не является конечной температурой синтеза, поэтому необходимо повышение температуры до 1100 °С. Образец с замещением в В-подрешетке $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{TiO}_{2.266}$ при 1000 °С расплавился, кроме того в нем было обнаружено большое содержание фазы исходного оксида Bi_2O_3 .

**ОСОБЕННОСТИ ИНТЕРПРЕТАЦИИ СПЕКТРОВ КРС $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ***Никифоров А.А.⁽¹⁾, Крылов А.С.⁽²⁾, Пелегов Д.В.⁽¹⁾*⁽¹⁾ Уральский Федеральный Университет

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

⁽²⁾ Институт физики СО РАН

660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, д. 50

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) – эффективный метод химического анализа, изучения состава и строения веществ за счет идентификации колебательных состояний (фононов) молекул. В результате измерений регистрируется спектр, состоящий из набора пиков, специфичного для данной структуры. Количество КР-активных мод можно определить с помощью симметричного анализа, но при этом иногда расчетное количество не совпадает с экспериментальными данными и это может сильно затруднить количественный анализ экспериментальных спектров КР.

В данной работе мы исследовали титанат лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO), популярный анодный материал литий-ионных аккумуляторов. LTO имеет структуру шпинели, для которой существует всего шесть КР-активных колебательных мод. Однако на практике, экспериментальные спектры КР для LTO затруднительно точно описать всего шестью пиками. Возможно, такая разница обусловлена тем, что LTO имеет структуру дефектной шпинели $\text{Li}[\text{Li}_{1/6}\text{Ti}_{5/6}]_2\text{O}_4$, где часть лития находится на позиции титана. Такая дефектность может приводить к снятию вырождения и увеличению КР-активных колебательных мод.

Для того, чтобы попробовать определить, а каким именно числом пиков надо аппроксимировать спектр КР для LTO, мы провели серию температурных измерений порошков и отдельных частиц. Анализ температурных зависимостей позволил нам сделать вывод, что шести пиков недостаточно для аккуратной деконволюции спектров и необходимо использовать от семи до одиннадцати пиков, каждый из которых должен соответствовать своей колебательной моде.

Также нами были проведена серия измерений для разной мощности возбуждающего лазерного излучения, сопоставление которых с температурными измерениями позволило нам расширить наши рекомендации по измерению и анализу спектров КР для титаната лития.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (No 22-22-00350, <https://rscf.ru/project/22-22-00350>).

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И РАСЧЕТ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ СЕРЕБРЯНЫХ ФОРМ ПОЛИСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ

Новикова А.О., Силова А.Е., Ярошенко Ф.А.

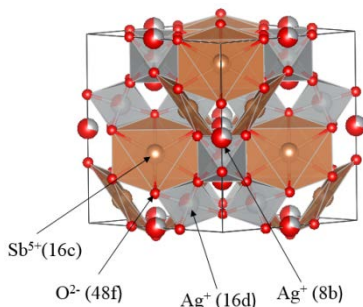
Челябинский государственный университет
454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129

При изучении топливных элементов, которые являются перспективными источниками энергии, главным образом рассматривают протон-проводящую мембрану и способы улучшения свойств последней. Из широкого класса гетерополи-кислот применяют полисурьмяную кислоту (ПСК), обладающая высокой селективностью, термической устойчивостью. При замещении протонных группировок на ионы металлов в ПСК происходит изменение структурных параметров кристаллической решетки, приводящее к изменению протонной проводимости. На показатели ионообменных свойств может влиять не только природа катиона, замещающего протоны в структуре ПСК, но и способ получения.

Целью данной работы является синтез и исследование структуры серебряных форм ПСК.

Синтез проводили методом механохимического синтеза: навески ПСК и нитрата серебра помещали в фарфоровую ступку, перетирали в течение 40 минут. Сушили образцы при температуре 110 °С в течение 1 часа. Процесс сопровождался выделением бурого газа. Получили мелкодисперсный порошок, имеющий окраску от белого до ярко желтого, которая зависит от увеличения степени замещения.

По данным рентгеновских исследований методом Ритвельда построили модель элементарной ячейки структуры пирохлора (см. рисунок).



Полиэдрическое представление элементарной ячейки структуры пирохлора (Ag-форм)

ВЛИЯНИЕ ХАЛЬКОГЕНА НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ ХРОМОМ СЛОИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ $\text{Cr}_{0.33}\text{NbCh}_2$ ($Ch = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)*Носова Н.М., Широкалова Е.М., Селезнева Н.В., Баранов Н.В.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Благодаря своим свойствам дихалькогениды переходных металлов (ДПМ) являются крайне привлекательными материалами как для фундаментальных исследований физических явлений, так и для прикладной физики. ДПМ являются слоистыми соединениями и характеризуются слабым взаимодействием между слоями и, преимущественно, ковалентными связями внутри слоя. Эта особенность позволяет проводить интеркаляцию частиц разной природы в межслоевое пространство.

В настоящей работе представлены результаты исследований кристаллической структуры и магнитных свойств дихалькогенидов ниобия $\text{Cr}_{0.33}\text{NbCh}_2$ ($Ch = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), интеркалированных атомами хрома с концентрацией 33%.

Синтез всех соединений осуществлялся методом твердофазного ампульного синтеза при подобранных температурах от 700 до 1000 °С, в зависимости от типа халькогена.

Для изучения кристаллической структуры полученных образцов, проводилась рентгенографическая аттестация на дифрактометре Bruker D8 Advance. После аттестации и уточнения кристаллографических параметров были проведены магнитные измерения с помощью СКВИД магнитометра MPMS в интервале температур от 2 до 300 К.

Рентгеновская аттестация полученных соединений показала, что все три образца ($\text{Cr}_{0.33}\text{NbS}_2$, $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$, $\text{Cr}_{0.33}\text{NbTe}_2$) являются однофазными и могут быть использованы для дальнейшего изучения физических свойств. Сравнительный анализ дифракционных картин продемонстрировал, что замена халькогена в соединениях приводит к изменению пространственной группы с $P6_322$ (для $\text{Cr}_{0.33}\text{NbS}_2$, $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$) до $P2/m$ (в случае $\text{Cr}_{0.33}\text{NbTe}_2$), а также к увеличению параметров кристаллической решетки из-за различия ионных радиусов.

Из анализа температурных и полевых зависимостей намагниченности было обнаружено различие в магнитном состоянии этих трех соединений. Расчет эффективного магнитного момента (μ_{eff}) из данных по парамагнитной восприимчивости показал, что в соединениях $\text{Cr}_{0.33}\text{NbS}_2$ и $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ величина μ_{eff} составляет $\sim 3.9 \mu_B$ и $\sim 3.7 \mu_B$, соответственно. Такие значения являются близкими к значению для свободного иона Cr^{3+} . В случае $\text{Cr}_{0.33}\text{NbTe}_2$ получено заниженное значение $\mu_{eff} = 3.1 \mu_B$, что, вероятно, обусловлено увеличением степени гибридизации $3d$ электронных состояний хрома с $5p$ состояниями теллура из-за увеличения степени ковалентности связей $\text{Cr} - \text{Ch}$ при переходе от серы к теллуру.

Работа подготовлена при финансовой поддержке ППК 3.1.1.1.2-20.

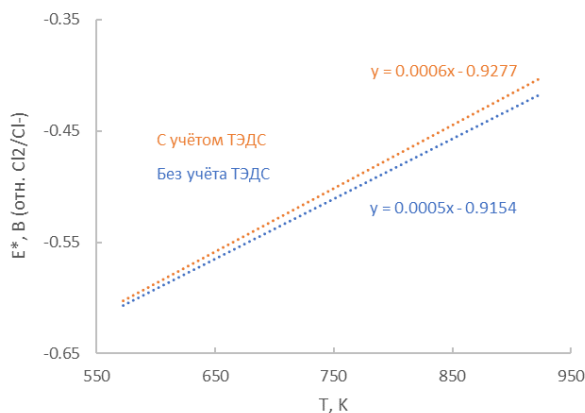
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЭДС ПАРЫ Pd-AG НА ИЗМЕРЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ УСЛОВНОГО СТАНДАРТНОГО ПОТЕНЦИАЛА ПАЛЛАДИЯ

Осипенко А.А.

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

Термоэлектродвижущая сила (ТЭДС) – это напряжение, возникающее при разности температур между внутренними и внешними концами токоподводов из разных материалов к электродам высокотемпературных ячеек. ТЭДС вносит погрешность в измеряемую на опыте величину ЭДС ячейки, поэтому ее необходимо учитывать. Значения ТЭДС в зависимости от знака перед модулем прибавляются или вычитаются из значений потенциала, фиксируемых потенциостатом при измерении ЭДС ячейки.

Измерения условного стандартного потенциала палладия в расплавленной эвтектике LiCl-KCl-CsCl проводились на проволоке из палладия относительно серебряного электрода сравнения, при этом создается ТЭДС пары Pd-Ag, которую необходимо померять. Для этого в ячейку диаметром 10 мм поместили термопару и «термопару» Pd-Ag. Эту ячейку поместили в другую ячейку и в печь, «утеплив» ватой. Фиксирование потенциалов проводились с помощью метода хронопотенциометрии с использованием потенциостата/гальваностата Autolab 302 с программным обеспечением NOVA 2.1.5. Так как полученные величины ТЭДС отрицательные, то модуль необходимо прибавлять к значениям потенциалов, полученных на палладиевом электроде. На рисунке представлена температурная зависимость условного стандартного потенциала палладия в LiCl-KCl-CsCl в диапазоне температур 573–923 К. Влияние ТЭДС пары Pd-Ag возрастает с ростом температуры, что имеет существенное значение при высокотемпературных электрохимических исследованиях в расплавленных солях.



Зависимость условного стандартного потенциала палладия от температуры

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ В РЯДУ СОЕДИНЕНИЙ SrLnCuSe₃

*Останчук Е.А., Григорьев М.В., Кислицина А.А.,
Алексеева Н.А., Коровина Е.Е., Русейкина А.В.*

Тюменский государственный университет
625003, г. Тюмень, ул. Володарского, д. 6

В серии SrLnCuSe₃ соединения кристаллизуются в двух пространственных группах *Pnma* (Ln = La–Nd, Sm, Gd–Dy, Y) и *Cmcm* (Ln = Ho–Lu, Sc) и в трех структурных типах: структурный тип Ba₂MnS₃ (Ln = La, Ce), структурный тип Eu₂CuS₃ (Ln = Pr, Nd, Sm, Gd–Dy, Y), структурный тип KZrCuS₃ (Ln = Ho–Lu, Sc).

Спектры диффузного отражения соединений SrLnCuSe₃ (Ln = Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Er, Tm, Yb, Lu) регистрировали на спектрофотометре UV-2600, оснащенный приставкой ISR-2600Plus с фотоумножителем типа R-928 и InGaAs-детектором. Экспериментальные значения прямой запрещенной зоны для соединений SrLnCuSe₃ были получены из модифицированной функции Кубелки-Мунка и представлены в таблице. Экспериментальные значения ширины запрещенной зоны соединений SrLnCuSe₃ выше, чем у EuLnCuSe₃ [1] (см. таблицу). Меньшие значения у EuLnCuSe₃ обусловлены наличием перехода 4f-5d в ионе Eu²⁺. Самая узкая ширина запрещенной зоны 1.45 эВ характерна для соединения SrYbCuSe₃, что соответствует рекомендуемому оптимальному значению для фотогальванических материалов, близкие значения наблюдались и у EuYbCuSe₃ (1.38 эВ), см. таблицу. Ранее в работе [2] методом DFT с использованием функционала PBE была рассчитана ширина запрещенной зоны соединений SrLnCuSe₃, значения лежат в интервале 1.19–1.26 эВ. Расчетные значения оказались ниже чем экспериментальные, что согласуется с данными о том, что расчет с негибридным функционалом PBE занижает величину щели [1].

Расчетные и экспериментальные значения ширины запрещенной зоны соединений SrLnCuSe₃ и EuLnCuSe₃

BG, eV	Nd	Sm	Gd	Tb	Dy	Ho	Y	Er	Tm	Yb	Lu
BG _{расч.} (SrLnCuSe ₃) [2]	1.26	1.19	1.19	1.19	1.19	1.19	1.22	1.19	1.19	-	1.20
BG _{эсп.} (SrLnCuSe ₃)	1.90	2.01	2.13	2.17	2.20	2.21	2.28	2.15	2.03	1.45	2.15
BG _{эсп.} (EuLnCuSe ₃) [1]	-	1.95	2.01	1.97	1.87	2.05	1.19	-	2.06	1.38	2.09

1. Grigoriev M.V., Solovyov L.A., Ruseikina A.V. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23. P. 1503.

2. Pal K., Xia Y., Shen J., He J. et al. Comput. Mater. 2021. V. 7. P. 82.

Измерения проводили на оборудовании ЦКП ТюмГУ «Рациональное природопользование и физико-химические исследования».

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА,
ШИРИНА ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ СОЕДИНЕНИЯ SrNdCuSe₃**

Останчук Е.А., Григорьев М.В., Коровина Е.Е., Русейкина А.В.

Тюменский государственный университет
625003, г. Тюмень, ул. Володарского, д. 6

Соединение SrNdCuSe₃ кристаллизуется в орторомбической сингонии пространственная группа *Pnma*, структурный тип Eu₂CuS₃ с параметрами элементарной ячейки $a = 10.8987(2)$ Å, $b = 4.1493(1)$ Å, $c = 13.4717(3)$ Å. Кристаллическую структуру по данным порошковой рентгеновской дифракции уточняли методом Ритвельда с помощью TOPAS 4.2 с факторами достоверности $R_{wp} = 5.60$; $R_p = 4.27$; $R_B = 1.38$; $\chi^2 = 0.48$. Кроме основной фазы SrNdCuSe₃ образец содержал 3.8 % SrSe. Координаты атомов и тепловые параметры приведены в таблице 1, длины связей в таблице 2.

Таблица 1. Координаты атомов и изотропные тепловые параметры SrNdCuSe₃

Атом	x/a	y/b	z/c	B_{iso} (Å ²)
Sr	0.77974(23)	0.25	0.50004(21)	1.207(86)
Nd	0.48420(16)	0.75	0.74339	1.368(80)
Cu	0.73416(40)	0.25	0.77919(27)	1.20(12)
Se1	0.90498(27)	0.25	0.90113(24)	0.702(93)
Se2	0.55143(25)	0.25	0.88274(23)	0.621(94)
Se3	0.73904(28)	0.75	0.67151(21)	0.655(88)

Таблица 2. Длины связей длины связей в кристаллической структуре SrNdCuSe₃

Sr—Se	d (Å)	Nd—Se	d (Å)	Cu—Se	d (Å)
Sr—Se ³ⁱ	3.136(3)	Nd—Se ^{3v}	2.908(3)	Cu—Se ²	2.432(5)
Sr—Se ³	3.136(3)	Nd—Se ²	2.892(2)	Cu—Se ¹	2.483(5)
Sr—Se ²ⁱⁱ	3.183(3)	Nd—Se ^{2vi}	2.916(2)	Cu—Se ³	2.532(3)
Sr—Se ²ⁱⁱⁱ	3.183(3)	Nd—Se ³	2.941(3)	Cu—Se ³ⁱ	2.532(3)
Sr—Se ¹ⁱⁱ	3.192(3)	Nd—Se ^{1v}	2.973(2)		
Sr—Se ¹ⁱⁱⁱ	3.192(3)	Nd—Se ^{1vii}	2.973(2)		
Sr—Se ^{2iv}	3.356(4)				

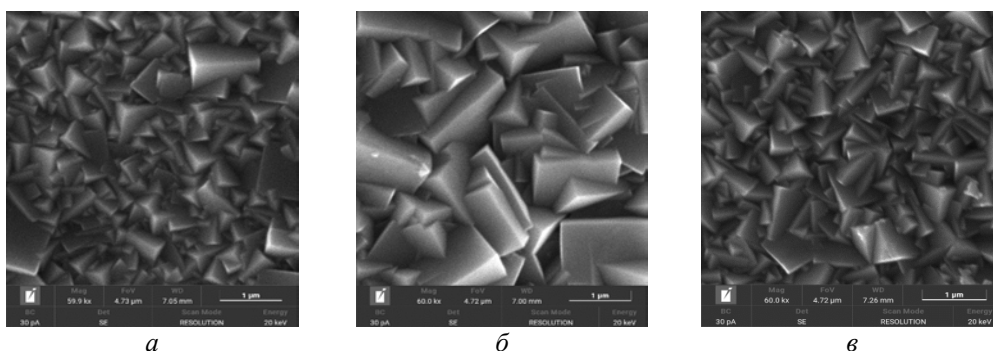
Симметрические операции: (i) $x, y-1, z$; (ii) $-x+3/2, -y+1, z-1/2$; (iii) $-x+3/2, -y, z-1/2$; (iv) $x+1/2, -y+1/2, -z+3/2$; (v) $x-1/2, -y+3/2, -z+3/2$; (vi) $x, y+1, z$; (vii) $x-1/2, -y+1/2, -z+3/2$

Спектры диффузного отражения регистрировали на спектрофотометре UV-2600, оснащенный приставкой ISR-2600Plus с фотоумножителем типа R-928 и InGaAs-детектором. Экспериментальное значение прямой запрещенной зоны для соединения SrNdCuSe₃ было получено из модифицированной функции Кубелки-Мунка и составило 1.90 эВ.

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СЛОЕВ PbS, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА РАЗЛИЧНЫХ ПОДЛОЖКАХ*Поздин А.В.⁽¹⁾, Окулова А.И.⁽¹⁾, Маскаева Л.Н.^(1,2)*⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19⁽²⁾ Уральский институт Государственной противопожарной службы МЧС России
620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 22

С развитием тонкопленочных технологий и уменьшением размеров устройств актуальной помимо функциональных характеристик PbS становится проблема их получения на различных подложках. Для обеспечения воспроизводимости полупроводниковых и фотоэлектрических свойств PbS важен контроль зарождения и последующих стадий роста, который во многом зависит от природы подложки. В связи с этим цель настоящей работы заключалась в исследовании влияния природы подложки на морфологию химически осажденных из цитратно-аммиачной реакционной смеси пленок PbS.

Тонкопленочные слои PbS получали химическим осаждением из водных растворов, содержащих $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, NH_4OH и $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$. В качестве подложек для осаждения в работе использовали ситалл марки СТ-50-1, плавленый кварц и кремний с ориентацией (111). Исследование морфологии поверхности пленок PbS изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Scanning Electron Microscope Tescan Vega 4 LMS.



Электронно-микроскопические изображения пленок PbS, химически осажденных при 353 К в течение 90 мин на подложках из ситалла (*а*), плавленого кварца (*б*) и кремния с ориентацией (111) (*в*)

Анализ электронно-микроскопических изображений пленок (см. рисунок) показывает, что природа подложки влияет на архитектуру и размеры кристаллитов, из которых сформирована пленка PbS. Можно высказать предположение, что выявленные особенности микроструктуры пленок PbS окажут непосредственное влияние на их функциональные и электрофизические свойства.

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $Sr_{1-x}Sm_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ ($x=0.1-0.3$; $y=0.1-0.5$)**

Постовалова А.Л., Волкова Н.Е.

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

Сложные оксиды на основе РЗЭ и 3d-переходных металлов широко используются в различных электрохимических устройствах, таких как кислородпроводящие мембраны, катализаторы дожигания выхлопных газов, электроды в высоко- и среднетемпературных топливных элементах. Для практического применения данных материалов, необходимо знать условия их получения, структуру и физико-химические свойства. Поэтому целью настоящей работы стало получение, изучение кристаллической структуры и физико-химических свойств сложных оксидов состава $Sr_{1-x}Sm_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ ($x=0.1-0.3$; $y=0.1-0.5$).

Синтез образцов осуществлялся по глицерин-нитратной технологии на воздухе. Отжиги проводили при 1100 °С с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта. Заключительный отжиг сопровождался медленным охлаждением до комнатной температуры со скоростью 100 °С в час. Фазовый состав полученных образцов устанавливался методом порошковой рентгеновской дифракции. Уточнение параметров элементарных ячеек проводили методом бесструктурного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2011».

По результатам РФА было установлено, что все полученные оксиды являются однофазными и кристаллизуются в кубической ячейке (пр. гр. *Pm3m*). Для всех образцов были уточнены параметры элементарной ячейки. Установлено, что увеличение содержания кобальта приводит к монотонному уменьшению параметра элементарной ячейки, что связано с разницей ионных радиусов железа и кобальта.

Для образцов $Sm_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{0.5}Co_{0.5}O_{3-\delta}$, $Sm_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{0.7}Co_{0.3}O_{3-\delta}$ и $Sm_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{0.9}Co_{0.1}O_{3-\delta}$ методом йодометрического титрования и высокотемпературной термогравиметрии получены значения содержания кислорода ($3-\delta$) в широком диапазоне температур на воздухе. Установлено, содержание кислорода увеличивается при увеличении содержания ионов железа в сложных оксидах.

Для образцов $Sm_{0.1}Sr_{0.9}Fe_{0.7}Co_{0.3}O_{3-\delta}$ и $Sm_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{0.9}Co_{0.1}O_{3-\delta}$ были получены дилатометрические кривые, на основании которых были вычислены КТР в низко- и высокотемпературных интервалах.

4-х контактным методом изучена общая электропроводность образца $Sm_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{0.9}Co_{0.1}O_{3-\delta}$ от температуры. Установлено, что зависимость имеет экстремальный характер и достигает своего максимального значения около 350 °С.

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СЛОЖНООКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
НА ОСНОВЕ МОЛИБДАТА КАЛЬЦИЯ СО СТРУКТУРОЙ ШЕЕЛИТА***Руденко К.В.⁽¹⁾, Михайловская З.А.^(1,2), Буянова Е.С.⁽¹⁾*⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ Институт геологии и геохимии УрО РАН

620016, г. Екатеринбург, ул. ак. Вонсовского, д. 15

В настоящее время существует необходимость в разработке новых диэлектрических материалов, рассмотрении их структуры и свойств. Сложные оксиды со структурой шеелита обладают разнообразными функциональными характеристиками, что представляет большой интерес для науки. Шеелитоподобные материалы используются в качестве люминофоров, материалов для лазеров и LED, фотокатализаторов, литий-ионных батарей, СВЧ-диэлектриков. Соединения со структурой шеелита можно получать различными методами, что позволяет изменять их технологические характеристики. Свойства данных соединений зависят в основном от природы или концентрации допанта, метода синтеза и позиции допанта в структуре. При изменении химического состава возможно искажение полиэдров MoO_4 в структуре шеелита, из-за чего изменяются физические и химические свойства вещества, и благодаря этому можно получить материалы с различными функциональными характеристиками.

В данном исследовании при помощи твердофазного метода синтеза получены твердые растворы состава $\text{Ca}_{1-3x}\text{Me}_{2x}\text{MoO}_4$ ($\text{Me} = \text{Gd}, \text{Pr}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Ce}, \text{Bi}$). Синтез проводили по стандартной керамической технологии, со ступенчатым повышением температуры в диапазоне 700–1000 К, выдерживая на каждой стадии 8 часов, и промежуточным перетиранием с добавлением этилового спирта как гомогенизатора.

Однородные порошки помещали в корундовые тигли и проводили термообработку при заданной температуре. После термообработки порошки перетирали с этиловым спиртом и вновь проводили новый этап термообработки до спекания образцов.

Полученные образцы были исследованы методом РФА для определения фазового состава синтезированных соединений. Все образцы в исследуемом интервале концентраций допанта являются однофазными.

Была проведена аттестация образцов с общей формулой $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$ с помощью рамановской спектроскопии на конфокальном рамановском спектрометре LabRAM HR800 Evolution, описаны рамановские спектры, проведено соотношение полос соответствующим структурным группировкам.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 20–73–10048. Рамановские спектры были получены в ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН.

МОРФОЛОГИЯ И СОСТАВ ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННОЙ В ПРИСУТСТВИИ $K_2Cr_2O_7$ И NH_4I ТВЕРДОЙ ФАЗЫ PbS

Бельцева А.В.⁽¹⁾, Сальникова У.Н.⁽¹⁾, Маскаева Л.Н.^(1,2)

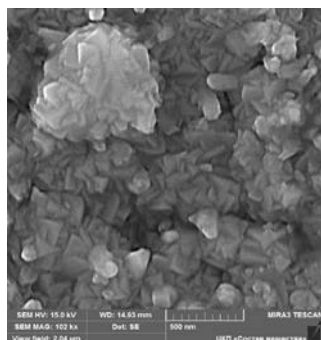
⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

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

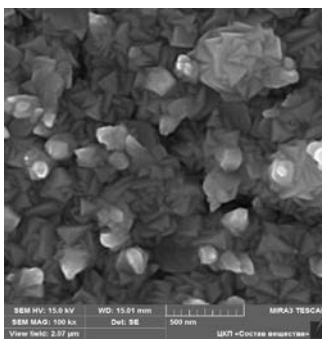
Пленки PbS, легированные смесью восстановителя NH_4I и окислителя $K_2Cr_2O_7$ при химическом осаждении, представляют интерес для практических и фундаментальных исследований.

С повышением концентрации от 0.012 до 0.02 М $K_2Cr_2O_7$ наблюдается снижение толщины синтезированных пленок от 510 до ~445 нм. Пленка PbS состоит из хорошо ограненных кристаллитов, введение NH_4I формирует достаточно однородную микроструктуру. Дополнительное введение 0.012–0.016 М $K_2Cr_2O_7$ в реактор привело к изменению морфологии от кристаллитов размером 0.1–0.2 мкм с включениями крупных агрегатов (0.5–0.75 мкм) до глобульных образований размером 0.3–0.5 мкм при 0.02 М $K_2Cr_2O_7$ в реакторе (см. рисунок).

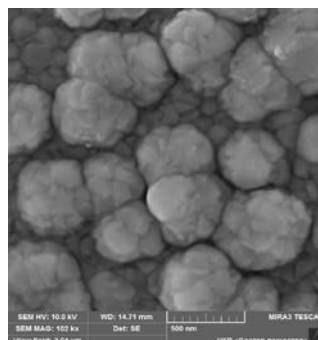
Проведенный энергодисперсионный элементный анализ показал, что в пленках PbS, легированных одновременно окислителем и восстановителем, содержится до 46.46–49.64 ат.% свинца и 51.20–49.16 ат.% серы. Содержания йода в пленках $PbS(K_2Cr_2O_7, NH_4I)$ уменьшается до 1.20–2.02 ат.% по сравнению с пленкой PbS(I), в состав которой входит 1.9–2.2 ат.% йода. EDX-анализ показал отсутствие кислорода, при содержании хрома не выше ~0.1 ат.%.



а



б



в

Микроизображения пленок PbS ($K_2Cr_2O_7$, NH_4I), полученных из реакционной смеси, содержащей 0.012 (а), 0.016 (б), 0.02 (в) моль/л $K_2Cr_2O_7$ и 0.15 моль/л NH_4I

В работе показано, что при легировании пленок сульфида свинца окислителем и восстановителем тип проводимости, определенный по знаку термоЭДС, меняется с n -типа для PbS на p -тип для слоев PbS ($K_2Cr_2O_7$, NH_4I).

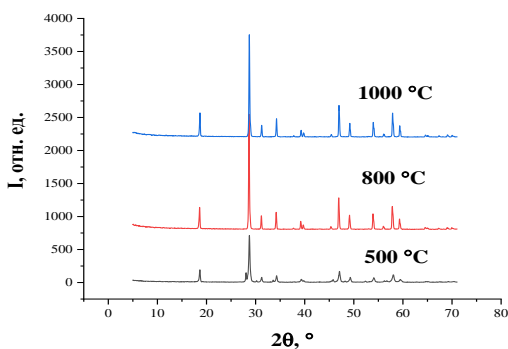
СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МОЛИБДАТОВ КАЛЬЦИЯ И СТРОНЦИЯ, ЗАМЕЩЕННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИСафина Д.Р.⁽¹⁾, Михайловская З.А.^(1,2)⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ Институт геологии и геохимии УрО РАН

620110, г. Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, д.15

Получение новых стабильных функциональных материалов, обладающих при этом заданными характеристиками, является одной из основных задач современного материаловедения. Настоящая работа посвящена попыткам получения новых материалов на основе ранее описанных методом химического соосаждения. Шеелитоподобные молибдаты кальция и стронция, замещенные редкоземельными элементами представляют большой интерес из-за их высокой структурной стабильности, относительной простоты синтеза и его воспроизводимости, а также перспективного разнообразия свойств. Полученные соединения, отвечающие общей формуле $(\text{Ca}/\text{Sr})_{1-3x}\text{Ln}_{2x}\text{MoO}_4$ ($\text{Ln}=\text{Ce}, \text{Er}, \text{Gd}, \text{Pr}, \text{Dy}$), будут обладать люминисцентной активностью, а также являться ионными проводниками. Синтез осуществляли методом химического соосаждения, в качестве прекурсоров использовали карбонаты кальция и стронция, а также нитраты редкоземельных элементов и парамолибдат аммония. Синтез осуществляли при $\text{pH}=6$. Осажденный полупродукт сушили, а затем отжигали на температурах 500–1000 °С, Фазовый состав контролируем с помощью рентгенофазового анализа (см. рисунок). Определены минимальные температуры отжига для получения гомогенных продуктов. Методом импедансной спектроскопии аттестованы электропроводящие свойства синтезированных образцов.

Рентгенограмма $\text{Ca}_{0.85}\text{Ce}_{0.1}\text{MoO}_4$

Работа выполнена в рамках РНФ 20-73-10048, в ИГГ УрО РАН, дооснащение и комплексное развитие ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН осуществляется при финансовой поддержке Минобрнауки РФ на 2021-2023 гг., соглашение № 075-15-2021-680.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ КОМПОЗИТА НИКЕЛЬ-ПАЛЛАДИЙ НА ВОССТАНОВЛЕННОМ ОКСИДЕ ГРАФЕНА

Свалова А.В., Димиев А.М.

Казанский федеральный университет
420008, г. Казань, ул. Кремлевская д. 29/1

Большое разнообразие углеродных материалов дает широкие возможности при изготовлении металлоуглеродных композитов на их основе, которые в дальнейшем могут быть использованы в качестве катализаторов, сенсоров, суперконденсаторов. Среди множества таких материалов значительное внимание уделяется оксиду графена. Наличие равномерно распределенных кислородных функциональных групп позволяет достаточно надежно закрепить активный металлический компонент на углеродной основе через образование координационных связей [1]. Однако дальнейшее применение полученного материала существенно зависит от состояния активного металлического центра на поверхности углеродной подложки.

В связи с этим целью данной работы стал синтез композита никель-палладий на восстановленном оксиде графена (Pd-Ni/rGO) и изучение его структуры и морфологии с помощью современных физических методов исследования.

Результаты сканирующей электронной микроскопии (SEM) демонстрируют наличие наночастиц, равномерно распределяющихся по углеродной подложке. Обнаруженные на HAADF-STEM изображениях наночастицы имеют размеры от 5 до 10 нм и могут располагаться как по-отдельности, так и в виде агломератов. Состав таких наночастиц был исследован с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX), результаты которой показали, что наночастицы преимущественно состоят из палладия, тогда как концентрация никеля постепенно увеличивается от центра к периферии наночастицы. Наряду с этим, никель находится за пределами наночастицы равномерно покрывая углеродную подложку. Дополнительные исследования структуры наночастиц с помощью метода электронной дифракции и построения FFT-изображений, позволили сделать вывод о том, что возможно постепенное замещение палладия на никель, во время которого происходит увеличение параметра элементарной ячейки и достижение его максимума на поверхности наночастицы, периферию которой образует чистый оксид никеля (II).

1. Amirov R.R., Shayimova J., Nasirova Z., Dimiev A.M. Chemistry of graphene oxide. Reactions with transition metal cations // Carbon. 2017. V. 116. P. 356–365.

Исследование выполнено за счёт гранта РФФ № 21-73-20024.

КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ КРАСИТЕЛЯ БРИЛЛИАНТОВОГО ЗЕЛЕННОГО НА ПОЛИСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЕ

Секерина А.Е., Коваленко Л.Ю., Бурмистров В.А.

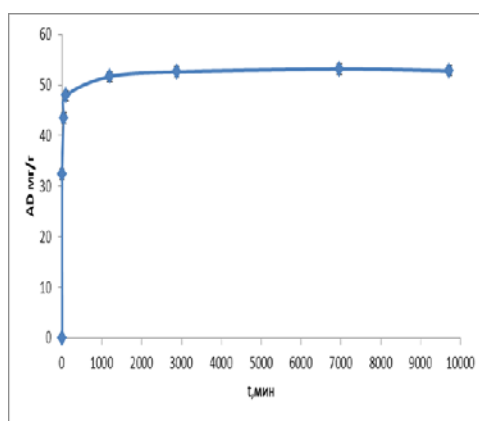
Челябинский государственный университет
454001, г Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129

Ионообменные и протонпроводящие свойства полисурьмяной кислоты (ПСК), кристаллизующейся в структурном типе пирохлора (пр.гр.симв. Fd3m), связывают с наличием ажурного высокосимметричного каркаса. При этом мало внимания исследователи уделяют изучению вклада поверхности.

В связи с этим целью работы было изучение кинетики адсорбции бриллиантового зеленого на ПСК.

Адсорбцию красителя изучали по известной методике: к навеске ПСК добавляли раствор красителя заданной концентрацией (25 мг/мл), через промежутки времени определяли концентрацию красителя. Образцы ПСК предварительно просеивали через сита, размер частиц ПСК составил 0,009 мм. Для контроля концентрации бриллиантового зеленого в растворе использовали Спектрофотометр ПЭ-5400УФ; градуировка была построена при максимуме поглощения – 600 нм; оптическую плотность исследуемых растворов определяли при этой же длине волны.

Согласно полученным данным (см. рисунок), концентрация красителя на поверхности увеличивается линейно при малых временах, $t < 100$ мин. Дальнейшее выдерживание ПСК в растворе красителя не приводит к значительному изменению величины адсорбции. Величина адсорбции бриллиантового зеленого на ПСК составила 50 ± 1 мг/г.



Адсорбция бриллиантового зеленого на ПСК от времени

В докладе будут описаны экспериментальные данные в приближении различных моделей адсорбции, предложен возможный механизм адсорбции бриллиантового зеленого на ПСК.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И МАГНИТНОЙ СТРУКТУР ЛИТИЙ-ИОННЫХ ОРТОФОСФАТОВ

Сёмкин М.А.^(1,2), Ромашко П.Е.^(1,2)

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

⁽²⁾ Институт физики металлов УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 18

Литий-ионные ортофосфаты $\text{Li}(M,M')\text{PO}_4$ (где M, M' – 3d-переходный металл, Ni, Co, Fe, Mn) кристаллизуются в орторомбическую структуру оливина (пространственная группа $Pnma$) типа CaMgSiO_4 , в которой катионы Li^+ и M, M'^{2+} занимают позиции $4a$ и $4c$, и находятся в окружении кислородных октаэдров LiO_6 и $(M, M')\text{O}_6$, соответственно, катионы P^{5+} занимают позицию $4c$ в окружении тетраэдров PO_4 . Принципиальный интерес к изучению физических свойств нелегированных и легированных соединений $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ обусловлен наличием большой величины линейного магнитоэлектрического эффекта, существованием несоизмеримой антиферромагнитной фазы, индуцированной поляризации и разнообразия магнитных структур.

Рассмотрены особенности кристаллической и магнитной структур серии соединений на основе $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$. Для состава $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$ показано, что ионы никеля образуют плоскости ab , чередующиеся с плоскостями ионов кобальта в направлении кристаллографической оси c . Основным методом одновременно изучения кристаллических и магнитных структур $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ выбрана порошковая нейтронография, которая позволяет одновременно получать всестороннюю информацию о структурном состоянии и магнитных свойствах объекта (что критически важно для магнитоэлектрических материалов) при одних и тех же внешних условиях (температуры, давления, внешнего магнитного поля и др.). Описание магнитных структур выполнено с применением симметричного анализа базисных функций неприводимых представлений в пакете программ *BasIreps FullProf Suite* и *Mody 3.0*.

Показано, что магнитные структуры соединений $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ описываются волновым вектором $\mathbf{k} = 0$ и базисными функциями двух неприводимых представлений τ_4 и $\tau_{6,2}$ с антиферромагнитным упорядочением ионов Ni/Co вдоль кристаллографических осей b и c . Замещение ионов никеля ионами кобальта в $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ сопровождается анизотропным линейным увеличением постоянных элементарной ячейки. При этом наблюдается конкуренция обменных взаимодействий магнитных моментов ионов Ni/Co, находящихся в высоко-спиновом состоянии, ориентированных в плоскости в кристаллографической плоскости bc , такая что, изменение концентрации x от 0 до 0.5 вызывает уменьшение температуры Нееля от 21.8 К до 14.5 К, а ее дальнейший рост от 0.5 до 1 сопровождается обратным увеличением температуры Нееля от 14.5 К до 21.8 К.

Результаты исследований выполнены в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема «ПОТОК», №122021000031-8).

АНАЛИЗ СИСТЕМЫ Nb-Al И СИНТЕЗ ОДНОГО ИЗ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ

Славнов Т.Д., Егорова Е.М., Блатова О.А.

Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

Интерметаллиды и металлические сплавы используются для изготовления деталей авиадвигателей, сверхпроводников и др. [1, 2]. Сплавы на основе Nb-Al являются альтернативой для замены сплавов из Ni-Al как более жаропрочные и тугоплавкие [3].

В данном сообщении рассматривается система Nb-Al, в которую, по результатам поиска в базе данных ICSD и сборника [4] входит три интерметаллида (Nb_3Al , Nb_2Al , Al_3Nb) и три сплава ($Nb_{0,79}Al_{0,21}$, $Nb_{0,84}Al_{0,16}$, $(AlNb_7)_{0,25}$).

Топологический анализ, проведенный с использованием программного комплекса ToposPro (<https://topospro.com/>) показал, что интерметаллиды, входящие в состав исследуемой системы, имеют уже известные топологические типы ($bet, fcu, bscu-x, 12, 12, 14, 14, 15T1$). Проведение нанокластерного анализа показало, что кластеры состоят из икосаэдров и кубооктаэдров.

Синтез соединения $NbAl_3$ проводили механохимическим сплавлением в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице Retsch PM 100. Продолжительность механосинтеза составила 40 часов в инертной атмосфере аргона, скорость вращения размольного стакана 500 об/мин. Через 20, 30 и 40 часов производился отбор аликвот для проведения рентгенофазового анализа.

Рентгенофазовый анализ составов проводили на дифрактометре ARL X'TRA. Съемка дифрактограмм осуществлялась на излучении $CuK\alpha$ с никелевым β -фильтром. Идентификацию фаз осуществляли по межплоскостным расстояниям d (нм) и относительным интенсивностям I (%) рефлексов с использованием картотеки ASTM (PDF-1, PDF-2) и программы PCPDFWIN.

Дифрактограмма образца Nb–75%ат.Аl после 20 часов механосинтеза показала отсутствие рефлексов, отвечающих фазам чистых металлов, и наличие неидентифицируемых рефлексов (исходя из картотеки ASTM, а также библиотек Inorganic materials Database). Дифрактограммы аликвот после 30 и 40 часов механосинтеза показали тенденцию к формированию аморфной фазы.

1. НИЦ «Курчатовский институт» Интерметаллидные литейные сплавы URL: https://viam.ru/intermetallic_alloys.

2. Васильева А.Л. и др. // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2017. № 4. С. 47–53.

3. Комлев Д.И. и др. // Физика и химия обработки материалов. 2016. № 1. С. 31–39.

4. Edward. H.K., Edward.L.L. Alloy Phase Diagrams // The Materials Information Company. V. 3. 1992. P. 309.

Работа выполнена в рамках гранта РНФ (проект № 22-23-00322).

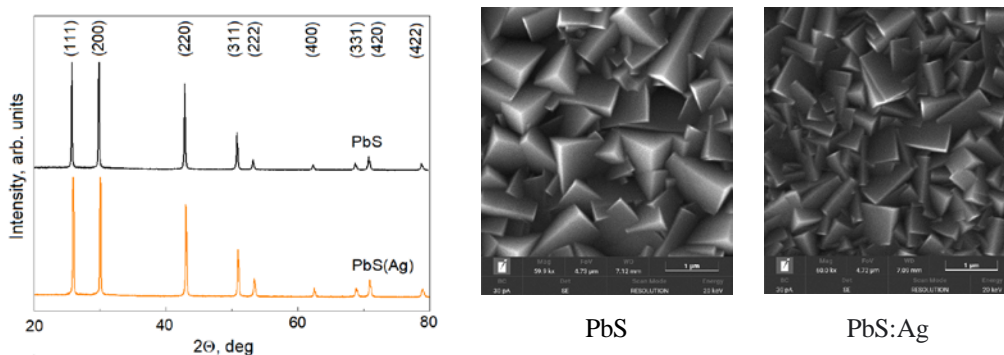
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПЛЕНОК PbS И PbS, ЛЕГИРОВАННЫХ СЕРЕБРОМ

Смольников М.И.⁽¹⁾, Поздин А.В.⁽²⁾, Маскаева Л.Н.^(1,2), Марков В.Ф.^(1,2)

- ⁽¹⁾ Уральский институт Государственной противопожарной службы МЧС России
620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 22
⁽²⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Сульфид свинца, легированный серебром, PbS:Ag, благодаря оптоэлектронным и фотонным свойствам используется во многих инновационных технологиях, таких как солнечные элементы, ИК-детекторы, фотопроводящие элементы и электрохимические запоминающие устройства. В настоящее время к этому соединению вызван особый интерес с расширением сферы потенциального применения в современных технологиях связи, таких как системы глобального позиционирования, программные радиосистемы и спутники мониторинга окружающей среды. Функциональные свойства соединений PbS:Ag зависят от метода получения, элементного состава, размера, формы зерен и кристаллической структуры. В настоящей работе приведены результаты исследования кристаллической структуры химически осажденных пленок PbS:Ag.

Набор интенсивных присутствующих на рентгенограммах дифракционных отражений, наблюдаемых на рисунке, характерен для кубической гранцентрированной решетки типа NaCl ($B1$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Все они имеют выраженную форму, близкую гауссовой или лоренцевой, и достаточно небольшую ширину рефлексов, то есть можно констатировать, что изучаемые слои PbS и PbS:Ag являются поликристаллическими.



Рентгенограммы и микроизображения пленок PbS и PbS:Ag

Уменьшение периода кристаллической решетки пленки PbS:Ag (0.59349 нм) по сравнению с PbS (0.59352 нм), несмотря на то, что ($r_{Pb^{2+}} < r_{Ag^{2+}}$), обусловлено появлением точечных дефектов, представляющих атомные вакансии в подрешетке S, сопровождающееся 2-кратным увеличением микронапряжений.

**СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$ ($x=0.5, 1.0$)
И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА
СИММЕТРИЧНЫХ ЯЧЕЕК $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}/\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$**

Соболь М.Е., Егорова М.В., Суханов К.С., Гилев А.Р., Киселев Е.А.

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

Синтез образцов сложных оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$ ($x=0.5, 1.0$) и $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC) проводили по цитратно-нитратной технологии. В качестве исходных веществ использовали Pr_6O_{11} (99,9 %), $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), CuO (ч.д.а), Sm_2O_3 (х.ч.) и $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.). Перед взятием навесок оксид празеодима Pr_6O_{11} и оксид меди CuO отжигали при 450 °С, а оксид самария Sm_2O_3 при 1100 °С в течение 12 часов на воздухе для удаления влаги и адсорбированных газов. Навески гигроскопичных веществ (Pr_6O_{11} и Sm_2O_3) брали непосредственно после прокаливания в закрытых бюксах и взвешивали при комнатной температуре. Навески других исходных веществ рассчитывали по массам Pr_6O_{11} и Sm_2O_3 . Взятые в необходимых стехиометрических количествах исходные вещества растворяли в разбавленной азотной кислоте (ос.ч.) с добавлением избытка моногидрата лимонной кислоты (х.ч.) Получившийся цитратно-нитратный раствор упаривали в чашке на электрической плитке и разлагали при температуре 300–450 °С.

Для удаления остатков органических веществ и углерода полученные порошки медленно нагревали со скоростью 50 °С/час и отжигали $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$ ($x=0.5, 1.0$) – при 900 °С, SDC – при 1000 °С в течение 24 часов, с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью 100 °С/час. Порошок SDC перетирали в агатовой ступке в среде этилового спирта, прессовали в таблетки и спекали на воздухе при 1500 °С в течение 12 часов.

Фазовый состав полученных образцов устанавливали методом рентгенофазового анализа (РФА). Результаты РФА показали, что сложные оксиды $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$ ($x=0.5, 1.0$) и спеченные таблетки SDC были получены однофазными, имели тетрагональную структуру типа K_2NiF_4 , пр. гр. $I4/mmm$, и кубическую структуру типа флюорита, пр. гр. $Fm\bar{3}m$, соответственно.

Для исследования импеданса симметричных ячеек $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}/\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ на каждую сторону таблетки SDC наносили спиртовые суспензии из сложных оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$ ($x=0.5, 1.0$) и затем припекали при 950 °С в течение 4 ч.

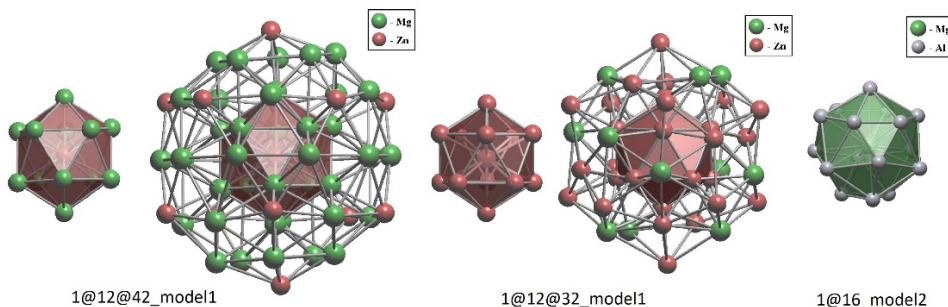
Спектры импеданса были получены двухконтактным методом с помощью потенциостата Р-40х с модулем FRA-25М в интервале частот от 300 кГц до 1 МГц с амплитудой сигнала 15–20 мВ в температурном диапазоне 500–800 °С. Результаты импедансной спектроскопии показали, что поляризационное сопротивление, R_p , для $\text{La}_1\text{Pr}_1\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$ при 800 °С составило 0.1 $\Omega \text{ см}^2$.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТАБИЛЬНЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ Mg-Al-Zn

Солодовникова М.А., Егорова Е.М., Блатова О.А.
Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

В работе проведен кристаллохимический анализ фаз в системе Mg-Al-Zn. В рамках кристаллохимического анализа из базы данных ICSD (2022_2), содержащей информацию о 212600 неорганических соединениях, с помощью программного пакета для анализа геометрических и топологических свойств периодических структур ToposPro было отобрано 15 интерметаллидов, образованных Mg, Al, Zn. Для найденных соединений были определены топологии сеток интерметаллида и проанализированы количество и химический состав представителей с аналогичной топологией связей. В результате анализа было выявлено 13 топологических типов. Среди которых определены фазы Лавеса с топологией mgz-x и α -Mn.

Для каждой структуры системы проведено нанокластерное моделирование, в процессе которого разбили структуры на набор нанокластеров, состоящих из нескольких атомных оболочек. Нанокластеры рассматриваются как устойчивые группировки, образующиеся в расплаве перед кристаллизацией. Среди смоделированных нанокластеров были определены известные полиэдры, отвечающие следующим моделям: 1@12@42 кластер Маккея, 1@12@32 кластер Бергмана и 1@16 многогранник Фриауфа (см. рисунок).



(слева) кластер Маккея, состава Zn@Mg₁₂@Mg₃₀Zn₁₂ в соединении [104901]; (посередине) кластер Бергмана, состава Zn@Zn₁₂@Mg₁₂Zn₂₀ структура [104898] (справа) многогранник Фриауфа, состава Mg@Al₁₆ структура [608396]

Проведена апробация механохимического синтеза интерметаллида Mg₁₇Al₁₂. Механосинтез проводили в планетарной шаровой мельнице Retsch PM100 в атмосфере аргона. РФА показал рефлексы незначительной интенсивности фазы интерметаллида Mg₁₇Al₁₂ и фазы алюминия и магния.

Работа выполнена в рамках гранта РНФ (проект № 22-23-00322).

**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ШЕЕЛИТОПОДОБНЫХ
СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $\text{Ca}_{(1-3x)}\text{La}_{2x}\text{MoO}_4$ И $\text{Sr}_{(1-3x)}\text{La}_{2x}\text{MoO}_4$** Судакова А.Ю.⁽¹⁾, Михайловская З.А.^(1,2)⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ Институт геологии и геохимии им. ак. А.Н. Заварицкого УрО РАН
620016, г. Екатеринбург, ул. ак. Вонсовского, д. 15

Получение сложных оксидов со структурой шеелита представляет большой интерес, благодаря тому, такие соединения показывают разнообразные функциональные характеристики. Например, они могут использоваться в качестве фотокатализаторов, СВЧ-диэлектриков, люминофоров, лазерных материалов, ионных проводников и т.д. Шеелитоподобные соединения описываются общей формулой ABO_4 и отличаются разнообразием химического состава, что обеспечивает такое разнообразие их свойств.

Работа посвящена изучению процессов синтеза, определению областей гомогенности и исследованию свойств твердых растворов на основе SrMoO_4 и CaMoO_4 при замещении позиции А атомами лантана. Замещение было реализовано по механизму катионных вакансий, с образованием серий сложных оксидов $\text{Ca}_{(1-3x)}\text{La}_{2x}\text{MoO}_4$ и $\text{Sr}_{(1-3x)}\text{La}_{2x}\text{MoO}_4$.

Для определения фазового состава синтезированных соединений использовали метод рентгенофазового анализа. Выявлено, что образование твердых растворов на основе CaMoO_4 и SrMoO_4 , кристаллизующихся в тетрагональной сингонии (пр. гр. I_4/a) возможно при $x \leq 0.175$ и $x \leq 0.15$ соответственно.

На спектрах диффузного отражения обнаружена полоса поглощения в ультрафиолетовом диапазоне. Выявлено снижение ширины запрещенной зоны с увеличением концентрации лантана. На спектрах фотолюминесценции получены широкие линии в области 400–800 нм с максимумом интенсивности около 520 нм. Для образца $\text{Ca}_{0.925}\text{La}_{0.05}\text{MoO}_4$ были определены цветовые координаты: $x=0.359$ $y=0.515$. Методом импедансной спектроскопии выявлено снижение вследствие уменьшения подвижности ионов кислорода из-за внедрения в структуру ионов лантана.

Зафиксированы структурные изменения образцов в следствии допирования. На рамановских спектрах обнаружено искажение MoO_4 полиэдров, вызванное увеличением числа катионных вакансий при росте концентрации допанта. Методом ДТА выявлены термические эффекты, соответствующие упорядочению подрешетки кислорода в результате разворота полиэдров.

Работы выполнены в рамках гранта РНФ 20-73-10048. Измерения осуществлялись в ЦКП Геоаналитик, дооснащение и комплексное развитие ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН осуществляется при финансовой поддержке Минобрнауки РФ на 2021-2023 гг., соглашение № 075-15-2021-680.

**ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ $\text{La}_{1.4}\text{A}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$ (A=Ca, Sr, Ba)
КАК КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТОТЭ***Суханов К.С., Гилев А.Р., Киселев Е.А., Черепанов В.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В настоящее время никелат лантана $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и его производные со структурой типа K_2NiF_4 могут найти потенциальное применение в качестве катодных материалов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) на основе кислород- и протонпроводящих электролитов. Целью данной работы являлось получение и аттестация сложных оксидов $\text{La}_{1.4}\text{A}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$ (A=Ca, Sr, Ba; LANF0604) как катодов ТОТЭ: исследование общей электропроводности (σ), сборка и исследование симметричных ячеек LANF0604 (A=Ca, Sr, Ba)/ $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC) методом импедансной спектроскопии в интервале температур 600–800 °С на воздухе.

Сложные оксиды были синтезированы по цитратно-нитратной технологии. Для измерения общей удельной электропроводности (σ) использовали четырехконтактный метод на постоянном токе. Спектры импеданса для симметричных ячеек LANF0604 (A=Ca, Sr, Ba)/ $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC) были измерены двухконтактным методом в интервале частот от 300 кГц до 1 МГц с амплитудой сигнала 20 мВ в интервале температур 600–800 °С на воздухе.

Результаты РФА показали, что исследуемые сложные оксиды были получены однофазными и имели тетрагональную структуру типа K_2NiF_4 . Общая электропроводность (σ) исследованных оксидов увеличивается при повышении температуры во всем исследуемом интервале температур и практически не зависит от размера катиона щелочноземельного металла ($\sigma \approx 30$ См/см при 1000 °С). Энергия активации электропроводности для исследованных оксидов варьировалась в диапазоне 16.5–16.9 кДж/моль. Анализ функций распределения времен релаксации при различных температурах указывает на то, что в полученных спектрах импеданса можно выделить не менее трех вкладов. Полученные в результате обработки спектров импеданса значения емкостей и энергий активаций указывают на то, что наблюдаемые вклады могут быть отнесены к следующим процессам: 1) перенос заряда через межфазную границу электрод/электролит (R_2); 2) перенос заряда через межфазную границу электрод/коллектор тока (R_3); 3) перенос заряда – ионная диффузия в электродном материале (R_4); 4) поверхностный кислородный обмен на границе электрод/газовая фаза (R_5). Основным вкладом в поляризационное сопротивление всех исследуемых ячеек во всем исследованном интервале температур является перенос заряда – ионной диффузией в электродном материале (R_3). Поляризационное сопротивление (R_p) электродов LCNF0604, LSNF0604 и LBNF0604 в контакте с SDC при 800 °С составило 1.85, 2.61 и 0.42 $\Omega \text{ см}^2$ соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (FEUZ-2023-0016).

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛИБДАТОВ КАЛЬЦИЯ,
ЗАМЕЩЕННЫХ ВИСМУТОМ И ВАНАДИЕМ**

*Сырейщиков И.Л.⁽¹⁾, Каймиева О.С.⁽¹⁾, Михайловская З.А.^(1,2),
Буянова Е.С.⁽¹⁾, Петрова С.А.⁽³⁾, Панкрушина Е.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

⁽³⁾ Институт геологии и геохимии УрО РАН

620016, г. Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, д. 15

Материалы с шеелитоподобной структурой ABO_4 могут найти широкое применение в качестве СВЧ-диэлектриков, твердотельных лазеров, люминофоров, пьезо- и сегнетоэлектриков благодаря уникальному набору свойств. И одним из представителей данного семейства является молибдат кальция $CaMoO_4$. Варьируя состав молибдата кальция путем введения в структуру подходящих элементов, можно влиять на структурные, физико-химические и транспортные характеристики сложных оксидов.

Поэтому цель настоящей работы состоит в получении, изучении структуры и электропроводности молибдатов кальция, замещенных ионами висмута и ванадия.

Образцы следующих составов $Ca_{0.15}Bi_{0.833}Mo_{0.2}V_{0.8}O_4$, $Ca_{0.15}Bi_{0.8}Mo_{0.3}V_{0.7}O_4$, $Ca_{0.15}Bi_{0.75}Mo_{0.45}V_{0.55}O_4$, $Ca_{0.15}Bi_{0.70}Mo_{0.6}V_{0.4}O_4$ были получены твердофазным методом синтеза в интервале температур 500–680°C с шагом 30–50°C и промежуточными перетираниями в агатовой ступке (гомогенизатор - этиловый спирт) после каждой стадии синтеза. Результаты рентгенофазового анализа показали, что все полученные образцы являются однофазными и имеют тетрагональную структуру (пр. гр. $I4_1/a$). Произведен расчет параметров элементарной ячейки сложных оксидов. Получены спектры комбинационного рассеяния, с помощью которых определено влияние степени замещения на местоположение и форму мод колебаний связей O-Mo-O и O-Ca-O. Измерение электропроводности керамических образцов выполнено с использованием двухконтактной ячейки с платиновыми электродами методом импедансной спектроскопии в режиме охлаждения (650–200°C). Получены и обработаны годографы импеданса, по данным которых построены температурные зависимости электропроводности замещенных молибдатов кальция. Наибольшими значениями электропроводности обладает образец состава $Ca_{0.15}Bi_{0.70}Mo_{0.6}V_{0.4}O_4$ ($1.26 \times 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 650°C).

Работа выполнена в рамках госзадания ИГГ УрО РАН тема № АААА-А19-119071090011-6. Дооснащение и развитие ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН осуществляется в рамках гранта Министерства ВО и Науки РФ, соглашение №. 075-15-2021-680.

МЕТОДИКА СИНТЕЗА ДЕЛАФОССИТОВ НА ОСНОВЕ CuCrSe_2 *Титов А.А., Постников М.С.*Институт физики металлов УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 18

Соединения, состоящие из металлов и атомов халькогена, вызывают научный интерес по многим причинам. Например, в подобных соединениях обнаружена сверхпроводимость, состояние с волной зарядовой плотности, суперионная проводимость и многие другие интересные свойства. Особой группой халькогенидов металлов являются слоистые дихалькогениды переходных металлов (СДПМ). Между слоями СДПМ можно обратимым образом внедрять атомы и даже органические молекулы, тем самым производя тонкую настройку свойств СДПМ. Халькогениды металлов исследуются давно и интенсивно, однако их все еще можно отнести к слабоизученным соединениям. Причина заключается в том, что результат реакции соединения металла и халькогена может зависеть одновременно от множества параметров, таких как давление халькогена, температурный градиент реакции, материал, из которого изготовлен реактор, газовая атмосфера внутри реактора и т. д. Обилие влияющих на синтез параметров может приводить к плохой повторяемости результатов синтеза.

В данной работе представлены методики синтеза халькогенидов металлов и СДПМ и других халькогенидов металлов в поликристаллическом состоянии из элементов. Приводится и обсуждается рентгеновская аттестация полученных соединений.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 22-13-00361).

**ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ** **$\text{Sm}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1-0.9$; $y=0-0.9$)***Трушников А.А., Головачев И.Б., Волкова Н.Е.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Исследование перовскитоподобных фаз состава $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_{3-\delta}$ (где А – лантаноид, частично замещенный щелочноземельным металлом А', а В и В' – атомы 3d-металла) является одной из наиболее перспективных задач современной химии. Данные сложные оксиды могут использоваться в качестве кислородных мембран, электродов топливных элементов и т.д. Поэтому, целью данной работы является исследование кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии, термического расширения и электротранспортных свойств перовскитоподобных оксидов общего состава $\text{Sm}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1-0.9$; $y=0.1-0.9$) в зависимости от температуры и давления кислорода.

Сложные оксиды были синтезированы по глицерин-нитратной технологии. Отжиг образцов проводился при температуре 1300 °С на воздухе в течение 120 часов с промежуточными перетираниями в присутствии этилового спирта с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. По результатам рентгенофазового анализа была определена область гомогенности ряда $\text{Sm}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.1-0.45$), а также фазовый состав образцов за пределами данной области. Кристаллическая структура однофазных образцов была описана в рамках кубической элементарной ячейке (пр. гр. *Pm-3m*).

Содержание кислорода в $\text{Sm}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.1-0.45$), определяли методом йодометрического титрования. Видно, что содержание кислорода увеличивается при увеличении содержания марганца в образцах, что связано с большей электроположительностью ионов марганца по сравнению с ионами железа.

По полученным зависимостям относительного линейного расширения однофазных образцов от температуры были рассчитаны средние коэффициенты термического расширения. Было показано, что с увеличением содержания марганца ЛКТР уменьшается, что объясняется уменьшением размера элементарной ячейки и увеличением энергии связи Me-O.

Из зависимостей электропроводностей $\text{Sm}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.1-0.45$) были рассчитаны энергии активации проводимостей, а также установлено, что при увеличении степени замещения железа марганцем увеличивается общая электропроводность.

**МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ (Ni, Ti)
В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭВТЕКТИКЕ LiCl-KCl**

Тукачев В.А.⁽¹⁾, Кобелев М.А.⁽²⁾

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

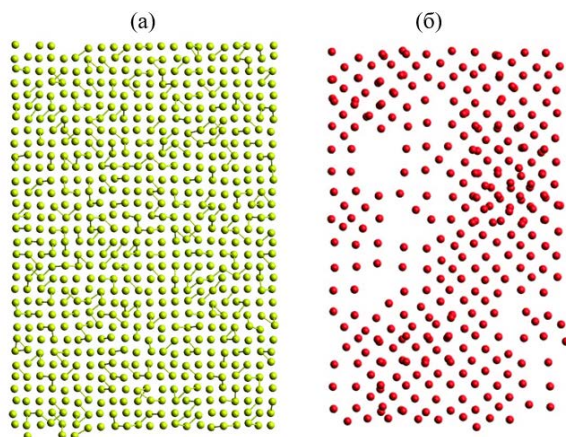
⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

В настоящее время идут активные исследования систем галогенидный расплав – металл для подбора оптимального конструкционного материала для жидко-солевых реакторов нового поколения.

Цель работы: провести изучение поверхности двух металлов (Ni, Ti) в эвтектической смеси LiCl-KCl, методом классической молекулярной динамики.

В данной работе предлагается упрощенная модель для описания взаимодействия металла с эвтектической смесью LiCl-KCl. В рамках этой модели для описания взаимодействия ионов в расплаве используется парное приближение Борна-Майера; взаимодействие между атомами металла и ионами расплава описывается парным потенциалом Морзе, а металлическая фаза описывается многочастичным потенциалом ЕАМ (embedded atom model – модель погруженного атома).

В результате моделирования показано, что на поверхности никеля образуется два слоя с периодической структурой в основном, состоящих из ионов Li и Cl, благодаря чему Ni не подвержен разрушению данным расплавом (см. рисунок, а). В отличие от Ni, поверхность Ti претерпевает значительную эрозию из-за различий в структуре металлической решетки и характере межчастичного взаимодействия.



Поверхностный слой Ni (а) и Ti(б) после выдержки в расплаве эвтектической смеси LiCl-KCl в течении 10 нс при 1000 К

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И КИСЛОРОДНАЯ
НЕСТЕХИОМЕТРИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_{3-\delta}$** *Умуракова Л.Ф., Аксенова Т.В.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Многокомпонентные твердые растворы на основе редкоземельных элементов и 3d-переходных металлов являются объектом многочисленных исследований в связи с возможностью их практического применения в различных областях техники. Настоящая работа посвящена изучению кристаллической структуры и кислородной нестехиометрии твердых растворов общего состава $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_{3-\delta}$.

Образцы для исследования $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ были получены по глицерин-нитратной технологии. В качестве исходных компонентов для синтеза использовали Eu_2O_3 (99.99%), SrCO_3 (ос.ч.), предварительно прокаленные для удаления адсорбированной влаги и газов и металлический кобальт, полученный восстановлением из Co_3O_4 (ч.д.а.) при 673–873 К в потоке водорода. Заключительный отжиг проводили при 1373 К на воздухе в течение 60–80 часов, с последующей закалкой образцов на комнатную температуру со скоростью ~500 град/мин. Фазовый состав полученных оксидов контролировали методом рентгеновской порошковой дифракции. Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки JCPDS и программного пакета «freak». Уточнение структурных параметров анализируемых образцов проводили методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «Fullprof 2011».

По результатам рентгенофазового анализа было установлено, что кристаллическая структура оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ существенно зависит от концентрации введенного европия (x). Дифрактограмма кобальтита $\text{Sr}_{0.1}\text{Eu}_{0.9}\text{CoO}_{3-\delta}$, подобно незамещенному $\text{EuCoO}_{3-\delta}$, была проиндексирована в рамках орторомбически искаженной перовскитоподобной ячейки (пр. гр. *Pbnm*) с параметрами элементарной ячейки: $a=5.268 \text{ \AA}$, $b=5.366 \text{ \AA}$ и $c=7.483 \text{ \AA}$. Стронций обогащенные составы с $0.2 \leq x \leq 0.4$ кристаллизовались в тетрагональной $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$ ячейке (пр. гр. *I4/mmm*), а с $x=0.1$ в идеальной кубической структуре (пр. гр. *Pm-3m*). Для всех однофазных оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ методом полнопрофильного анализа Ритвелда определены параметры элементарных ячеек. Установлено, что введение европия в подрешетку стронция в $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) приводит к монотонному уменьшению параметров и объема элементарных ячеек, что связано с размерным эффектом. На рентгенограммах образцов $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ с $0.1 < x < 0.6$ зафиксированы рефлексы, относящиеся к двум типам твердых растворов: с орторомбической (пр. гр. *Pbnm*) и тетрагональной (пр. гр. *I4/mmm*) структурами.

Методом термogrавиметрического анализа для оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ с $0.6 \leq x \leq 0.8$ получены зависимости кислородной нестехиометрии от температуры в интервале 298–1373 К на воздухе. Установлено, что величина кислородной нестехиометрии (δ) возрастает с увеличением температуры и содержанием стронция в образцах.

ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМ « $\text{Bi}_{1.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_3 - \text{M}'\text{O}$ » ($\text{M}=\text{La, Er, Eu}$; $\text{M}'=\text{Zn}$)*Федорова В.П.⁽¹⁾, Каймиева О.С.⁽¹⁾, Буянова Е.С.⁽¹⁾, Петрова С.А.^(1,2)*⁽¹⁾ Уральский Федеральный Университет

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

⁽²⁾ Институт Металлургии УрО РАН

620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101

Поиск альтернативных источников энергии является весьма актуальной задачей на сегодняшний день. К экологически чистым возобновляемым источникам энергии можно отнести твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). Большинство ТОТЭ в настоящее время работают при очень высоких температурах порядка 1000 °С, что приводит к ряду проблем, таких как деградация материалов, необходимость использования дорогостоящих электродов из благородных металлов. Исследования показывают, что хорошей альтернативой иттрий стабилизированному диоксиду циркония может послужить оксид висмута $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, обладающий структурой флюорита. Стабилизация кубической фазы оксида висмута проходит посредством допирования РЗЭ.

Целью настоящей работы является получение, определение структуры и изучение физико-химических свойств в системах $\text{Bi}_{1.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_3 - \text{M}'\text{O}$ ($\text{M}=\text{La, Er, Eu}$; $\text{M}'=\text{Zn}$).

Образцы оксида висмута, замещенного РЗЭ, были получены двумя способами (с помощью твердофазного и цитратно-нитратного методов синтеза) в интервале температур 600–870 °С. Аттестация проводилась методом рентгенофазового анализа, по результатам которого определен фазовый состав в зависимости от температуры синтеза. Путем механического смешения были получены смеси $\text{Bi}_{1.8}(\text{La, Er, Eu})_{0.2}\text{O}_3$ с ZnO с последующим обжигом при температуре 800 °С. Во всех случаях наблюдалось химическое взаимодействие с образованием дополнительных фаз.

Электропроводность всех полученных образцов изучали методом импедансной спектроскопии в двухконтактной ячейке с платиновыми электродами в режиме охлаждения в интервале температур 800–275 °С. Результаты показали, что наибольшими значениями электропроводности обладает образец оксида висмута, допированный лантаном. При добавлении оксида цинка проводимость снижается, однако, зависимости становятся прямолинейными, что свидетельствует о стабилизации кубической структуры за счет частичного встраивания ионов цинка на позиции висмута.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (задание FEUZ-2023-0016).

**ОБЛАСТЬ ГОМОГЕННОСТИ И КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-d}$ И $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10-d}$** *Шадрина М.А., Соломахина Е.Е., Урусова А.С., Черепанов В.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Изучение фазовых равновесий в системе Pr–Co–Ni–O проводилось при 1100 °С на воздухе. С помощью глицерин-нитратного метода было приготовлено 45 образцов с различным соотношением металлических компонентов. По результатам РФА всех исследуемых образцов, закаленных на комнатную температуру, была построена проекция изобарно-изотермической диаграммы состояния системы Pr–Co–Ni–O при 1100 °С на воздухе и поделена на 8 областей. Установлено, что в изучаемой системе Pr–Co–Ni–O при 1100 °С на воздухе образуется два ряда твердых растворов: на основе кобальтита празеодима $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-d}$ и на основе никелата празеодима $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10-d}$.

Поскольку в литературе сведения, касающиеся кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии представлены весьма ограничено, целью настоящей работы стало определение области гомогенности твердых растворов $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-d}$ и $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10-d}$, изучение кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и физико-химических свойств данного твердого раствора.

Для определения фазового состава и проведения структурных исследований, съемку исследуемых образцов проводили на дифрактометре Shimadzu XRD – 7000 (Cu K α -излучение, $2\theta = 20^\circ - 90^\circ$, шаг 0.02°). Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки JCPDS и программного пакета “fpeak”. Параметры элементарных ячеек были рассчитаны в программе «Celref 4.0» и уточнены методом бесструктурного анализа Ле-Бейла в программе «FullProf».

Установлено, что область гомогенности твердого раствора $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-d}$ лежит в диапазоне составов $0.0 \leq x \leq 0.25$, а для $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10-d}$ – $0.8 \leq y \leq 1.5$. Полученные однофазные образцы состава $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-d}$ ($0.0 \leq x \leq 0.25$), кристаллизуются в орторомбической ячейке (пр. гр. *Pbmm*). Образцы состава $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($0.8 \leq y \leq 1.5$) были проиндексированы в рамках орторомбической ячейки.

Абсолютное значение индекса кислородной нестехиометрии определяли с помощью полного восстановления образцов в потоке H₂ в ТГ-установке. Для изучения зависимости содержания кислорода от температуры использовали метод термогравиметрического анализа.

Температурная зависимость относительного линейного расширения измерена на dilatометре Netzsch DIL 402C в интервале температур 298 – 1373 К на воздухе.

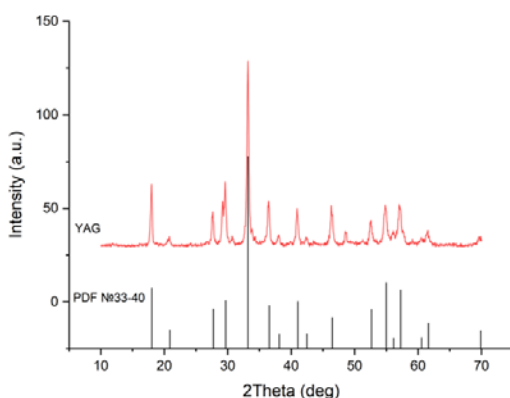
ИОНООБМЕННЫЙ СИНТЕЗ $Y_3Al_5O_{12}$ *Шергин А.В., Белая Е.А.*Челябинский государственный университет
454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129

Существует множество исследований, посвященных люминесцентным характеристикам алюмоиттриевого граната ($Y_3Al_5O_{12}$, YAG), допированного ионами редкоземельных элементов, который получен различными методами, однако в этих методах существует высокая вероятность к образованию кластеров, которые приводят к ухудшению люминесцентных свойств [1]. Преимуществом ионообменного синтеза является высокая степень гомогенизации частиц, что снижает степень агломерации во время термообработки.

Целью работы является получение монофазных образцов алюмоиттриевого граната ионообменным методом.

Образцы алюмоиттриевого граната получали методом ионного обмена на предварительно синтезированном катионообменном материале. Последний получали методом сульфирования полистирола. В качестве исходного сырья использовали растворы нитрата иттрия $Y(NO_3)_3$ и алюминия $Al(NO_3)_3$, которые смешивали в эквимольных соотношениях. К полученной смеси добавляли 1 г катионообменного материала и перемешивали в течение 30 минут на магнитной мешалке до полного насыщения. Затем катионообменный материал с адсорбированными катионами Y^{3+} и Al^{3+} сушили на воздухе в течение 12 часов и подвергали термообработке в муфельной печи при $1000^\circ C$ в течение 3 часов.

Рентгенофазовый анализ показал, что полученный образец соответствует модели однофазной структуры алюмоиттриевого граната (см. рисунок).



Дифрактограмма образца алюмоиттриевого граната.
Штрих-грамма – карточка $Y_3Al_5O_{12}$ (PDF №33-40)

1. Valiev D. et al. The effect of Ce^{3+} concentration and heat treatment on the luminescence efficiency of YAG phosphor // Journal of Physics and Chemistry of Solids. Pergamon. 2018. V. 116. P. 1–6.

**СИНТЕЗ И АТТЕСТАЦИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
КАТИОНДЕФИЦИТНЫХ ШЕЕЛИТОПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ SrMoO_4 , ЗАМЕЩЕННЫХ Eu , Sm , Nd** *Шилин И.В., Михайловская З.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Современный уровень развития науки и техники требует использования материалов, обладающих строго определенными функциональными характеристиками. Шеелитоподобные материалы обладают широким рядом самых разнообразных функциональных характеристик. Так, среди них встречаются и диэлектрические материалы, соединения с высокой электропроводностью, магнитоактивные материалы, люминофоры, материалы для лазеров и LED, катализаторы и фотокатализаторы и т.д.

Замещение производилось катиондефицитной по схеме. Для получения твердых растворов $\text{Sr}_{1-3x}\text{Ln}_{2x}\text{MoO}_4$, где $\text{Ln}=\text{Sm}$, Eu , Nd ($x=0.03$, 0.05 , $0.1-0.3$ выбран метод твердофазного синтеза. Для получения однофазных образцов порошки спекали в интервале температур от 650 до 1050 °C с шагом $50-100$ °C. Все полученные образцы аттестованы методом рентгенофазового анализа. Далее для оптимизации методики синтеза использовали метод соосаждения в растворе. Было показано, что при использовании метода соосаждения происходит минимизация стадий отжига и трудозатрат. Установлено, что все сложные оксиды кристаллизуются в псевдотетрагональной симметрии. Рассчитаны параметры элементарных ячеек: видно уменьшение параметров связанное с допированием редкоземельными элементами, которые имеют меньший ионный радиус по сравнению со стронцием, а также появление в структуре катионных вакансий.

Получены рамановские спектры, в которых с увеличением количества допанта зафиксировано появление дополнительных мод и уширения линий, что свидетельствует об искажении полиэдра MoO_4 . Изучена электропроводность керамики методом импедансной спектроскопии в интервале температур $300-875$ °C. Получены спектры диффузного рассеяния, рассчитаны величины запрещенной щели. Произведена аттестация фотолюминесцентных свойств. Наибольшая интенсивность люминесцентного излучения наблюдается при небольших количествах допанта: у Sm и Nd при концентрации $2x = 0.05$. У Eu наблюдается излучение с двух подуровней энергии, с уровня $^5\text{D}_1$ при концентрации $2x = 0.03$, а с уровня $^5\text{D}_0$ при $2x = 0.25$. По итогам исследования описанные сложные оксиды могут быть рекомендованы как компоненты люминесцентных систем.

Работа выполнена в рамках РНФ 20-73-10048, романовские исследования выполнены в ИГГ УрО РАН, дооснащение и комплексное развитие ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН осуществляется при финансовой поддержке Минобрнауки РФ на 2021-2023 гг., соглашение № 075-15-2021-680

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРИРОВАНИЯ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ MoSe₂

Шпербер С.А., Мозговых С.Н., Селезнева Н.В., Баранов Н.В.

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

Соединения MoSe₂ и Fe₇Se₈ обладают слоистой кристаллической структурой с чередующимися слоями гексагонально упакованных атомов молибдена или железа и селена. Дисульфид молибдена MoSe₂ привлекает большое внимание исследователей благодаря различным применениям в электрохимических, фотокалалитических и оптоэлектронных системах. В соединении Fe₇Se₈ реализуется два магнитных фазовых перехода: переход парамагнетик-ферромагнетик при охлаждении ниже температуры Нееля $T_N \sim 450$ К и спин-переориентационный переход при $T_{\text{стро}} \sim 120$ К. Расчеты показали, что в соединении MoS₂ возможно интеркалировать водород до 13H₂, а композит MgH₂ + 16.7 мас.% Fe₇S₈, полученный в шаровой мельнице, обладает поразительной каталитической активностью для кинетики гидрирования.

В данной работе представлены результаты исследований кристаллической структуры и физических свойств индивидуальных соединений MoSe₂ и Fe₇Se₈, композита MoSe₂/Fe₇Se₈ до и после гидрирования.

Методом твердофазного ампульного синтеза получены соединения Fe₇Se₈ и MoSe₂ при температурах 800 и 850 °С соответственно. Композитный образец MoSe₂/Fe₇Se₈(80:20) получен путем совместного измельчения порошков в ступке. Для изучения кристаллической структуры полученных образцов, производилась рентгенографическая аттестация на дифрактометре Bruker D8 Advance. Исследование химического состава поверхности образцов осуществляли с помощью сканирующей электронной микроскопии (Auriga, Carl Zeiss, Германия). После аттестации и уточнения кристаллографических параметров были проведены магнитные измерения на вибрационном магнитометре Lake Shore VSM 7407 в интервале температур от 80 до 300 К (550) и полях до 17 кОе. Гидрирование образцов проводилось на установке типа Сивертс при $T = 633$ К и $P = 15$ МПа.

Рентгеновская аттестация полученных соединений показала, что соединения MoSe₂ и Fe₇Se₈ являются однофазными. Установлено, что в отличие от MoSe₂ соединение Fe₇Se₈ не образует устойчивых гидридов. Гидрирование композита на основе этих соединений привело к изменению магнитных свойств. Показан каталитический эффект на способность сорбировать водород после введения добавки Fe₇Se₈.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант No 22-13-00158).

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.1$)***Яговитин Р.Е., Иванов И.Л., Мальшикин Д.А.,**Цветков Д.С., Серeda В.В., Зуев А.Ю.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Оксиды состава $\text{R}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, где R – редкоземельный металл, благодаря набору уникальных физико-химических свойств находят широкое применение при создании различных электрохимических и магнитных устройств. На сегодняшний день наиболее тщательно изучены физико-химические свойства оксидов типа $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ со структурой двойного перовскита. В то же время свойства оксидов с иным соотношением R и Ba остаются малоизученными. В настоящей работе представлены результаты изучения термодинамических свойств оксидов состава $\text{PrCoO}_{3-\delta}$ и $\text{Pr}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{CoO}_{3-\delta}$.

Образцы сложных оксидов были получены методом классического твердофазного синтеза. Аттестация продуктов синтеза проводилась методом дифракции рентгеновского излучения. На основании полученных дифрактограмм были уточнены структурные параметры изучаемых оксидов.

Кислородная нестехиометрия кобальтита празеодима и кобальтита празеодима, допированного барием, в температурном интервале $T = 850 - 1050$ °C при различных парциальных давлениях кислорода $p\text{O}_2$ была изучена методом термогравиметрического анализа с использованием термовесов DynTHERM LP-ST (Rubotherm, Германия). Было показано, что допирование кобальтита празеодима барием значительно снижает температуру, при которой начинается кислородный обмен оксида с атмосферой. Так, в интервале $T = 850 - 1050$ °C содержание кислорода в $\text{PrCoO}_{3-\delta}$ практически не меняется в отличие от $\text{Pr}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{CoO}_{3-\delta}$. Экспериментальная зависимость $\delta = \delta(T, p\text{O}_2)$ для $\text{Pr}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{CoO}_{3-\delta}$ была описана при помощи модели дефектной структуры. Описание процессов дефектообразования проводилось в рамках метода Крегера – Винка. В основу модели дефектной структуры были заложены реакция выделения кислорода из соответствующей подрешетки оксида, реакция диспропорционирования атомов Co^{3+} и реакция образования кластеров между атомами бария и кислородными вакансиями в соотношении 2 к 1. В результате верификации модели дефектной структуры были определены стандартные изменения энтальпий и энтропий для предложенных реакций.

Температурная зависимость теплоемкости C_P оксидов состава $\text{PrCoO}_{3-\delta}$ и $\text{Pr}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{CoO}_{3-\delta}$ была изучена методом дроп-калориметрии с использованием калориметра МНТС 960EVO (Setaram, Франция). Анализ зависимости $C_P = C_P(T)$ позволил выявить протекание фазовых переходов в рассматриваемых оксидах. Наличие фазовых переходов также было подтверждено методом высокотемпературной дилатометрии и дифференциальной сканирующей калориметрии.

**СЕКЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ β -ДИКЕТОНОВ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАЛИ ПРИ ВВЕДЕНИИ В СОЛИДОЛ

Ботин А.В.⁽¹⁾, Козлова Е.П.⁽¹⁾, Баландина А.Н.⁽²⁾

⁽¹⁾ Пермский государственный национальный исследовательский университет
614068, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15

⁽²⁾ Уральский государственный лесотехнический университет
620100, г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт, д. 37

Одной из главных причин коррозии металлических конструкций в процессе нефтедобычи являются микроскопические грибы вследствие их видового многообразия и высокой приспособляемости к условиям среды.

Одним из наиболее эффективных и экономически выгодных способов сохранения металла является метод ингибиторной защиты. Этот метод также можно совмещать с применением пластичных смазок путем их смешения.

Для решения этой задачи была приготовлена смесь из синтезированного ряда соединений на основе β -дикетонных и пластичной смазки СОЛИДОЛ, которой были покрыты стальные проволоки марки 08кп. Биокоррозионные испытания образцов проводили в течение 28 суток при температуре 29 ± 1 °С и относительной влажности более 90% (см. таблицу).

Результаты коррозионных испытаний

№	Соединение	Механические характеристики					
		<i>Aspergillus</i>		<i>Penicillium</i>		<i>Trichoderma</i>	
		Предел потери прочности σ_B , МПа	Коэф. потери прочности Кр, %	Предел потери прочности σ_B , МПа	Коэф. потери прочности Кр, %	Предел потери прочности σ_B , МПа	Коэф. потери прочности Кр, %
1	Солидол + 	495,1 $\pm 0,3$	-4,0 $\pm 0,1$	481,6 $\pm 0,9$	-1,1 $\pm 0,2$	487,5 $\pm 0,6$	-2,4 $\pm 0,1$
2	Солидол + 	507,4 $\pm 0,3$	-6,5 $\pm 0,1$	501,4 $\pm 0,3$	-5,3 $\pm 0,1$	491,6 $\pm 0,5$	-3,2 $\pm 0,1$

Таким образом, введение исследуемых соединений положительно влияет на прочностные свойства стали 08кп, что позволяет рекомендовать представленные тригалогенметилзамещенные 1,3-дикетоны в качестве ингибиторов биокоррозии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Пермского края, проект № 20-43-596016.

**ТЕХТ-ТО-IMAGE ГЕНЕРАТИВНАЯ СИСТЕМА ПРЕДСКАЗАНИЯ
МОРФОЛОГИИ НАНОМАТЕРИАЛОВ, ОСНОВАННАЯ НА МОДЕЛИ
ОБРАБОТКИ ЕСТЕСТВЕННОГО ЯЗЫКА И ПРОЦЕДУРАХ СИНТЕЗОВ
НАНОЧАСТИЦ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДАМИ РАСТВОРНОЙ ХИМИИ**

Дубровский И.С., Серов Н.С., Виноградов В.В.

Университет ИТМО

197101, г. Санкт-Петербург, Кронверкский пр., д. 49

Наноматериалы применяются в разработке катализаторов, оптических приборов и даже фармацевтических препаратов, диагностических систем, а также систем адресной доставки лекарств. Эффективность наноматериалов во многих из этих приложений зависит от их морфологии, а именно линейных размеров, формы и структуры поверхности; ярким примером служит влияние геометрии наноматериалов на их эндоцитоз клетками иммунитета. Поэтому часто есть необходимость в контроле данных параметров в процессе синтеза. Однако синтез наноматериалов подразумевает наличие большого количества взаимозависимых параметров синтеза, например концентраций реагентов, температур, скоростей перемешивания и так далее. Это означает, что на практике оказывается тяжело предсказать результат конкретного синтеза и экспериментаторам приходится тратить большое количество времени и ресурсов для создания наноматериала с желаемыми морфологическими свойствами.

Глубокое обучение потенциально может позволить справиться с данной проблемой, однако решения, разработанные на данный момент, позволяют предсказывать геометрические формы лишь качественно, а размеры - лишь по одной из осей; при этом, характер отображения данных принципиально не позволяет расширять данные подходы на большее количество химических систем.

Нами была создана система, способная генерировать изображения наноматериалов со сканирующего электронного микроскопа, основываясь на процедурах синтеза данных наноматериалов. Данная система использует предобученную модель обработки естественного языка BERT для получения более сжатого векторного представления текстов синтезов. Далее генеративная система, основанная на архитектуре автоэнкодера позволяет создавать изображения наноматериалов.

Охватывая все детали морфологии наноматериала, разработанный подход также позволит значительно сократить затраты на их разработку, а также является универсальным, так как любой наноматериал потенциально может быть отображен в виде процедуры синтеза. Таким образом, становится возможным обратный дизайн наноматериалов с заранее заданными морфологическими свойствами.

Работа выполнена при поддержке программы «Приоритет 2030».

**НОВЫЕ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К СОЗДАНИЮ
ОГНЕУПОРНЫХ ЛИТЬЕВЫХ МАСС НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ***Курбатов А.П., Трубицын М.А., Воловичева Н.А.*Белгородский государственный национальный исследовательский университет
308015, г. Белгород, ул. Победы, д. 85

В последние десятилетия широкое распространение получили огнеупорные литые массы нового поколения (ОЛМНП), технологические и эксплуатационные свойства которых определяются тонкодисперсной матричной системой (ТМС). Поэтому в основе совершенствования химико-технологических подходов получения таких огнеупорных масс лежит изучение и управление составом ТМС на коллоидно-химическом уровне.

В настоящее время можно выделить два альтернативных типа ОЛМНП – керамобетоны и низкоцементные литые массы. В технологии керамобетонов ТМС представлена высококонцентрированной керамической вяжущей суспензией (ВКВС), а в низкоцементных массах ТМС включает преимущественно реактивный глинозем (D50 менее 3,5 мкм) и ограниченную долю высокоглиноземистого цемента.

Оба химико-технологических подхода имеют свои преимущества и недостатки. Было проведено сравнительное исследование коллоидно-химических и реологических свойств двух типов матричных систем и ОЛМНП на их основе. В результате таких исследований удалось создать технологичную и стабилизированную на коллоидно-химическом уровне матричную систему смешанного типа, успешно сочетающую основные преимущества вышеуказанных ТМС.

На заключительном этапе исследования на основе ТМС смешанного типа были приготовлены образцы высокоглиноземистых ОЛМНП, испытания которых (см. таблицу) в целом подтвердили преимущества новой матричной системы.

Физико-механические свойства образцов

Кажущаяся ρ ср., г/см ³	Водопоглощение среднее, %	Пористость открытая, %	Прочность при сжатии средняя, МПа
2,27	4,515	10,25	20,04

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ ХРОМА НА ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Грубицын М.А., Лисняк В.В., Воловичева Н.А.

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

Оксид алюминия в альфа форме имеет многочисленные практические приложения, одним из которых является получение реактивного глинозема (РГ) как ключевого компонента при производстве конструкционной корундовой керамики и высококачественных неформованных огнеупорных материалов. Как правило, в промышленности альфа-оксид алюминия синтезируют методом термической обработки байеровского гидроксида алюминия или Al_2O_3 в γ -форме. Известно, что существенное влияние на полиморфные превращения исходных прекурсоров в α - Al_2O_3 оказывают введение ионов-модификаторов.

В настоящей работе изучали влияние добавок оксида хрома (III) на фазовые превращения в системе $Al_2O_3 - Cr_2O_3$ и технологические свойства синтезированных порошков корунда. Для исследования готовили две шихты: 1 – не содержащая ионов хрома, 2 – с добавлением 5 мол. % Cr_2O_3 . Синтез проводили путем кальцинации образцов из смесей γ - Al_2O_3 и дихромата аммония в качестве прекурсора для последующего образования Cr_2O_3 . Образцы термообработывали в интервале 1350 – 1550 °С, а после обжига подвергали сухому помолу в лабораторной шаровой мельнице с использованием корундовых мелющих тел.

Полученные порошки исследовали методами рентгено-фазового анализа (РФА), методом сорбции-десорбции азота (БЭТ), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Согласно данным ДСК и РФА для образцов состава 1 отмечается только образование фазы α - Al_2O_3 при $T = 1250$ °С. В случае образцов состава 2 в интервале 150 – 180 °С происходит разложение $(NH_4)_2Cr_2O_7$ с образованием Cr_2O_3 , а начиная с 1100 °С наблюдается формирование фазы α - Al_2O_3 , в интервале 1400 – 1450 °С идет образование твердого раствора Cr^{3+} в кристаллической решетке корунда. Последнее сопровождается окрашиванием порошка в розовый цвет. Образование твердого раствора в системе $Al_2O_3 - Cr_2O_3$ было подтверждено данными РФА. Так, с увеличением содержания Cr_2O_3 было отмечено увеличение параметров решетки a и c . Кроме того, внедрение ионов хрома обуславливает более сильную деформацию решетки α - Al_2O_3 в направлении оси c . А также смещение дифракционных пиков на порошковых дифрактограммах в область меньших значений 2θ .

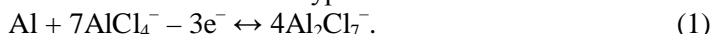
Установлено, что образование твердого раствора в поверхностных слоях частиц α - Al_2O_3 также способствует улучшению технологических характеристик реактивного глинозема. А именно, существенно улучшается размолоспособность материала до первичных кристаллов и возрастает удельная поверхность готового продукта (до 2,1 м²/г при $d_{50} = 0,8 - 1,5$ мкм).

ПРИМЕНЕНИЕ КР-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМА АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ АЛЮМИНИЯ В ХЛОРАЛЮМИНАТНОЙ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ

Бороздин А.В., Лычагин А.О., Эльтерман В.А., Шевелин П.Ю.

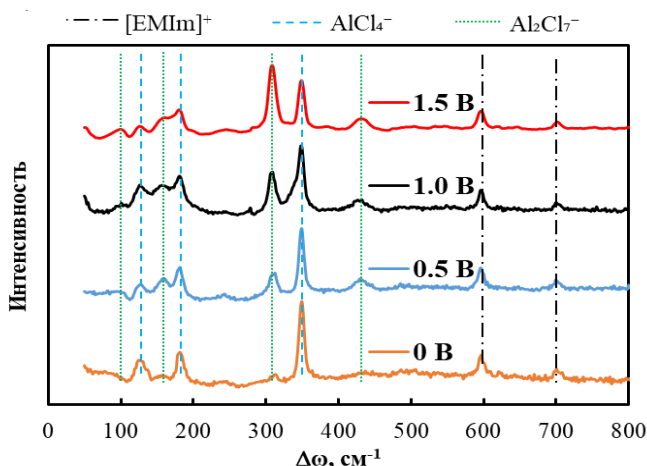
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

КР-спектроскопия является одним из наиболее информативных методов определения состава хлоралюминатных ионных жидкостей (ИЖ), используемых в алюминий-ионном аккумуляторе. В рамках данной работы было исследовано изменение концентрации анионов AlCl_4^- и Al_2Cl_7^- вблизи алюминиевого электрода при его анодной поляризации, применяя КР спектроскопию *in situ*, для подтверждения реакции окисления алюминия по уравнению:



В качестве электролита использовали ИЖ AlCl_3 -1-этил-3-метилимидазолий хлорид ($[\text{EMIm}]\text{Cl}$) с мольным отношением AlCl_3 к органической соли, равном 1.1. Исследования проводили на Рамановском спектрометре Renishaw U1000 с длиной волны 514.5 нм и мощностью 20 мВт при комнатной температуре. Для измерения использовали двухэлектродную кварцевую ячейку, заполненную исследуемой ИЖ внутри перчаточного бокса MBraun UniLab, с электродами из высокочистого алюминия марки А5N. Разность потенциалов между электродами задавали с помощью потенциостата-гальваностата Elins P-45X.

При увеличении анодной поляризации наблюдается рост интенсивности пика на 310 cm^{-1} (Al_2Cl_7^-) и уменьшение интенсивности пика на 350 cm^{-1} (AlCl_4^-) (см. рисунок). Таким образом, результаты, полученные с помощью КР-спектроскопии, подтверждают протекание реакции электроокисления алюминия в ИЖ по уравнению 1.



КР-спектры AlCl_3 - $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ при анодной поляризации алюминиевого электрода

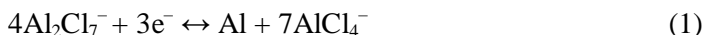
**КОЭФФИЦИЕНТ ДИФFUЗИИ АНИОНА $Al_2Cl_7^-$
В ХЛОРАЛЮМИНАТНОЙ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ
1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ**

Бороздин А.В., Лычагин А.О., Эльтерман В.А., Шевелин П.Ю.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

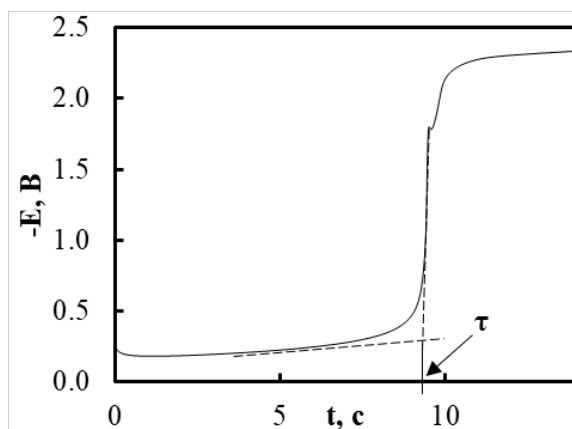
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Процесс осаждения алюминия из ионной жидкости (ИЖ) $AlCl_3$ -1-бутил-3-метилимидазолий хлорид ($[BMIm]Cl$) играет важную роль в работе алюминий-ионного аккумулятора. Известно, что лимитирующей стадией электровосстановления $Al_2Cl_7^-$ в хлоралюминатных ИЖ (уравнение 1) является его диффузия к поверхности электрода.



Однако исследований, посвященных определению коэффициентов диффузии $Al_2Cl_7^-$ в ИЖ $AlCl_3$ - $[BMIm]Cl$ не проводилось. Целью работы является измерение коэффициентов диффузии аниона $Al_2Cl_7^-$ в хлоралюминатной ИЖ $[BMIm]Cl$ хронопотенциометрическим методом при мольных отношениях $AlCl_3$ к $[BMIm]Cl$, равных 1.1, 1.5 и 2.0 при температуре 30 °С.

Хронопотенциограммы были получены с помощью потенциостата-гальваностата Autolab 302N в трехэлектродной ячейке, помещенной в перчаточный бокс MBraun Unilab с атмосферой высокочистого осушенного аргона (H_2O и $O_2 < 0.1$ ppm). Все электроды были выполнены из высокочистого алюминия (марка А5N, 99.999). На рисунке представлена типичная экспериментальная хронопотенциограмма. Переходное время процесса электровосстановления $Al_2Cl_7^-$ определяли графическим методом. Коэффициенты диффузии $Al_2Cl_7^-$, рассчитанные по уравнению Санда, близки для всех исследуемых составов ИЖ и составляют $7.4 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.



Хронопотенциограмма полученная на границе $Al | AlCl_3$ - $[BMIm]Cl$ при мольном отношении $N=1.5$

**ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ СИНТЕЗИРОВАННОГО Fe_3O_4 В ПРОЦЕССЕ
ФОТО-ФЕНТОН ПОДОБНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ РОДАМИНА Б**

Магомедова А.Г., Исаев А.Б., Оруджев Ф.Ф.

Дагестанский государственный университет

367023, г. Махачкала, ул. Магомеда Гаджиева, д. 43а

Процесс Фентона является эффективным методом очистки токсичных сточных вод, однако он имеет свои недостатки, такие как кислая среда, высокая стоимость и образование шлама. Для улучшения процесса и расширения его применения были разработаны модифицированные методы, включая использование гетерогенных катализаторов на основе железа. В настоящее время наночастицы магнетита (Fe_3O_4) рассматриваются как высокоэффективные катализаторы в гетерогенном процессе Фентона благодаря наличию Fe^{2+} в структуре магнетита, которые запускают реакцию и могут быть повторно использованы с низкой токсичностью.

Синтез магнетита осуществлялся в двухэлектродной электрохимической ячейке. В качестве электродов использовали сталь. В качестве электролита использовали 0,1 М NaCl. После 20 мин процесса в раствор добавляли 1 мл 30% пероксида водорода (H_2O_2) и продолжали процесс в течение 90 минут при плотности тока 33,5 мА/см². После электролиза раствор отфильтровывали и осадок многократно промывали дистиллированной водой.

Для определения каталитической активности электрохимически синтезированного магнетита в гетерогенном фото-Фентон подобном процессе проводили окисление родамина Б в присутствии пероксида водорода. Была изучена зависимость скорости окисления от массовой загрузки Fe_3O_4 в диапазоне от 100 мг/л до 2 г/л. Установлено, что при концентрации 1 г/л достигается максимальная степень разложения, что подтверждается увеличением константы скорости. Однако дальнейшее увеличение количества катализатора не улучшает эффективность процесса из-за увеличения мутности раствора и затруднения проникновения УФ-света в толщу раствора, что приводит к уменьшению количества активных центров для разложения H_2O_2 и образования гидроксильных радикалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект №20-33-90220\20.

ОЦЕНКА ПИТТИНГОСТОЙКОСТИ СТАЛИ 10 КП В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

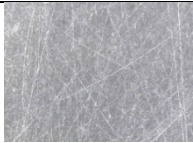


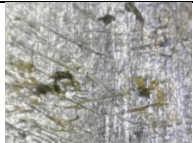
Масякин Д.С., Санина М.Ю.

Воронежский государственный педагогический университет
394043, г. Воронеж, ул. Ленина, 86

Исследовали питтингостойкость стали 10 кп химическим методом в условиях естественной аэрации в течение суток. Состояние поверхности сталей после экспозиции в коррозионной среде контролировали с помощью цифрового микроскопа Releon Camera (г. Орел) при увеличении $\times 1600$.

В щелочном растворе, моделирующем среду в порах бетона (насыщ. раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$), сталь закономерно находилась в пассивном состоянии, коррозионные испытания вызвали незначительные потери массы образца (см. таблицу).

Фото поверхности стали ($\times 1600$) после коррозионных испытаний и потери от коррозии

Растворы				
Ca(OH) ₂ (насыщ.)	Модель грунтовой воды			
	Без ингибитора	+ 200 мг/л KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4 H ₂ O	+ 400 мг/л KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4 H ₂ O	
Фото поверхности				
				
Коррозионные потери,				
г/м ² ·ч	0,013	0,066	0,032	0,067
мм/год	0,014	0,074	0,036	0,075

Потери от коррозии в модельной грунтовой воде (HCO_3^- , Cl^- и SO_4^{2-} 350, 70 и 170 мг/л соответственно) оказались существенными. Поверхность металла была покрыта продуктами коррозии и многочисленными питтингами, особенно крупными на торцевых участках стального образца. Для предотвращения коррозионных потерь к грунтовой воде был добавлен ингибитор – тартрат К, Na. В растворе с добавкой 200 мг/л ингибитора коррозионные потери существенно снизились, что связано, вероятно, с образованием защитных поверхностных комплексов – нерастворимых тартратов железа (II). Однако на торцевых участках были обнаружены питтинги. Увеличение концентрации добавки привело к повышению коррозионных потерь, причем вид поверхности стали оставался таким же, как и в предыдущем эксперименте, однако, раствор был интенсивно окрашен в коричневый цвет. Вероятно, подобный результат связан с образованием растворимых тартратных комплексов железа (III), окрашенных в коричневый цвет.

**ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЕ ОБЕССУЛЬФАЧИВАНИЕ
ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ
ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ СТЕПЕНИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СЫРЬЯ
В ПРОИЗВОДСТВЕ ВОДОРАСТВОРИМОГО МОНОКАЛИЙФОСФАТА**

Попов И.О., Колпаков В.М., Федотов П.С., Пагалешкин Д.А.

Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам
162625, г. Череповец, Северное шоссе, д. 75

Получение водорастворимых удобрений высокого качества затруднено без предварительной очистки экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК), что связано с образованием в процессе нейтрализации кислоты растворимого сульфата калия, который постепенно накапливается в маточном растворе и загрязняет продукт. С целью снижения количества примесей в маточном растворе и кристаллах готового продукта исходную ЭФК предварительно очищают на стадии обессульфачивания.

Одним из наиболее распространенных способов проведения обессульфачивания является взаимодействие свободной серной кислоты, находящейся в составе ЭФК, с солями кальция в результате чего происходит образование пересыщенного по сульфату кальция раствора и кристаллизация, которые на практике протекают одновременно.

В проведенных нами исследованиях использовалась упаренная полугидратная экстракционная фосфорная кислота из хибинского апатитового концентрата, в качестве кальцийсодержащего вещества использовался оксид кальция (квалификации химически чистый). Количество оксида кальция подавалось с недостатком по отношению к свободной серной кислоте для улучшения условий фильтрации.

Процесс обессульфачивания осуществлялся следующим образом: исходная ЭФК нагревалась при перемешивании для создания оптимальных гидродинамических условий, после чего вводился оксид кальция. Суспензия выдерживалась при перемешивании при повышенной температуре для завершения процесса взаимодействия и роста кристаллов сульфата кальция, после чего разбавлялась для улучшения условий фильтрации и фильтровалась под вакуумом. Обессульфаченная кислота нейтрализовалась техническим карбонатом калия, полученная суспензия фильтровалась. Фильтрат упаривался и охлаждался с получением кристаллов монокалийфосфата (МКФ).

По результатам анализа МКФ определено, что при использовании обессульфаченной кислоты в маточном растворе в 2,5 раза снижается содержание сульфатов по сравнению с использованием необессульфаченной кислоты и, как следствие, в 2 раза снижается содержание сульфатов в кристаллах МКФ. Таким образом снижение количества сульфатов, вводимых в процесс с ЭФК, позволяет повысить степень использования сырья путем повышения степени рециркуляции маточного раствора без ухудшения качества готового продукта.

СИНТЕЗ Ni/Cu ЧАСТИЦ В ФОРМЕ «ЯДРО В ОБОЛОЧКЕ» И ИХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Соболева Е.А., Висурханова Я.А., Иванова Н.М., Бейсенбекова М.Е.

Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан

100008, г. Караганда, ул. Алиханова, д. 1

Целью данной работы является получение биметаллических частиц Ni/Cu в форме «ядро в оболочке» с использованием двух-стадийной методики синтеза, когда сначала получают наночастицы одного металла, затем на них наносится слой второго металла, с последующим изучением их электрокаталитической активности. Наночастицы никеля (ядро) и меди (оболочка) были синтезированы последовательным восстановлением в водно-этанольном растворе их нитратов (с мольным соотношением 1:1) с применением гидразингидрата ($N_2H_4 \cdot H_2O$).

Из рентгенофазового анализа следует, что формирование Ni/Cu частиц сопровождается первоначальным практически полным восстановлением катионов Ni^{2+} и последующим восстановлением катионов Cu^{2+} , которое проходит не полностью, так как на рентгенограмме полученных частиц присутствуют пики, соответствующие оксиду меди (II), CuO. Размеры частиц CuO для фаз с рефлексами при углах $2\theta = 35,8^\circ$ и $39,0^\circ$ составляют 18 и 16 нм. В электрохимической ячейке после насыщения Ni/Cu частиц водородом в их составе возрастает содержание восстановленной меди Cu^0 в результате электрохимического восстановления ее катионов из CuO.

Согласно микроскопическим исследованиям, Ni/Cu частицы имеют округлую форму, размеры ~60–300 нм и собраны из мелких зерен. Можно отметить стремление этих частиц группироваться в более крупные агломераты. ЭДС-анализы Ni/Cu частиц показывают присутствие обоих металлов с преобладанием одного или другого металла и кислорода. Т.е. полученные частицы состоят из Ni ядра и Cu (или оксидно-медной) оболочки, а их содержание определяется или величиной ядра, или шириной оболочки. На микроснимках видны также тонкие пластинки оксида меди (толщиной ~30–70 нм).

Электрокаталитическая активность полученных Ni/Cu частиц изучена в электрогидрировании *para*- и *ortho*-нитрофенолов (*n*- и *o*-НФ). Выполненными экспериментами установлена их высокая электрокаталитическая активность в этих процессах: скорость гидрирования составляет 15,6 и 16,0 мл H_2 /мин, соответственно для *n*- и *o*-НФ, их конверсия достигает 99,8%. Для сравнения, электрохимическое восстановление изомеров *n*- и *o*-НФ на медном катоде без нанесения частиц Ni/Cu проходит со скоростью 5,7 и 4,1 мл H_2 /мин и конверсией НФ 92,6 и 82,0 %, соответственно. Образующиеся аминифенолы являются интермедиатами в производстве многих лекарственных препаратов.

Таким образом, методом последовательного химического восстановления получены Ni/Cu частицы в форме «ядро в оболочке», обладающие магнитными свойствами и проявляющие хорошие электрокаталитические свойства.

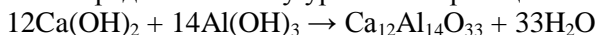
ВЛИЯНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ПРЕКУРСОРОВ НА СИНТЕЗ МАЙЕНИТА

Тарасов И.А., Фурда Л.В., Трубицын М.А., Курбатов А.П.

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

Майенит ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$) представляет собой алюминат кальция, обладающий характерной кристаллической структурой. Вещество содержит «свободные» ионы O^{2-} , обуславливающие его уникальные свойства. Майенит и его производные находят широкое применение в качестве катализаторов, сорбентов газов. Количество работ, посвященных синтезу, исследованию и применению майенита за последние 10 лет значительно возросло [1].

В настоящей работе изучали различные варианты синтеза майенита, включающие механохимическую активацию прекурсоров в виде гидроксидов кальция ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) и алюминия ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Изучались варианты механохимической активации в присутствии жидкой фазы (дистиллированная вода) и в отсутствие жидкой фазы (сухое измельчение компонентов). Финальной стадией синтеза являлась термическая обработка механохимически активированной смеси при температуре 1000°C . В процессе термической обработки происходит образование майенита согласно нижепредставленному уравнению реакции.



Продукты синтеза исследовали методом рентгенофазового анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (см. таблицу).

Содержание майенита при различных способах механохимической активации

Механохимическая активация	Содержание майенита, %
в присутствии жидкой фазы	76,3
в отсутствие жидкой фазы	38,7

Установлено, что синтез майенита по методу механохимической активации с участием жидкой фазы является более эффективным, так как обеспечивает более высокий выход продукта.

1. Intiso A., Rossi F., Proto A., Cucciniello R. The fascinating world of mayenite ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$) and its derivatives // *Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali*. 2021. № 32. P. 699–708.

РАЗДЕЛЕНИЕ ЛАНТАНА И ЦЕРИЯ МЕТОДОМ ВЫТЕСНИТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Топоркова А.В., Титова С.М., Малышев А.С.

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

Редкоземельные металлы (РЗМ) обладают весьма уникальными свойствами, что обуславливает их применение не только в металлургии и электронике, но и в таких областях техники, как изготовление лазеров, магнитов, медицинского оборудования и конструкционных материалов для авиакосмической отрасли и ядерных реакторов.

Современный уровень технологии позволяет извлекать РЗМ как непосредственно из редкометалльных руд, так и при переработке вторичных источников – техногенных отходов: фосфогипса, красных шламов, растворов скважинного подземного выщелачивания (СПВ) урана. Однако первичные концентраты РЗМ, получаемые при переработке растворов СПВ урана, обладают высокой удельной активностью, обусловленной присутствием изотопа Ас-227 – дочернего продукта распада U-235. Поэтому возникает необходимость разделения РЗМ и актиния, что весьма затруднено в связи с близостью их химических свойств.

В качестве решения данной проблемы была выдвинута идея разделения методом хроматографии с применением иона-замедлителя. Согласно положению актиния в периодической системе элементов, справедливо сказать, что он является химическим аналогом лантана, поэтому в рамках представленной работы сорбционное поведение Ас моделировалось посредством растворов La. Также было принято решение аналогичным образом свести рассмотрение поведения суммы РЗМ к их аналогу – церию.

Для реализации эксперимента использовали сульфокатионит коммерческой марки Dowex Marathon C. Эксперимент вели с применением системы, состоящей из коллекторной и разделительной колонок, расположенных последовательно. Коллекторную колонку загружали катионитом, предварительно насыщенным La и Ce, а разделительную колонку загружали катионитом в NH_4^+ -форме и в Fe^{3+} -форме (в соотношении 1:1). В качестве элюирующего раствора был выбран раствор ЭДТА, концентрацию которого варьировали в диапазоне 0,0075–0,60 М. В качестве иона-замедлителя выбрано железо (Fe^{3+}) – оно образует с ЭДТА более прочные комплексы, чем Ce (РЗМ) и La (Ас). Значение рН элюирующего раствора составило 8,0. Элюирование вели в течение 60 суток.

По результатам эксперимента, наиболее эффективно для разделения La и Ce использовать раствор ЭДТА с концентрацией 0,0075 М. Это обеспечивает максимальное значение концентрации церия в элюате 300 мг/дм^3 , при этом концентрация лантана во всех фракциях, обогащенных церием, не превышает $0,8 \text{ мг/дм}^3$. Таким образом, применение хроматографии с ионом-замедлителем принципиально возможно для эффективного отделения актиния от суммы РЗМ.

**ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ
СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ НА ОСНОВЕ LaScO_3
НА КИНЕТИКУ МАССОПЕРЕНОСА В СИСТЕМЕ «МЕТАН–ОКСИД»**

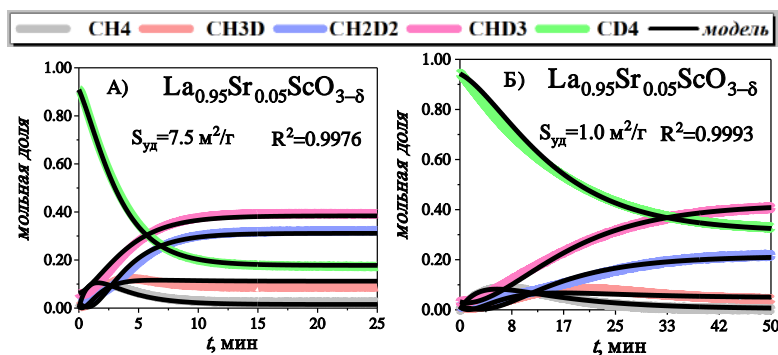
Ходимчук А.В.^(1,2), Захаров Д.М.⁽²⁾, Курумчин Э.Х.⁽²⁾

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

(2) Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Замещенные стронцием оксиды на основе LaScO_3 в настоящее время привлекают большое внимание в качестве перспективных компонентов топливных электродов ПКТЭ, что связано с их исключительной устойчивостью в сухих восстановительных средах (H_2 , CH_4). Однако, до настоящего момента влияние микроструктуры $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ на механизм массопереноса в системе «метан-оксид» оставалось неизученным.

Исследование механизма массопереноса водорода в системе «метан-оксид» выполняли на порошкообразных оксидах $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{ScO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{ScO}_{3-\delta}$ с различной микроструктурой ($S_{\text{уд}}=7.5, 1.0$ и $6.05, 10.8 \text{ м}^2/\text{г}$) методом изотопного обмена водорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы. Эксперименты выполняли с использованием масс-спектрометрической установки УНУ «Изотопный обмен», в интервале $400 - 700 \text{ }^\circ\text{C}$ при давлении метана 10 мбар. Расчет мольных долей изотопологов метана с различным содержанием дейтерия и протия выполняли с использованием нейронной сети. Обработку зависимостей мольных долей изотопологов метана от времени осуществляли в рамках теории пяти типов обмена, учитывающей количество атомов водорода, обменивающихся между метаном и твердым телом за один акт обмена.



Зависимости мольных долей изотопологов метана от времени, полученные для образцов $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{ScO}_{3-\delta}$ при $700 \text{ }^\circ\text{C}$ и обработанные в рамках теории пяти типов обмена

Обнаружено, что для всех оксидов механизм массопереноса постоянен и включает образование адсорбционных форм метана $(\text{CH}_x)_a$, где $x = 1 - 3$.

ИМПУЛЬСНЫЙ ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН КИСЛОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДОВ $\text{SrFe}_{0.2+x}\text{Co}_{0.7+y}\text{S}_z\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.05$)

Ходимчук А.В.^(1,2), Захаров Д.М.⁽²⁾, Поротникова Н.М.⁽²⁾, Курумчин Э.Х.⁽²⁾

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

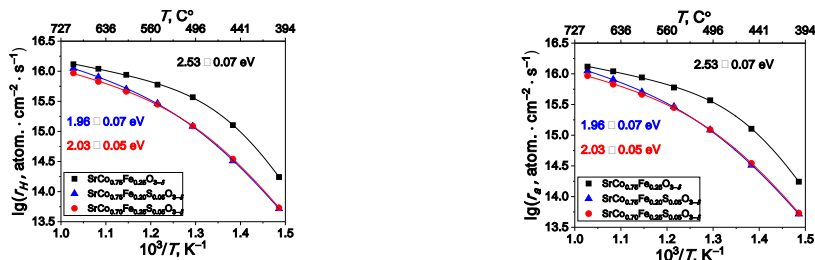
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Оксидные материалы со структурой перовскита, содержащие такие переходные металлы, как Fe и Co, являются перспективными материалами в качестве катодов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Оксидионное допирование серой в структуру перовскита $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ приводит к улучшению ионной проводимости и стабильности электродного материала. Целью работы является исследование кинетики и механизма обмена кислорода газовой фазы на поверхности $\text{SrFe}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{SrFe}_{0.25}\text{Co}_{0.7}\text{S}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{SrFe}_{0.2}\text{Co}_{0.75}\text{S}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$.

Кинетику взаимодействия кислорода газовой фазы с кислородом порошков оксидов исследовали методом импульсного изотопного обмена кислорода в интервале температур 300–700 °С при парциальном давлении кислорода 21.3 кПа в потоке смеси $^{18}\text{O}_2/\text{N}_2$ со скоростями потока 3.6 и 4.0 л/ч. Получены температурные зависимости скоростей межфазного обмена кислорода (r_{H}) и диссоциативной адсорбции кислорода (r_{a}) (см. рисунок).



Температурные зависимости скоростей: а) межфазного кислорода (r_{H}), б) диссоциативной адсорбции кислорода (r_{a}) для исследованных оксидов при парциальном давлении кислорода 21.3 кПа

Видно, что температурные зависимости скоростей r_{H} и r_{a} для всех исследуемых составов имеют неаррениусовский вид. Обработка экспериментальных данных в рамках двухступенчатого механизма обмена кислорода показала, что вероятность инкорпорирования кислорода в пределах ошибки равна 1, и скорость определяющей стадией обмена кислорода между O_2 и исследованными оксидами является диссоциативная адсорбция кислорода. Таким образом, механизм обмена кислорода для всех исследуемых составов соответствует одностадийной реакции диссоциативной адсорбции кислорода по r_2 типу: $^{36}\text{O}_2 + 2^{16}\text{O}_a \rightleftharpoons 2^{18}\text{O}_a + ^{32}\text{O}_2$. В работе обсуждаются модели для описания кинетики обмена кислорода.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРА НАПОР
ПРИ КОРРОЗИИ СТАЛИ-3 ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ***Юшкова А.В., Рылкина М.В.*Удмуртский государственный университет
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1

Защиту от коррозии нефтепромысловое оборудование, которое эксплуатируется при закачке воды в пласт для поддержания пластового давления, осуществляют с применением ингибиторов, эффективность которых определяется многими факторами, в том числе и температурным режимом. Ингибитор-бактерицид НАПОР-1012 представляет собой смесь четвертичной пиридиниевой соли, неионогенного ПАВ и катионоактивного фосфорсодержащего ПАВ в смеси органических растворителей [1].

Потенциодинамическим методом исследована эффективность ингибитора НАПОР – 1012 при коррозии стали-3 (ГОСТ-380- 2005) в интервале температур от 21 до 60 °С. Исследования проводили в модельной воде (МВ) №6 (ГОСТ 9.502-82) следующего состава, мг/дм³: NaCl – 410, Na₂SO₄ – 296, NaHCO₃ – 400, Ca(NO₃)₂ – 410. Общая минерализация МВ №6 составила 1,516 г/ дм³, рН = 8,08. Концентрация ингибитора НАПОР-1012 (С_{инг}) составляла 10÷60 мг/дм³. Все потенциалы приведены по шкале стандартного водородного электрода.

В МВ по мере повышения температуры потенциал коррозии (Е_{корр}) уменьшается от –0,22 В до –0,37 В, а плотность тока коррозии (i_{корр}) возрастает от 0,0024 мА/см² до 0,0186 мА/см². При температуре 21 °С при катодной поляризации (–0,30 ÷ –0,40 В) наблюдается незначительное изменение плотности тока, что обусловлено образованием пленки CaCO₃, которая, в свою очередь, препятствует доступу кислорода к поверхности стали-3. Пористость пленки CaCO₃ возрастает с повышением температуры, следовательно, доступ кислорода к поверхности стали становится интенсивнее, что ведет к снижению ее коррозионной стойкости. Показано, чем выше С_{инг}, тем больше i_{корр} во всем интервале температур. Если С_{инг} = 10 – 30 мг/дм³, то Е_{корр} остается практически неизменным и не зависит от температуры. При С_{инг} = 40 мг/дм³ и температуре выше 50 °С Е_{корр} увеличивается. При С_{инг} ≥ 50 – 60 мг/дм³ Е_{корр} уменьшается при повышении температуры до 30 °С, далее увеличивается. Установлено, что наибольшую эффективность ингибитор НАПОР-1012 проявляет при 60 °С и С_{инг} = 30 мг/л (z_{корр} = 25%). Низкий защитный эффект может быть связан с тем, что ингибитор НАПОР – 1012 применяется в высокоминерализованных средах, содержащих H₂S.

В МВ без и в присутствии ингибитора кажущаяся энергия активации (Е_{акт}) коррозии стали-3 выше 40 кДж/моль, т.е. контролирующим фактором является электрохимическая реакция.

1. ТУ 2458-025-12966038-2010. Ингибитор коррозии-бактерицид НАПОР-1012.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ СЕЛЕКТИВНОГО РАСТВОРЕНИЯ СПЛАВОВ Ni,Co-Zn

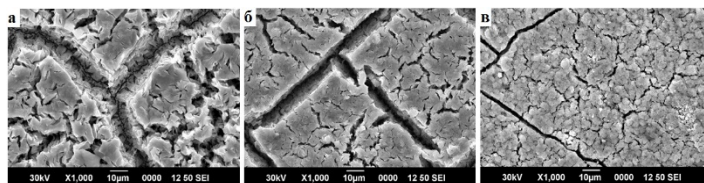
Амелина Н.С., Бирюков А.И.

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

В настоящее время исследование коррозионного поведения сплавов CoZn, CoNiZn и NiZn и получение высокопористых материалов на их основе является актуальной задачей. В данной работе исследовали травление сплавов CoZn, CoNiZn и NiZn в щелочных средах.

Сплавы-прекурсоры CoZn, NiZn, CoNiZn получали комбинированием электроосаждения Co, Ni и Co/Ni (1:1) на подложки из стали 20Х с последующим диффузионным насыщением цинком.

Полученные образцы подвергались травлению в 5М растворе NaOH. Долю стравленного покрытия определяли по разнице масс до и после травления. По истечении 100 минут травления, доля стравленного покрытия CoNiZn составила около 50%, CoZn – 20%, а для NiZn – 100% после 55 минут травления. Поверхность образцов после травления исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии. На поверхности образцов образовались трещины и различные дефекты, что, по-видимому, связано селективным растворением цинка (см. рисунок).



Электронно-микроскопические изображения покрытий после травления в 5М NaOH
(а – CoZn; б – CoNiZn; в – NiZn)

На всех образцах после травления присутствуют трещины и поры (толщина трещин (l, мкм): CoZn – 16 мкм; CoNiZn – 8 мкм; NiZn – 2 мкм). При увеличении содержания кобальта ширина трещин увеличивается. В то же время морфологическое развитие поверхности NiZn, по-видимому, выше, чем у CoZn и CoNiZn.

В процессе травления образцов в 5М растворе NaOH были получены катодные кривые, снятые через разные промежутки времени травления. Съемку катодных кривых проводили в 0,1М растворе NaOH при постоянном потенциале ($E = -1500$ мВ), со скоростью развертки 20 мВ/с. Катодный ток ($i_{\text{кат}}$, мА) возрастает при увеличении времени травления образцов и, соответственно, доли стравленного покрытия. После 100 минут травления в растворе NaOH $i_{\text{кат}}$ возрастает для CoZn в ~10 раз, а для CoNiZn в ~1,5 раза. В случае с NiZn, при достижении 100% доли стравленного покрытия, катодный ток возрастает в ~28 раз.

**КИСЛОРОД-ИОННЫЙ И ПРОТОННЫЙ ТРАНСПОРТ
ГЕКСАГОНАЛЬНОГО ПЕРОВСКИТА $Ba_5In_{1.5}Y_{0.5}Al_2ZrO_{13}$** *Андреев Р.Д., Анимица И.Е.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Оксиды со структурой перовскита вызывают большой научный интерес ввиду широких возможностей их применения. Одной из отраслей их применения является альтернативная энергетика, сложные оксиды используются в качестве твердых электролитов топливных элементов. Сложнооксидные материалы в зависимости от условий способны проявлять кислород-ионную и протонную проводимость. Важной задачей водородной энергетики, одной из отраслей альтернативной энергетики, которая в настоящее время стремительно развивается, является поиск материалов с высокими значениями протонной проводимости в среднем-температурном интервале (400–700 °С). Недавно возможность протонного транспорта была обнаружена в сложных слоистых структурах – анион-дефицитных гексагональных перовскитоподобных оксидах, которые могут быть охарактеризованы, как структуры когерентного срастания различных структурных блоков.

Целью работы является физико-химическое исследование гексагонального перовскитоподобного сложного оксида $Ba_5In_{1.5}Y_{0.5}Al_2ZrO_{13}$, представляющего собой структуру срастания, состоящую из чередующихся перовскитных блоков $BaZrO_3$ и двух кислород-дефицитных блоков $Ba_2In_{1.5}Y_{0.5}AlO_5[V_O]_1$. Исследуемое соединение и его производные можно рассматривать в качестве потенциальных материалов для протонообменных мембран в водородных топливных элементах.

В данной работе методом твердофазного синтеза впервые было получено соединение состава $Ba_5In_{1.5}Y_{0.5}Al_2ZrO_{13}$, была проведена его рентгенофазовая аттестация. Было установлено, что $Ba_5In_{1.5}Y_{0.5}Al_2ZrO_{13}$ характеризуется гексагональной сингонией и описывается пространственной группой P_{63}/mmc .

Процессы гидратации и формы нахождения протонов в исследуемом соединении были исследованы термогравиметрическим методом и ИК-спектроскопией. Было установлено, что исследуемое соединение способно к обратимому диссоциативному поглощению водяных паров из газовой фазы, а единственной формой существования протонов в структуре гидратированного соединения являются OH^- -группы. Транспортные свойства $Ba_5In_{1.5}Y_{0.5}Al_2ZrO_{13}$ исследовались в широком диапазоне температур, а также парциальных давлений кислорода и паров воды. Было установлено, что исследуемое соединение на воздухе является смешанными кислород-ионными проводниками, а также способно проявлять протонную проводимость в атмосферах с высоким содержанием паров воды. Произведенный расчет парциальных проводимостей и чисел переноса показал, что $Ba_5In_{1.5}Y_{0.5}Al_2ZrO_{13}$ характеризуется большим вкладом кислород-ионной и протонной проводимости по сравнению с исходным соединением.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-23-20003.

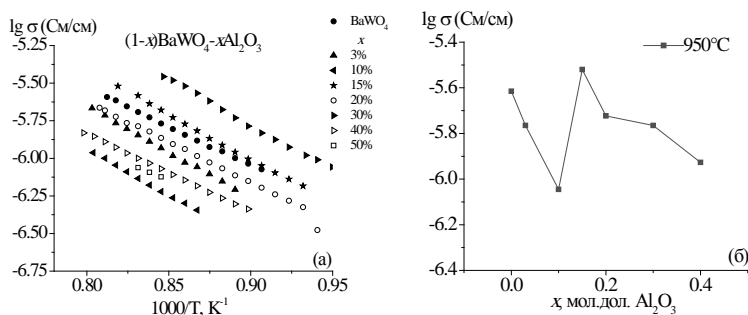
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ КОМПОЗИТОВ $\text{BaWO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$

Баранова А.Г., Гусева А.Ф., Пестерева Н.Н.

Уральский федеральный университет

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

В композитах на основе вольфраматов кальция и стронция со структурой шеелита при добавлении наноксида алюминия наблюдается рост проводимости на 1.5–2 порядка. Поэтому в настоящей работе предпринята попытка получить композиты на основе вольфрамата бария с дисперсной добавкой оксида алюминия, и исследовать их электропроводность. Композиты $\text{BaWO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ получены твердофазным методом. Содержание наноксида алюминия в композитах составляло 3, 10, 15, 20, 30, 40 и 50 мольных %. Для измерений электропроводности смеси BaWO_4 и Al_2O_3 прессовали на ручном гидравлическом прессе под давлением 64 кПа в брикеты толщиной 2 мм и диаметром 1 см, после чего спекали при 1000 °С в течение 10 часов. На торцевые поверхности наносили дисперсную платину. Зависимость электропроводности композитов от температуры и от концентрации представлена на рисунке.



Температурная (а) и концентрационная (б) зависимость электропроводности композитов $(1-x)\text{BaWO}_4 - x\text{Al}_2\text{O}_3$

Политермы проводимости в Аррениусовских координатах имеют линейный характер. В системе $\text{BaWO}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ композитный эффект отсутствует. На зависимости электропроводности композитов от состава присутствует большой разброс значений проводимости. Причиной этого, вероятно, является несовершенство методики приготовления композитов, не позволяющее получить однородное распределение дисперсной добавки по всему объему образца.

Результаты исследований получены в рамках выполнения государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (номер проекта 123031300049-8) с использованием оборудования УЦКП “Современные нанотехнологии” УрФУ (рег. № 2968), поддержанным Министерством науки и высшего образования РФ (проект № 075-15-2021-677).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ В РЕЖИМЕ КОНТРОЛИРУЕМОГО ДВУХСТРУЙНОГО ОСАЖДЕНИЯ НА РАЗМЕР ЧАСТИЦ

Бастриков Р.М.⁽¹⁾, Цыганок М.Е.⁽¹⁾, Машиковцев М.А.^(1,2), Тарасова Н.А.^(1,2)

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

⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Порошки диоксида циркония, характеризующиеся высокой прочностью, твердостью, трещиностойкостью, коррозионной и эрозионной стойкостью, стойкостью к тепловому удару, являются, на сегодняшний день, основой функциональной керамики. Которая в свою очередь находит применение в термобарьерных покрытиях, биокерамических изделиях, шлифовальных и полирующих материалах.

С помощью контролируемого двухструйного осаждения, которое позволяет контролировать не только pH реакционной смеси, но и размер частиц, уделили особое внимание влиянию длительности процесса осаждения на размер частиц.

Осаждение проводили в реакторе при непрерывном перемешивании с одно-временным дозированием в реакционную смесь азотнокислого циркония и водного раствора аммиака, при значений pH 5 и 6 с постоянной концентрацией раствора. В процессе осаждения отбирали пробы на 10, 20, 30, 50 и 200 минутах от начала осаждения.

На рисунке 1 показано сравнение изменения дисперсии у образцов pH5 и pH6 на протяжении осаждения.

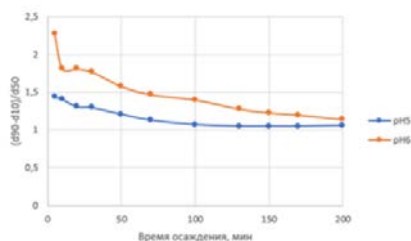


Рисунок 1. Изменение дисперсии

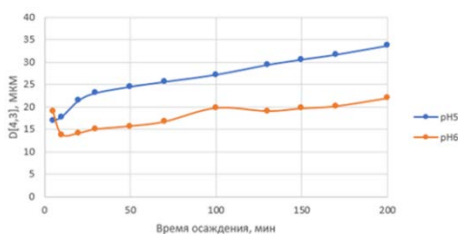


Рисунок 2. Изменение среднего диаметра

На рисунке 2 показано сравнение изменения среднего диаметра у образцов pH5 и pH6 на протяжении процесса осаждения.

На протяжении всего процесса осаждения дисперсия снижается, тогда как средний диаметр частиц после 30 минут осаждения у обоих образцов стабильно возрастает до окончания процесса осаждения. Дальнейшие исследования могли бы быть направлены на получение порошка диоксида циркония заданной дисперсности, диаметра и формы частиц.

**ПРОТОННЫЕ ПРОВОДНИКИ $Ba_2In_{1.7}M_{0.3}O_{5+\delta}$ (M=Ga, Ti, W):
ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ
ОТ ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ ПАРОВ ВОДЫ**

Бубнова П.О., Глинский Н.Н., Симонова Т.Д., Корона Д.В., Кочетова Н.А.

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

Кислородно-протонный проводник $Ba_2In_2O_5$ в широком интервале температур имеет низкие значения проводимости из-за упорядоченного расположения в структуре вакансий кислорода (тип браунмиллерита). Одним из методов стабилизации разупорядоченной структуры (тип перовскита) и улучшения транспортных свойств является метод замещения катионных позиций ионами другого сорта. Ранее были исследованы образцы на основе индата бария с частичным замещением In^{3+} на Ga^{3+} , Ti^{4+} , W^{6+} ; образцы демонстрировали повышение симметрии структуры и рост электропроводности. Интерес представляет изучение влияния типа заместителя на взаимодействие с водой и величину протонной проводимости при одинаковой степени замещения.

В настоящей работе были получены образцы $Ba_2In_{1.7}M_{0.3}O_{5+\delta}$ (M=Ga, Ti, W), изучены их термические свойства и общая электропроводность в зависимости от температуры и парциального давления паров воды.

Синтез осуществляли твердофазным методом из исходных веществ $BaCO_3$, In_2O_3 , Ga_2O_3 , TiO_2 и WO_3 . Реакционная смесь подвергалась ступенчатому отжигу при температурах 800–1200°C. Однофазность образцов подтверждена методом РФА (XRD-7000 Maxima, Shimadzu, Япония). Сложный оксид $Ba_2In_{1.7}Ga_{0.3}O_5$ характеризуется ромбической симметрией (пр.гр. $Ibm2$, $a=6.112 \text{ \AA}$, $b=15.606 \text{ \AA}$, $c=5.934 \text{ \AA}$). Образцы $Ba_2In_{1.7}Ti_{0.3}O_{5.15}$ и $Ba_2In_{1.7}W_{0.3}O_{5.45}$ имеют кубическую симметрию (пр.гр. $Pm3m$, $a=4.212 \text{ \AA}$ и $a=4.190 \text{ \AA}$, соответственно).

Термогравиметрические исследования (STA 409 PC Netzsch, Германия), выполненные на предварительно гидратированных образцах, показали уменьшение массы при нагреве, связанное с удалением воды из структуры. Основная потеря массы наблюдалась в интервале температур 200–400°C, выше 800°C масса стабилизировалась. Установлено, что количество воды в образцах пропорционально концентрации вакансий кислорода в структуре.

Электропроводность измеряли на керамических образцах методом электрохимического импеданса (Z-1000P, Elins, Россия) в частотном диапазоне 100 Гц – 3 МГц в сухой ($p_{H_2O}=3 \cdot 10^{-5}$ атм) и влажной ($p_{H_2O}=2 \cdot 10^{-2}$ атм) атмосферах в интервале 200–900 °С, и при температурах 550–400 °С при варьировании $p_{H_2O}=2 \cdot 10^{-2}$ – $3 \cdot 10^{-5}$ атм. Установлено, что при температурах ниже 600°C для всех образцов наблюдается увеличение общей электропроводности во влажной атмосфере, что связано с возникновением протонных дефектов и появлением протонной проводимости. При стадийном повышении p_{H_2O} в средних температурах общая электропроводность образцов линейно возрастает.

**СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ
Zn-ДОПИРОВАННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
НА ОСНОВЕ СТРУКТУРЫ КОГЕРЕНТНОГО СРАСТАНИЯ $Ba_7In_6Al_2O_{19}$**

Бушуева А.В., Корона Д.В., Анимица И.Е.

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

Современное общество озабочено проблемой наступающего энергетического голода. Прогнозы специалистов неутешительные: к концу этого столетия в мире практически не останется доступных углеводородных ресурсов. Энергетический голод – это не миф, это реальность. Учитывая рост загрязнения окружающей среды продуктами переработки углеводородов, ученые пришли к необходимости развития чистой водородной энергетики. В ее основе лежит создание и эксплуатация твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Поэтому задачей неорганического материаловедения является разработка новых материалов – компонентов ТОТЭ, обладающих комплексом функциональных свойств.

В настоящей работе синтезированы новые фазы $Ba_7In_6Al_2O_{19}$, $Ba_7In_6Al_{1,9}Zn_{0,1}O_{18,95}$ и $Ba_7In_{5,9}Zn_{0,1}Al_2O_{18,95}$, а также проведены измерения электропроводности с целью установления возможности реализации протонного переноса.

$Ba_7In_6Al_2O_{19}$ – сложный оксид, являющийся структурой когерентного срастания двух блоков кислород-дефицитной перовскитоподобной фазы Ba_2InAlO_5 и блока катион-дефицитной фазы $Ba_3In_4O_9$. В качестве допанта в настоящей работе выбран цинк по следующим причинам: при допировании цинком будут образовываться вакансии кислорода, так как заряд акцепторной примеси Zn'_{In} будет компенсироваться появлением соответствующего числа вакансий кислорода V''_O ; кроме того, введение цинка улучшит спекаемость образцов и позволит получить более плотную керамику.

Образцы были получены твердофазным синтезом из карбоната бария и оксидов, соответствующих металлов. Синтез проводили постадийно: после каждой термообработки (интервал температур 800–1200 °С) проводили перетирание в агатовой ступке в среде этилового спирта. Методом электрохимического импеданса измерены зависимости электропроводности от температуры в атмосферах воздуха и азота при различных влажностях.

По результатам измерения электропроводности было установлено, что фазы способны к инкорпорированию воды из газовой фазы и проявлению протонной проводимости.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда и Правительства Свердловской области № 22-23-20003, <https://rscf.ru/en/project/22-23-20003/>

**НОВЫЕ СОДОПИРОВАННЫЕ (Sr^{2+} , $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{La}^{3+}$)
СЛОИСТЫЕ ПЕРОВСКИТЫ НА ОСНОВЕ $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$:
ПРОЦЕССЫ ГИДРАТАЦИИ И ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ**

*Веринкина Е.М.⁽¹⁾, Абакумова Е.В.^(1,2), Бедарькова А.О.^(1,2),
Тарасова Н.А.^(1,2), Анимица И.Е.^(1,2)*

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

⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

На сегодняшний день, задачи, лежащие в области водородной энергетики, являются весьма значимыми для современного неорганического материаловедения и электрохимической энергетики. Будучи экологически чистым и достаточно доступным, водородное топливо представляет собой объект интереса многих ученых. Для создания протон-проводящих топливных элементов необходимо, в том числе, синтезировать электролиты с высоким уровнем протонной проводимости.

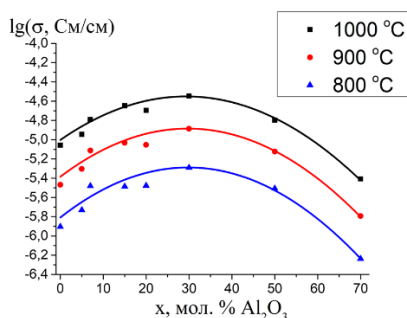
В связи с этим большого внимания заслуживают слоистые перовскиты со структурой Радлесдена-Поппера с общей формулой $\text{A}_{(n-1)}\text{A}'_2\text{B}_n\text{X}_{(3n+1)}$. Распространенным способом получения материалов данной структуры с улучшенными транспортными свойствами является метод гетеровалентного допирования. Наряду с этим, для данных структур было показано, что на подвижность ионных носителей (в том числе, протонов) значимое влияние оказывает радиус допанта. Комбинируя влияние геометрического фактора (радиуса допанта) с типом разупорядочения (гетеровалентное допирование), можно добиться значительно-го повышения протонной проводимости.

Рассмотренные в данной работе соединения были получены методом твердофазного синтеза. Исходные образцы (оксиды и карбонаты) были предварительно прокалены вследствие высокой гигроскопичности. Последующий синтез соединений проводился на воздухе при ступенчатом повышении температуры в интервале 800 – 1300 °С с промежуточными перетирами в агатовой ступке в среде спирта.

Целью данной работы является установление области гомогенности полученного твердого раствора, а также установление зависимости изменения электропроводности от содержания допантов в исходной фазе $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$. Методом импедансной спектроскопии были исследованы электрические свойства фаз в широком диапазоне температур (300–900 °С) при различных значениях парциальных давлений паров воды. По полученным результатам проведенных исследований были сделаны выводы о влиянии содержания допанта на протонную проводимость и процессы гидратации.

КОМПОЗИТНЫЙ ЭФФЕКТ В СИСТЕМЕ «SrWO₄ – Al₂O₃»*Гардт В.А., Гусева А.Ф., Пестерева Н.Н.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Композиты $(100-x)\text{SrWO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ получены твердофазным методом. Методами РФА и ТГ-ДСК подтверждены фазовый состав композитов и их термодинамическая стабильность соответственно. Морфология полученной керамики исследована методом СЭМ-ЭДА. Обнаружен композитный эффект гетерогенного допирования вольфраматов стронция: добавление 30 мольных процентов наноразмерного Al_2O_3 к SrWO_4 приводит к росту удельной электропроводности в 4 раза. В работе были получены зависимости проводимости композитов $(100-x)\text{SrWO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ от температуры, содержания дисперсной добавки и от парциального давления кислорода в газовой фазе. Было показано, что проводимость композитов $(100-x)\text{SrWO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ с разным содержанием оксида алюминия не зависит от давления кислорода, что указывает на ее ионный характер. Так же ионный характер проводимости композитов был подтвержден измерениями чисел переноса ионов кислорода методом ЭДС. Зависимость проводимости композитов $(100-x)\text{SrWO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ от мольного содержания дисперсной добавки Al_2O_3 представлена на рисунке.



Концентрационная зависимость электропроводности композитов $(100-x)\text{SrWO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$

При добавлении 1–30 мольных % Al_2O_3 электропроводность плавно возрастает. При больших концентрациях Al_2O_3 проводимость композита уменьшается, достигая значения проводимости Al_2O_3 . Такой вид концентрационной зависимости (кривая с максимумом) характерен для систем ионная соль-диэлектрик и описан в литературе в рамках перколяционной модели.

Результаты исследований получены в рамках выполнения государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (номер проекта 123031300049-8) с использованием оборудования УЦКП “Современные нанотехнологии” УрФУ (рег. № 2968), поддержанным Министерством науки и высшего образования РФ (проект № 075-15-2021-677).

ПРОТОННЫЙ ТРАНСПОРТ В СЛОИСТОМ ПЕРОВСКИТЕ $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$

*Гнатюк В.Д.⁽¹⁾, Абакумова Е.В.^(1,2), Бедарькова А.О.^(1,2),
Тарасова Н.А.^(1,2), Анимица И.Е.^(1,2)*

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

⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

В настоящее время активно создаются новые материалы с заданными свойствами для различных электрохимических устройств преобразования и накопления энергии, которые должны соответствовать таким требованиям, как высокая эффективность, низкая себестоимость, экологичность и безопасность. Хорошо удовлетворяя этим критериям, водородная энергетика может считаться одним из наиболее перспективных энергетических источников будущего. Поэтому, необходимо развитие систем для производства, транспортировки и преобразования водорода. Протонный керамический топливный элемент – это электрохимическое устройство, где основными элементами являются электролиты и электроды. Оно преобразовывает энергию реакции окисления водорода в электрическую энергию. Многие материалы исследуются в качестве потенциальных электролитических компонентов для этих устройств, но существует множество проблем, включая совместимость между электродами и электролитами. Наиболее изученными материалами с протонной проводимостью, используемыми как электролиты в протонных керамических топливных элементах, являются цераты-цирконаты бария BaCeO_3 - BaZrO_3 , характеризующиеся структурой перовскита. А такие перспективные электродные материалы, как никелаты и кобальтаты, имеют слоистую структуру. Следовательно, синтез протон-проводящих материалов со слоистой структурой очень важен с точки зрения совместимости между электролитом и электродными материалами.

Слоистые перовскиты описываются общей формулой $\text{AA}'_n\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$, где А - щелочноземельный металл, такой как барий или стронций, А' - редкоземельный металл, такой как лантан или неодим, и В - трехвалентный металл, такой как индий или скандий. Монослойные перовскиты $\text{AA}'\text{BO}_4$ ($n = 1$), такие как BaNdScO_4 , SrLaInO_4 и другие составы на их основе в качестве протонных проводников были впервые исследованы и описаны несколько лет назад. Также выявлены основные закономерности протонного переноса в допированных монослойных перовскитах. Было доказано, что двухслойные перовскиты $\text{AA}'_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($n = 2$), такие как $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ и $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$, описанные как материалы с протонной проводимостью в 2022 году, являются протонными проводниками при температуре ниже 350°C во влажном воздухе. Соответственно, двухслойные перовскиты являются перспективным классом материалов с точки зрения их протонной проводимости. В настоящем исследовании слоистый перовскит $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ был впервые исследован в качестве протонного проводника. Были выявлены локальная структура, возможность поглощения воды и протонного переноса.

ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКИЙ ПЕРЕНОС АНИОННОГО КОМПЛЕКСА $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ С ДОКСОРУБИЦИНОМ

Гусейнова А.А., Андреева М.А., Тонкушина М.О.,

Гагарин И.Д., Терзиян Т.В., Остроушко А.А.

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

Чрескожный электрофорез является одним из способов эффективной транспортировки лекарственных средств в патологическую область в организме человека или животного. Благодаря наличию большого заряда и способности связывать лекарственные препараты, нанокластерный полиоксометаллат $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ может с одной стороны выступать в качестве безопасного носителя лекарств в процедуре электрофореза, с другой после проникновения через кожу в область патологии обеспечить постепенное высвобождение лекарства и его пролонгированное действие. В качестве переносимого препарата был выбран противоопухолевый препарат – доксорубин (DOX), образующий координационный комплекс $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}(\text{DOX})_{12}$, в растворе присутствующий в виде аниона. Электротранспорт $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}(\text{DOX})_{12}^{n-}$ изучали с использованием оригинальной электрофоретической установки. Определение количества доксорубина, перенесенного через нативную кожную мембрану в процессе электрофореза в течение 40 минут, производили методом люминесцентной спектроскопии. Для расчета коэффициентов диффузии использовали приближение однослойной однородной мембраны с граничными и начальными условиями и метод конечных разностей для численного решения уравнения Нернста–Планка (см. таблицу).

Рассчитанные коэффициенты диффузии

Переносимое вещество	Концентрация доксорубина в приемном растворе $\times 10^{-8}$, моль/л	Коэффициент диффузии $\times 10^{-10}$, $\text{м}^2/\text{с}$
DOX	1,73	1,75
DOX	1,96	1,79
$\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}(\text{DOX})_{12}$	9,44	0,858
$\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}(\text{DOX})_{12}$	3,50	0,519

Кроме того, проведено детальное исследование комплексообразования $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ с доксорубицином в водном растворе методом спектрофотометрии в области избыточных количеств препарата (по сравнению с составом координационного комплекса $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}(\text{DOX})_{12}$). Получены зависимости ζ -потенциала от соотношения компонентов. Сопоставление полученных данных показало, что при добавлении избытка доксорубина, он способен к электростатическому связыванию с $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ в растворе вплоть до соотношения 22:1 (при максимальном возможном заряде кластера –22).

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования РФ, проект 123031300049-8.

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Pr-ЗАМЕЩЕННОГО СЛОИСТОГО ПЕРОВСКИТА НА ОСНОВЕ BaLaInO₄

*Давлетбаев К.^(1,2), Абакумова Е.В.^(1,2), Бедарькова А.О.^(1,2),
Тарасова Н.А.^(1,2), Анимица И.Е.^(1,2)*

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

⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

В настоящее время развитие водородной энергетики имеет важное техническое, экономическое и научное значение. Для совершенствования эффективности и безопасности получения энергии с использованием водорода, активно ведутся исследования в области нахождения оптимальных протонных проводников, способных функционировать в температурных интервалах 300 – 700 °С. Как правило, в качестве подобных веществ выступают соединения со структурой перовскита или производной от нее. Перспективными являются керамики с блочно-слоевой структурой, которая представляет собой последовательно чередующиеся перовскитные блоки (A'BO₃), между которыми находятся слои АО типа каменной соли. Структуру можно представить с помощью общей формулы (АО)(A'BO₃). Слоистое строение позволяет достигать на порядок величины больших значений концентрации протонов в сравнении с классическими перовскитами. На протонную проводимость соединений напрямую влияет внедрение в кристаллическую решетку иных ионов. Показано, что замещения в катионной подрешетке La и In приводят к повышению электропроводности примерно на 1.5 порядка.

В настоящей работе был синтезирован слоистый перовскит BaLa_{0.9}Pr_{0.1}InO₄, была проведена его рентгенографическая аттестация. Путем термогравиметрического исследования изучены процессы гидратации образца. Транспортные свойства были проанализированы на основе данных, полученных с помощью метода импедансной спектроскопии при варьировании параметров среды (Т, рН₂О, рО₂).

Работа выполнена при поддержке фонда РФФ, проект №22-79-1003.

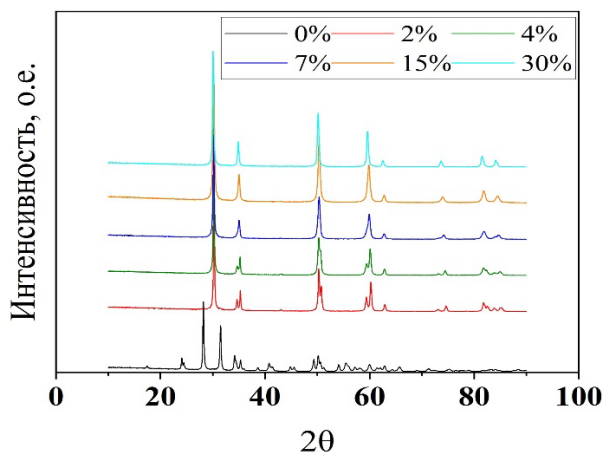
СИНТЕЗ ПОРОШКОВ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ИТТРИЯ С ПОМОЩЬЮ КОНТРОЛИРУЕМОГО ОСАЖДЕНИЯ

Домашенков М.А., Буйначев С.В., Машковцев М.А.

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

Стабилизированный диоксид циркония (СДЦ) применяется во многих областях промышленности для создания термобарьерных покрытий, керамических изделий в медицине. Также, СДЦ используется в электролитах твердооксидных электрохимических устройств. исследование влияния добавки иттрия на процесс осаждения гидроксида циркония в ходе контролируемого двухструйного осаждения (КДО).

Осаждение гидроксида циркония проводили методом КДО при постоянном значении pH равном 5 и различном содержании иттрия, которое составило 0, 2, 4, 7, 15 и 30 массовых процента от суммы оксидов. В работе провели исследование гранулометрического состава осадков, формы частиц, степени соосаждения иттрия и фазового состава (см. рисунок).



Рентгенограмма порошков оксидов циркония с различным содержанием иттрия после обжига при 1000 °С.

Для всех образцов характерна сфероидальная форма частиц. Средний диаметр частиц образцов с содержанием иттрия от 0 до 15% постоянно возрастает. Увеличение содержания иттрия до 30 мас. % приводит к снижению среднего диаметра. Добавка иттрия значительно влияет на изменение размера частиц в ходе осаждения. Степень соосаждения иттрия к концу осаждения находится в интервале от 60 до 80%. В ходе осаждения были получены порошки СДЦ с различной модификацией: моноклинной (0%), тетрагональной (2%, 4% и 7%) и кубической (15% и 30%).

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОДОПИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ПЕРОВСКИТА LaScO_3**

Егорова А.В.^(1,2), Белова К.Г.^(1,2), Тарасова Н.А.^(1,2), Анимица И.Е.^(1,2)

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

⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Поиск новых функциональных материалов для применения их в различных электрохимических устройствах в настоящее время остается актуальным. Среди таких материалов наибольшее применение находят сложные оксиды со структурой перовскита. Эти соединения могут проявлять высокую ионную (O^{2-} или H^+) проводимость, поскольку они могут адаптироваться к дефициту кислорода $\text{ABO}_{3-\delta}$. Открытие высокой ионной проводимости в содопированном по 10 мол% ионами $\text{Sr}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ галлате лантана, побудило исследователей к применению этой стратегии замещения к другим перовскитам LaMeO_3 .

Среди перовскитов с трехзарядными катионами в составе важное место занимает скандат лантана. Проводимость недопированного LaScO_3 низка, и составляет даже при 900 °С приблизительно 10^{-5} См/см. Однако модифицированный перовскит LaScO_3 обладает высокой кислородно-ионной и протонной проводимостями. В сухой атмосфере акцепторнодопированный скандат представляет собой смешанный кислородно-ионный и дырочный проводник. В атмосфере с высоким давлением водяного пара общая проводимость может быть увеличена с ростом парциального давления воды за счет появления протонного вклада. Протонные дефекты возникают в результате включения молекул воды в кислородные вакансии и образования ОН-групп. Дальнейшая модификация этой фазы путем содопирования в обе катионные подрешетки может открыть путь к созданию новых проводников.

В настоящей работе проведено гетеро-и изовалентное содопирование катионных подрешеток LaScO_3 . Исследована возможность их синтеза по стандартной керамической технологии, уточнена структура полученных сложных оксидов. Методами ТГ-ДСК-МС исследованы процессы гидратации.

Методом электрохимического импеданса получены температурные зависимости общей электропроводности в интервале температур 300–1000 °С в сухой ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \cdot 10^{-5}$ атм) и влажной ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$ атм) атмосферах. Введение допанта оказало положительное влияние на электрические характеристики, за счет появления дополнительного кислородного дефицита. В ходе работы определены наиболее перспективные пути содопирования.

ИОННЫЙ ТРАНСПОРТ В ДОПИРОВАННЫХ ($\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{La}^{3+}$; $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{In}^{3+}$) СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТАХ НА ОСНОВЕ $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$

*Завиралова В.Д.⁽¹⁾, Абакумова Е.В.^(1,2), Бедарькова А.О.^(1,2),
Тарасова Н.А.^(1,2), Анимица И.Е.^(1,2)*

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

⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

21 век ставит много сложных задач перед человечеством, включая защиту и улучшение качества окружающей среды и создание и развитие новых источников энергии. Эти две задачи тесно связаны со времен использования горючих ископаемых, приводящих к загрязнению окружающей среды, запас которых, к тому же, ограничен. Таким образом, проблема создания экологичного и эффективного источника энергии очень важна.

Электрохимические устройства, работающие на водороде, занимают значительное место в сфере водородной энергетики. Каждое из них очень нуждается в передовых керамических материалах с улучшенными свойствами, одно из которых – высокий уровень протонной проводимости. В общем случае электропроводность возрастает с увеличением концентрации переносчиков заряда и ростом их подвижности. Традиционные высокотемпературные протон-проводящие материалы – это допированные цераты и цирконаты щелочноземельных металлов. Возможность воды проникать в их кристаллическую структуру обеспечена кислородными вакансиями, которые образованы в результате допирования. Концентрация протонов в их структуре напрямую зависит от концентрации кислородных вакансий и не превышает 0,2 моль для акцепторно-допированных классических перовскитов.

Слоистые перовскиты $\text{BaLa}_n\text{In}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2$), которые могут быть названы структурой Раддлесдена-Поппера, состоят из перовскитных блоков, содержащих октаэдры $[\text{InO}_6]$ и Ba/LaO ($n = 1$) или LaO ($n = 2$) слои. Экваториальные атомы кислорода связывают октаэдры $[\text{InO}_6]$, и осевые атомы кислорода не связаны между собой. Это обеспечивает большую гибкость слоистых перовскитов по сравнению с классическими перовскитами. Допированные соединения, основанные на однослойной структуре BaLaInO_4 , могут увеличивать концентрацию до 2 моль H_2O на формульную единицу, что на порядок выше, чем в акцепторно-допированных перовскитах. Ранее было показано, что допированные монослойные перовскиты на основе BaLaInO_4 являются перспективными протонными проводниками. Двуслойные перовскиты на основе $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ также являются перспективными в аспекте реализации в них протонного переноса. В настоящей работе впервые была изучена возможность протонного переноса в содопированных слоистых перовскитах на основе $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$. Получены новые слоистые перовскиты методом содипирования ($\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{La}^{3+}$; $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{In}^{3+}$), изучены их физико-химические свойства.

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{YbO}_{3-\delta}$

Калашикова А.С.⁽¹⁾, Касьянова А.В.^(1,2), Медведев Д.А.^(1,2)

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

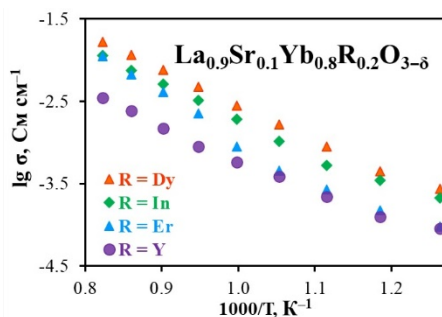
⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Материалы на основе LaYbO_3 являются перспективными представителями класса высокотемпературных протонных проводников. Повышенный интерес к данным материалам обусловлен их высокой химической устойчивостью, что позволяет применять их в условиях агрессивных сред (наличие CO_2 , влажность, высокие температуры). Основным препятствием для использования материалов на практике является невысокий уровень проводимости. Ранее было установлено, что введение акцепторной примеси в А-подрешетку позволяет увеличить уровень общей проводимости материала. В данной работе будет исследовано влияние изовалентного допирования В-подрешетки на транспортные свойства электролита состава $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Yb}_{0.8}\text{R}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{R} = \text{In}, \text{Er}, \text{Y}, \text{Dy}$).

Порошки состава $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Yb}_{0.8}\text{R}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{R} = \text{In}, \text{Er}, \text{Y}, \text{Dy}$) получали цитрат-нитратным методом. Синтез проводили в две стадии при температурах 1050 °С и 1100 °С с выдержкой 5 ч. Спекание керамических образцов выполняли при 1400 °С в течение 5 ч. Фазовый состав полученных соединений и их кристаллическую структуру контролировали методом рентгенофазового анализа с помощью дифрактометра Rigaku D/MAX-2200VL/PC. Транспортные свойства материалов в различных атмосферах исследовали четырехзондовым методом на постоянном токе (ZIRCONIA-318).

Было установлено, что материалы являются однофазными и обладают кристаллической структурой типа перовскита с пространственной группой $\text{Pn}a2_1$. Наивысшим уровнем проводимости обладает образец, допированный диспрозием (2,8 мСм см⁻¹ при 700 °С, см. рисунок), что находится в соответствии со стericкими эффектами, вызванными введением катиона с большим ионным радиусом.



Температурные зависимости общей проводимости электролитов состава $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Yb}_{0.8}\text{R}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{R} = \text{In}, \text{Er}, \text{Y}, \text{Dy}$) в воздушной атмосфере

ПОЛУЧЕНИЕ, ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ S-ЗАМЕЩЕННОГО ИНДАТА БАРИЯ*Кондратова К.В., Кочетова Н.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Одной из актуальных областей современного материаловедения является поиск функциональных материалов для водородной энергетики, в частности, для создания топливных элементов. В качестве электролитов с кислородно-ионной и протонной проводимостью интерес вызывают сложные оксиды с перовскитной или перовскитоподобной структурой, содержащие вакансии кислорода.

Сложный оксид $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ имеет структуру браунмиллерита с упорядоченным расположением вакансий, что приводит к снижению электропроводности. Улучшить его транспортные свойства можно путем оксоанионного замещения, то есть введением неметаллического элемента (Si, P, S и т.д.) в катионную подрешетку индия. В результате в структуре вместо полиэдров $[\text{InO}_n]$ образуются тетраэдрические группировки $[\text{EO}_4]$, число вакансий кислорода уменьшается, они разупорядочиваются, структура описывается как дефектный перовскит.

В настоящей работе были получены и исследованы S-содержащие твердые растворы состава $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{S}_x\text{O}_{5+1.5x}$ ($x=0.1; 0.2; 0.3$). Образцы были получены методом твердофазного синтеза из исходных реагентов BaCO_3 , In_2O_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Смесь подвергалась ступенчатому отжигу при температурах 800, 1000 и 1250 °С. Полученные образцы были аттестованы методом рентгенофазового анализа (XRD-7000, Maxima, Shimadzu, Япония). Было показано, что с ростом x наблюдается увеличение симметрии структуры. Образец $\text{Ba}_2\text{In}_{1.9}\text{S}_{0.1}\text{O}_{5.15}$ имеет ромбическую структуру с параметрами $a=6.064(5)\text{Å}$, $b=5.924(5)\text{Å}$, $c=16.971(3)\text{Å}$. Образец $\text{Ba}_2\text{In}_{1.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_{5.3}$ описывается тетрагональной структурой с параметрами $a=6.001(4)\text{Å}$, $c=16.818(7)\text{Å}$. Образец $\text{Ba}_2\text{In}_{1.7}\text{S}_{0.3}\text{O}_{5.45}$ имеет кубическую структуру типа перовскита, $a=4.220(4)\text{Å}$.

Возможность внедрения молекул воды в структуру было исследовано методом термогравиметрического анализа (Netzsch, Германия). Было установлено, что количество воды в образцах снижается с ростом содержания серы, при уменьшении вакансий кислорода.

Электрические свойства образца исследовали методом импедансной спектроскопии (Elins Z-1000P, ООО «Элинс», Россия) при 100Гц–1МГц в сухой ($p\text{H}_2\text{O}=3\cdot 10^{-5}$ атм) и влажной ($p\text{H}_2\text{O}=2\cdot 10^{-2}$ атм) атмосферах в интервале температур 200–900 °С. Было установлено, что во влажной атмосфере происходит рост электропроводности, что свидетельствует о появлении протонного переноса. Общая электропроводность в ряду исследованных составов возрастает при увеличении содержания серы, что связано с ростом подвижности ионных носителей тока (ионов кислорода, протонов) при разупорядочении вакансий кислорода и изменении симметрии структуры с ростом x .

ЭФФЕКТИВНОСТЬ МОЛИБДЕНОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТАЛИ 12X18H10T В РАСПЛАВЕ FLiNaK

Никитина Е.В.^(1,2), Кузнецова А.В.^(1,2), Селиверстов К.Е.⁽²⁾,
Карманович Д.С.^(1,2), Камышев А.В.^(1,2)

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

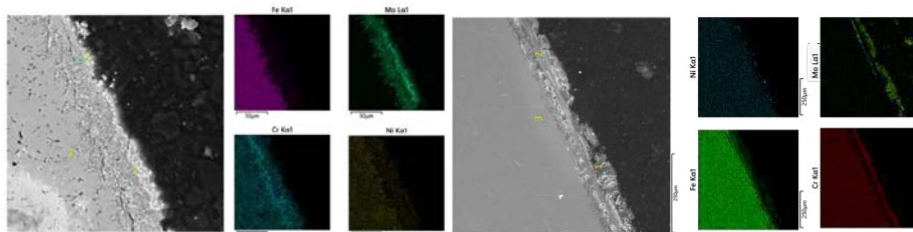
⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Определение коррозионной стойкости молибденового покрытия были проведены коррозионные испытания при температуре в диапазоне 550–650 °С в эвтектическом расплаве FLiNaK. Время выдержки составило 24 часа.

Скорости коррозии образцов с покрытием

Скорость коррозии г/м ² ч при температуре:		
550	600	650
0,19 ±0,01	0,37 ±0,02	0,69 ±0,03

Эффективность покрытия при 550 °С составляет 568,4%; полученные покрытия являются крайне чувствительными к росту температуры технологической среды.



Морфология образцов стали 12X18H10T с молибденовым покрытием до выдержки в расплаве FLiNaK и после коррозионных испытаний

По данным МРСА образцов стали 12X18H10T с молибденовым покрытием, выдержанных в расплаве FLiNaK при температуре 550 °С в течении 24х часов, наблюдается перераспределение концентрации хрома в приповерхностном объеме. Это связано с диффузией хрома через микропоры в молибденовом покрытии, а также на дефектных участках покрытия. Сплошность молибденового покрытия по поверхности составила 85- 90%.

Работа выполнена при поддержке РФФИ 20-21-00022 Росатом.

РОЛЬ ТЕМПЕРАТУРЫ В СИНТЕЗЕ MoO_3 *Луканин Д.С.*Уральский Федеральный Университет
620022, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Триоксид молибдена широко используется в изготовлении газовых сенсоров, фото- и электрохромных устройств, батарей и электродов суперконденсаторов, так как является фоточувствительным непрямозонным полупроводником n-типа с шириной запрещенной зоны от 2,8 до 3,6 эВ. Обширность и гибкость его применения обусловлены существованием различных полиморфных модификаций.

Целью настоящей работы является получение и изучение оксида молибдена орторомбической сингонии $\alpha\text{-MoO}_3$. Синтез образцов проводили гидротермаль-но-микроволновым методом с последующим отжигом в печи. В качестве источника молибдена использовали гептамолибдата аммония, кислотность рабочего раствора устанавливали винной кислотой. Согласно данным РФА, после отжига, полученные образцы кристаллизуются в орторомбической сингонии или в виде композита $\alpha\text{-MoO}_3/\text{C}$ (см. рисунки 1–2).

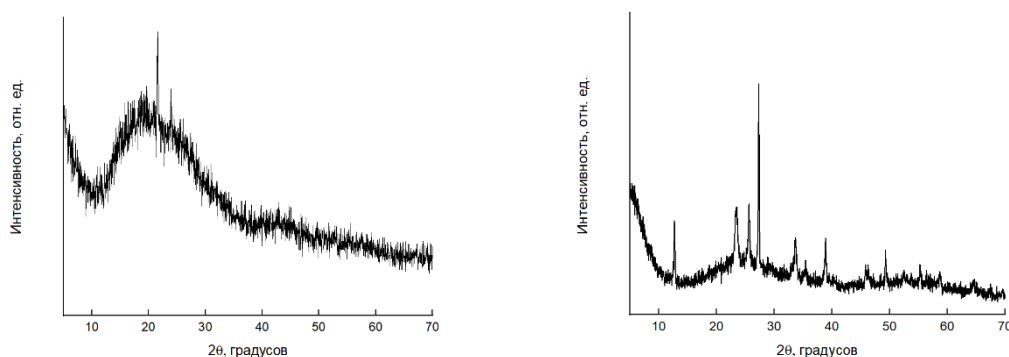


Рисунок 1. Рентгенограмма образца: слева – без отжига; справа – после отжига при 350 °С

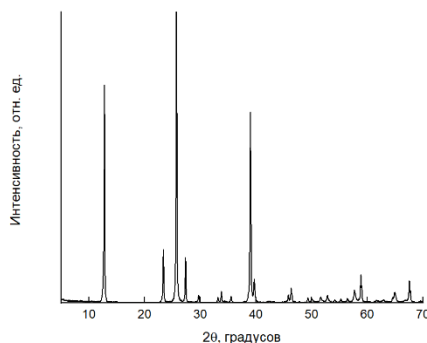


Рисунок 2. Рентгенограмма образца после отжига при 550 °С

ФОТОРАЗЛОЖЕНИЕ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО ПРИ УЧАСТИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК CuS, ЛЕГИРОВАННЫХ НИКЕЛЕМ

Лысанова М.А.⁽¹⁾, Маскаева Л.Н.^(1,2)

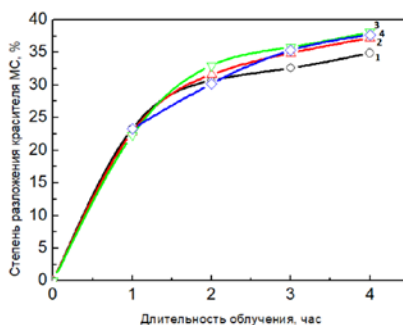
⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

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

Процесс фотокаталитического разложения соединений является одним из перспективных способов очистки сточных вод от органических загрязнителей. Настоящая работа посвящена исследованию фоторазложения органического красителя метиленовый синий (МС) под воздействием видимого света в присутствии тонких пленок CuS, легированных никелем.

Для исследования фотокаталитических свойств полученные гидрохимическим осаждением пленки CuS площадью поверхности $24 \cdot 15 \text{ мм}^2$ помещали в 10^{-5} моль/л раствор МС объемом 10 мл. Определение степени деколоризации МС под воздействием видимого света проводили измерением оптической плотности раствора на спектрофотометре ПЭ-5300ВИ.

Кинетические зависимости степени фоторазложения красителя от длительности облучения МС в присутствии тонкопленочного катализатора CuS(Ni), осажденного на ситалловые подложки, приведены на рисунке.



Кинетические зависимости степени фоторазложения красителя от длительности облучения МС в присутствии тонкопленочного катализатора CuS(Ni), осажденного на ситалловые подложки из реакционной смеси, содержащей NiSO_4 , моль/л: 0 (1), 10^{-3} (2), $5 \cdot 10^{-3}$ (3), 10^{-2} (4)

Легирование сульфида меди никелем позволило увеличить эффективность фотокатализатора на 9%, что может быть связано с изменением электронной структуры и увеличением количества каталитически активных центров на поверхности полупроводника.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 075-15-2022-1118 «29» июня 2022 г.).

КОЭФФИЦИЕНТ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУЧЕННОГО ДЕАЛЛОИНГОМ МИКРОПОРИСТОГО ПАЛЛАДИЯ

Маркелова Н.И.⁽¹⁾, Ситников Л.В.⁽²⁾, Кулик Н.П.⁽²⁾, Ткачев Н.К.⁽²⁾

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

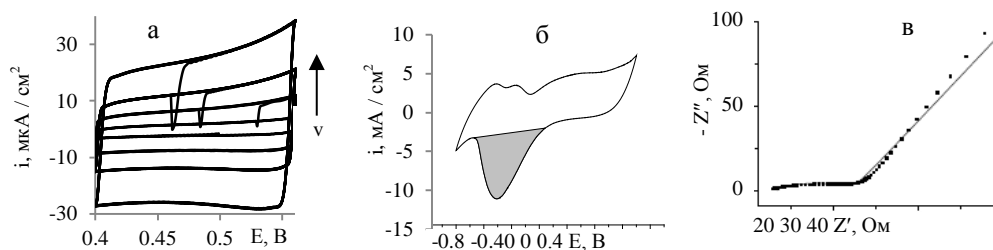
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Уникальные свойства пористых металлических структур обусловлены высокой площадью их поверхности, которая может контактировать с жидкой или газовой фазой и откликаться на электрические импульсы. Цель настоящей работы – оценить соотношение реальной $S_{\text{реал}}$ и геометрической площади $S_{\text{геом}}$, то есть определить коэффициент шероховатости ($f = S_{\text{реал}} / S_{\text{геом}}$) поверхности микропористого палладия, полученного селективным анодным растворением сплава $\text{Ag}_{58}\text{Pd}_{42}$ в расплаве $(\text{CsCl})_{0.455}(\text{KCl})_{0.245}(\text{NaCl})_{0.30}$ при температуре 540 °С.

Величины f находили, сопоставляя результаты измерения емкости двойного электрического слоя и заряда, пошедшего на восстановление адсорбированного кислорода для образцов микропористого и гладкого палладия. При комнатной температуре снимали кривые ЦВА в водном растворе 0.5 М H_2SO_4 в области заряжения двойного слоя при варьировании скорости развертки потенциала v (рисунок, а), а также в 0.1 М NaOH при $v = 0.1$ В/с в широком интервале потенциалов (рисунок, б). Расчеты проводили по углу наклона зависимости плотности тока от скорости развертки потенциала и площади пика десорбции кислорода. Емкость двойного слоя определяли также на основании импедансных измерений в буферном фосфатном растворе с $\text{pH} = 7.4$ (рисунок, в).



ЦВА-кривые в растворах 0.5 М H_2SO_4 (а) и в 0.1 М NaOH (б), спектр импеданса в фосфатном растворе (в) микропористого палладия

Связанные с емкостью двойного слоя величины f , которые были вычислены на основе серии циклограмм и определены с помощью спектров импеданса, оказались близки (40 и 56 соответственно). Площадь электрохимически активной поверхности (146), установленная методом десорбции кислорода, оказалась значительно больше, что может быть обусловлено наличием нескольких слоев атомов О на поверхности электрода.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ДЕАЛЛОИНГ СПЛАВА Al-Pd В РАСПЛАВЕ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Машкина А.Д.⁽¹⁾, Ситников Л.В.⁽²⁾, Кулик Н.П.⁽²⁾, Ткачев Н.К.⁽²⁾

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

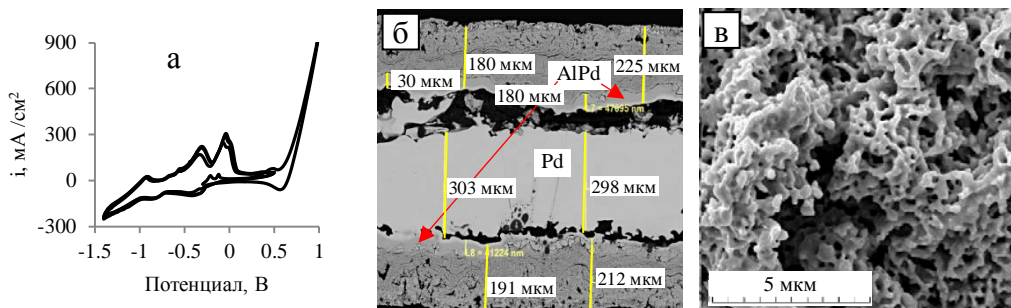
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Повышение адсорбционной способности и каталитической активности палладия может быть достигнуто созданием непрерывных пористых структур на его поверхности. Использование высокотемпературных солевых расплавов в качестве среды позволяет в одном реакторе осуществить три операции: электрохимическое осаждение более активного металла на поверхность палладия, гомогенизацию образующегося сплава и его селективное анодное растворение. Цель настоящей работы – сформировать пористый слой на поверхности гладкого палладия, синтезировав сплав-покрытие Al-Pd и удалив затем из него алюминий.

Алюминий осаждали на палладиевую пластинку толщиной 0.5 мм в расплаве $(\text{LiCl})_{57}(\text{CsCl})_{26}(\text{KCl})_{17} + 3 \text{ мол.}\% \text{ AlF}_3$ при потенциале -1.5 В относительно хлоридсеребряного электрода сравнения и температуре $780 \text{ }^\circ\text{C}$. После гомогенизации в течение 1 часа ячейку охлаждали до $460 \text{ }^\circ\text{C}$, снимали цикловольтамперограмму (рисунок, а) и проводили электролиз при выбранном потенциале -0.2 В . На поперечном срезе образца после эксперимента (рисунок, б) виден сохранившийся слой палладия протяженностью около 300 мкм , к нему неплотно примыкают с двух сторон слои интерметаллида AlPd эквиатомного состава толщиной $30 - 40 \text{ мкм}$, затем идут рыхлые области не полностью деаллоированного сплава, содержащие от 2 до $9 \text{ мол.}\% \text{ Al}$. Размеры пор и лигаментов лежат в интервале от 0.5 до нескольких микрометров (рисунок, в). Толщина исходной пластинки увеличилась вдвое, реальная площадь поверхности примерно в 200 раз превысила геометрическую.



ЦВА-кривая палладия в расплаве $(\text{LiCl})_{57}(\text{CsCl})_{26}(\text{KCl})_{17} + 3 \text{ мол.}\% \text{ AlF}_3$ при $780 \text{ }^\circ\text{C}$ (а); поперечное сечение (б) и поверхность (в) образца после эксперимента

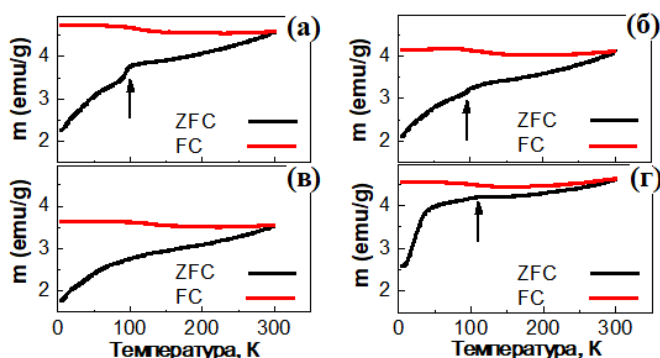
ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕХОДА ВЕРВЕЯ В МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦАХ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВЗРЫВА ПРОВОЛОКИ

Михневич Е.А., Андреев С.В., Свалов А.В., Курляндская Г.В.

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

Магнитные частицы оксидов железа вызывают большой интерес. В оксиде Fe_3O_4 (магнетите) наблюдается переход металл–диэлектрик, переход Вервея (VT): кубическая структура преобразуется в моноклинную, состоящую из четырех ромбоэдрически искаженных кубических ячеек. Наличие VT можно определить с помощью измерения термомагнитных кривых типа ZFC-FC (измерение величины магнитного момента с увеличением температуры образца, охлажденного до 5 К без магнитного поля или в магнитном поле). Цель данной работы - сравнительный анализ особенностей структуры и магнитных свойств наночастиц (МНЧ) магнетита, полученных методом электрического взрыва проволоки (ЭВП), в режимах, когда VT наблюдается в исходном состоянии.

МНЧ магнетита исследовали в исходном состоянии (0Н) и после измельчения в шаровой мельнице в течении 1 (1Н) и 7 часов (7Н). Данные измерения величины удельной поверхности и рентгенофазового анализа указывают на близость среднего размера МНЧ (около 45 нм) всех ансамблей при небольшом увеличении количества мелкой фазы для 7Н. На кривых ZFC-FC, измеренных с помощью сквид-магнетометра (см. рисунок), видно, что наблюдаемое около 100 К для образца 0Н резкое изменение магнитного момента на кривой FC исчезает для образца 7Н. Для сравнения на рисунке также представлены кривые ZFC-FC коммерческого магнетита (средний размер около 400 нм), где VT сильно размыт. Таким образом, наблюдаемый переход VT связан не с изменением среднего размера ЭВП МНЧ, а с увеличением степени дефектности их микроструктуры.



ZFC-FC кривые МНЧ магнетита (а – 0Н, б – 1Н и в – 7Н) и микрочастиц коммерческого магнетита (г) в магнитном поле 100 Э. Стрелкой указан VT переход.

Работа выполнена Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00025, <https://rscf.ru/project/23-29-00025/>

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ДОПАНТА НА ЦИТОТОКСИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ БИОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНАТА ЛАНТАНА

*Мушников А.Е.^(1,2), Антонец Ю.Я.⁽¹⁾, Улитко М.В.⁽¹⁾,
Бедарькова А.О.^(1,2), Тимофеев К.А.⁽²⁾, Гарасова Н.А.^(1,2)*

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

⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

На сегодняшний день задача создания материалов с заданными свойствами является чрезвычайно актуальной. Керамические материалы используются в широком диапазоне применений: от медицинских целей до энергетических приложений. Все эти очень разные направления имеют общую цель – улучшение жизни человека. Так, развитие направления биокерамики необходимо для получения новых высокотехнологичных материалов для эндопротезирования. Известная на сегодняшний день циркониевая керамика (допированный оксид циркония ZrO_2) отличается хорошими механическими характеристиками, низким коррозионным потенциалом, отсутствием цитотоксичности и минимальной тропностью к бактериальной адгезии, что определяет возможность ее применения в качестве остеозамещающего материала. В связи с этим весьма актуальной является задача модифицирования химического состава и структуры циркониевой керамики для получения материала с оптимальными механическими и остеотропными характеристиками.

В настоящей работе исследована цитотоксическая активность керамических материалов на основе цирконата лантана для оценки перспективности их применения в качестве остеозамещающих имплантатов и компонентов эндопротезов суставов человека. Оценивали влияние трех образцов сложных оксидов $La_2Zr_2O_7$, $La_{0,9}Ca_{0,1}Zr_2O_{6,95}$ и $La_{0,9}Sr_{0,1}Zr_2O_{6,95}$ на жизнеспособность и пролиферативную активность клеток человека и животных. Установлена умеренная цитотоксическая активность исследуемых образцов цирконата лантана по отношению к культурам фибробластов человека и мезенхимальных стромальных клеток крысы. Наибольшее цитотоксическое влияние проявляется на 3 сутки после начала воздействия. Образцы, содержащие добавки кальция и стронция, оказывают более сильное цитотоксическое воздействие на фибробласты, чем образцы без добавок. Установлена способность фибробластов с течением времени адаптироваться к воздействию керамических материалов за счет механизмов внеклеточной регенерации.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 22-13-00014.

**УСЛОВИЯ ТЕРМООБРАБОТКИ ПЛЕНОК LLZ
НА ОСНОВАНИИ ДАННЫХ ОПТИЧЕСКОЙ ДИЛАТОМЕТРИИ***Лялин Е.Д.⁽¹⁾, Ильина Е.А.⁽¹⁾, Перишина Л.С.^(1,2), Беляков С.А.⁽¹⁾*⁽¹⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

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

В современном мире быстро растет популярность тонкопленочных материалов. Тонкие пленки широко используются в различных отраслях таких, как медицина, энергетика, микроэлектроника и др. Применение тонкопленочных технологий в области высокотемпературной электрохимии позволяет снизить внутреннее сопротивление элемента и увеличить его мощность. Немаловажную роль в получении тонкопленочного электролита играет используемая методика и его последующая термическая обработка.

В данной работе представлен подбор условий температурной обработки пленки $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ), полученной методом шликерного литья. Состав шликерной массы для получения однородной пленки был подобран экспериментально. Шликерная масса имела состав: 37% порошок $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, приготовленный золь-гель методом; 7,5 % поливинилбутираль ПШ-1; 3,7 % полиэтиленгликоль (ПЭГ-200); 1,8 % рыбий жир; 50% изопропиловый спирт. Шликер получали помолом смеси исходных компонентов в шаровой мельнице (FRITSCH, Германия).

Пленку твердого электролита $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ получали путем отливания и разглаживания шликера на Ti подложке аппликатором с зазором 200 мкм на установке МТИ MSK AFA-НС100.

Для сохранения однородной бездефектной поверхности пленки $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ необходимо подобрать скорость нагрева образца при удалении органической связки. Подбор скорости нагрева термообработки пленки твердого электролита LLZ был произведен с помощью оптической дилатометрии на приборе TA Instruments ODP 868 в температурном диапазоне от 25 до 900 °С с различными скоростями нагрева: 2 и 5 °С/мин. Нагрев со скоростью 5 °С/мин приводил к значительной деформации пленки на начальных стадиях нагрева. В то время как при скорости нагрева 2 °С/мин с 25 до 200 °С происходит монотонное увеличение размера пленки. Незначительные деформации наблюдаются вплоть до 400 °С, при дальнейшем нагреве объем образца уменьшается и в дальнейшем практически не меняется. Объемные изменения пленки связаны с удалением органических компонентов. Таким образом, на основании проведенных исследований был предположен оптимальный режим термообработки для удаления органической связки, состоящий из двух ступеней: нагрев от 25 до 200 °С со скоростью 2 °С/мин и выдержка 60 минут; дальнейший нагрев от 200 до 500 °С со скоростью 5 °С/мин и выдержкой 30 минут.

**ИЗОВАЛЕНТНОЕ ДОПИРОВАНИЕ $\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{Sc}^{3+}$
СЛОИСТОГО ПЕРОВСКИТА $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$:
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА**

*Пьянков Д.Н.⁽¹⁾, Абакумова Е.В.^(1,2), Бедарькова А.О.^(1,2),
Тарасова Н.А.^(1,2), Анимица И.Е.^(1,2)*

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

⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Протонно-керамические топливные элементы и протонно-керамические электролизные элементы играют немаловажную роль в создании экологически чистых систем энергоснабжения. Эти электрохимические устройства включают в себя ряд компонентов, в том числе, электроды и электролит.

Наиболее изученными протонпроводящими материалами для применения в качестве электролита являются церато-цирконаты бария, $\text{BaCeO}_3 - \text{BaZrO}_3$. Однако в последние годы активно изучаются новые классы протонпроводящих материалов, такие, как и слоистые перовскиты.

Слоистые перовскиты могут быть описаны общей формулой $\text{AA}'_n\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$, где А – щелочноземельный металл, такой как барий или стронций, А' – редкоземельный металл, такой как лантан или неодим, В – трехвалентный металл, такой как индий или скандий. Были исследованы протонные проводники с монослойной перовскитной структурой $\text{AA}'\text{BO}_4$ ($n = 1$) на основе BaNdInO_4 , BaNdScO_4 , BaLaInO_4 , SrLaInO_4 , для которых была доказана способность к протонному переносу. Следующий член гомологического ряда с $n = 2$ имеет общую формулу $\text{AA}'_2\text{B}_2\text{O}_7$. Например, составы $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ и $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ были получены несколько десятилетий назад. Однако возможность протонной проводимости была доказана только в 2022 году. Было установлено, что значения проводимости увеличиваются в ряду $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7 - \text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$, и эти оксиды демонстрируют доминирующую протонную проводимость при температурах ниже 350 °С во влажном воздухе. Это позволяет говорить о том, что дальнейший материаловедческий поиск протонпроводящих сложных оксидов со структурой слоистого перовскита является актуальным.

В настоящей работе впервые была изучена возможность допирования подрешетки Sc сложного оксида $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ атомами Y, Ti, In и Gd; выполнено исследование физико-химических свойств допированных слоистых перовскитов.

**ИЗУЧЕНИЕ ТИПА ИОНА
ОТВЕТСТВЕННОГО ЗА ПЕРЕНОС В ДВОЙНОМ ВАНАДАТЕ $\text{Na}_3\text{DyV}_2\text{O}_8$** *Разгуляева В.М., Леонидова О.Н.*Институт химии твердого тела УрО РАН
620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

Двойной ванадат $\text{Na}_3\text{DyV}_2\text{O}_8$ относят к семейству сложных оксидов $\text{M}_3\text{MeX}_2\text{O}_8$ (M – щелочной металл, Me = Fe, Bi, Sc, Y, редкоземельный элемент, X = P, V, As) с глазеритоподобной структурой, как у природного минерала $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$. Наличие в структуре изолированных друг от друга ванадиевых тетраэдров VO_4 , между которыми размещаются катионы R^{3+} и Na^+ , и наличие междуузельных позиций между позициями занятыми натрием, способствуют образованию непрерывных путей для миграции ионов натрия.

Ванадат $\text{Na}_3\text{Dy}(\text{VO}_4)_2$ полученный методом твердофазного синтеза имеет моноклинную структуру (пространственная группа $\text{P}2_1/\text{n}$) с параметрами элементарной ячейки для $a=5.497 \text{ \AA}$, $b=9.795 \text{ \AA}$, $c=7.231 \text{ \AA}$ и $\beta=92,84^\circ$ для $\text{Na}_3\text{Dy}(\text{VO}_4)_2$.

Рентгенографическую аттестацию проводили с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000 с CuK_α – излучением. Структурные параметры рассчитывали методом Ритвельда с помощью программного пакета FULLPROF. Электропроводность измеряли методом импедансной спектроскопии с использованием анализатора Solatron 1260 в интервале частот $1-10^6$ Гц. Термическое расширение образцов исследовали на dilatометре LINSEIS L75V в интервале $30-1150$ °C. Термический анализ проводили на воздухе с использованием термоанализатора Setaram.

Температурные зависимости электропроводности ванадата $\text{Na}_3\text{DyV}_2\text{O}_8$ имеют активационный характер. Резкое повышение электропроводности около 770 °C для $\text{Na}_3\text{DyV}_2\text{O}_8$ обусловлено фазовым переходом из моноклинной (пр. гр. $\text{P}2_1/\text{n}$) в тригональную (пр. гр. $\text{P}-3\text{m}$) структуру типа глазерита. Энергия активации электропроводности до и после фазового перехода примерно одинакова и составляет 1.0 эВ для $\text{Na}_3\text{DyV}_2\text{O}_8$. Фазовый переход является причиной скачков на температурных зависимостях относительного удлинения и коэффициента термического расширения. Так как полиэдры NaO_n в моноклинной структуре связаны между собой обширными междуузлиями, становится возможным перенос ионов Na^+ по междуузельному механизму. В структуре глазерита натриевые полиэдры соединены между собой прямоугольными гранями, поэтому электропроводность в результате фазового перехода и расширения решетки увеличивается примерно в два раза. Наличие низкочастотного хвоста на годографах импеданса указывает на ионную природу проводимости при использовании ионно-блокирующих электродов. Методом Тубандта установлен униполярный перенос заряда в $\text{Na}_3\text{Dy}(\text{VO}_4)_2$ катионами Na^+ . Ионные числа переноса составили $t_i \sim 1$.

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$ *Сергеева А.А.⁽¹⁾, Абрарова Ю.Р.⁽¹⁾, Кудабаева Д.Р.⁽¹⁾,**Корона Д.В.^(1,2), Анимица И.Е.^(1,2)*⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Оксидные твердые электролиты продолжают активно изучаться, что обусловлено возможностью их широкого использования; они могут применяться в качестве кислород/протон-проводящих мембранных материалов в топливных элементах, кислородных насосах, анализаторах выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания, при реформинге метана и т.д. Основные исследования выполнены для соединений со структурой перовскита ABO_3 . Однако, необходимость поиска новых перспективных электролитов стимулирует развитие неорганического материаловедения, поэтому недавно появились исследования новых классов электролитов на основе блочных или слоистых структур, а также структур срастания.

Впервые кислород-ионный и протонный транспорт для структур срастания был описан для соединений $Ba_5M_2Al_2ZrO_{13}$ в 2020 г. Структура этих фаз состоит из трехслойных кубических блоков перовскита, которые разделены гексагональным кислород-дефицитным слоем BaO . Недавно, в 2023 г. была обнаружена протонная проводимость в соединении $Ba_7In_6Al_2O_{19}$, которое характеризуется структурой гексагонального перовскита, и представляет собой структуру срастания двух перовскитоподобных блоков Ba_2InAlO_5 и $Ba_3In_4O_9$.

В работе впервые проведены исследования твердых растворов $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$. Образцы были получены методом твердофазного синтеза при ступенчатом повышении температуры в температурном интервале 800 - 1200 °С, с промежуточными перетирами в среде этилового спирта.

Методом термогравиметрии доказано, что все фазы были способны к интеркаляции воды из газовой фазы. По термогравиметрическим измерениям определены составы гидратированных образцов.

Методом электрохимического импеданса проведены измерения проводимости. Установлено, что допирование приводит к увеличению проводимости. Измерения проводимости от pO_2 показали, что все исследованные фазы являются доминирующими протонными проводниками при $T < 600$ °С во влажной атмосфере. Проведен расчет и анализ парциальных электропроводностей исследованных фаз.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда и Правительства Свердловской области № 22-23-20003, <https://rscf.ru/en/project/22-23-20003/>

ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ СЛОЕВ YSZ НА ПИРОЛИТИЧЕСКИЙ ГРАФИТ И ПОРИСТУЮ АНОДНУЮ ПОДЛОЖКУ НА ОСНОВЕ NiO-YSZ

Соловьев А.В., Сибгатуллина Э.И., Туленин С.С., Марков В.Ф.

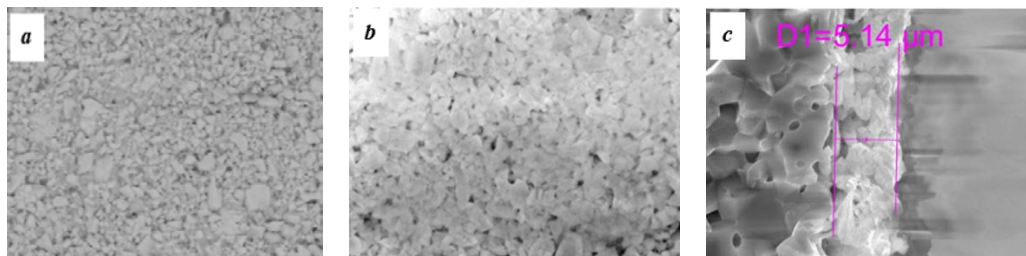
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В настоящее время разработка топливных элементов на основе ТОТЭ – одно из активно развивающихся направлений в электрохимии. Среди возможных методов получения керамических слоев YSZ наиболее привлекательным выглядит метод электрофоретического осаждения твердого электролита на поверхность анода или катода.

Целью настоящей работы было получение методом электрофоретического осаждения на пористой анодной подложке NiO-YSZ с подслоем из никелевой фольги и пиролитическом графите керамических слоев YSZ, и исследование их морфологии.

В качестве исходных реактивов для приготовления устойчивой суспензии использовалась смесь ацетилацетона $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ и изопропанола $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ в соотношении 1:1, в качестве связующего добавляли БМК-5. Навеску перемолотого порошка $\text{Zr}_{0.97}\text{Y}_{0.03}\text{O}_{2-8}$ вносили в приготовленную дисперсионную среду и диспергировали на погружном УЗ диспергаторе. Далее проводили ЭФО на подложки в течение 10 минут при постоянном напряжении 60 В.

В ходе эксперимента было установлено, что ввиду более высокой проводимости графитовых подложек удалось сформировать равномерное покрытие на основе диоксида циркония толщиной до 7 мкм. Осаждение YSZ на пористые анодные подложки на основе NiO-YSZ позволило сформировать слои толщиной до 5,14 мкм. Высокая пористость материала позволила частицам YSZ в процессе ЭФО проникнуть в приповерхностный слой и закрепиться на подложке. На рисунке *a* представлено СЭМ изображение поверхности керамического слоя YSZ осажденного на непроводящее покрытие NiO-YSZ. На рисунке *b* и *c* представлены СЭМ изображения поверхности керамического слоя и торцевой части слоя YSZ на подложке NiO-YSZ после проведения термической обработки.



СЭМ изображения полученного слоя YSZ на подложке NiO-YSZ до (*a*) и после термической обработки при 1573 К (*b*). СЭМ изображение торца слоя YSZ, температура термической обработки при 1573 К (*c*).

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ УРАНА В РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДАХ КОНВЕРСИОННОГО ПРОИЗВОДСТВА

Наливайко К.А., Титова С.М., Скрипченко С.Ю., Семенищев В.С.

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

В 2016 года на АО «ЧМЗ» (г. Глазов, Удмуртская Республика) было полностью остановлено конверсионное производство. В период работы уранового производства для хранения радиоактивных отходов (РАО) на территории предприятия были построены приповерхностные хранилища № 1 и № 2. Последнее на сегодняшний день является действующим и используется для хранения отходов других производств АО «ЧМЗ». Приповерхностное хранилище № 1 выведено из эксплуатации в 1980 г., и по оценкам предприятия в нем находится порядка 2 млн. т требующих кондиционирования твердых РАО. В ходе определения подходов к решению данной задачи одним из важных вопросов является установление возможности извлечения из них урана с целью дальнейшего использования его в ядерно-топливном цикле. И первым шагом на пути к этому является определение форм нахождения урана в отходах, поэтому твердые РАО приповерхностного хранилища № 1 АО «ЧМЗ» были исследованы с применением комплекса физико-химических методов анализа.

В силу специфики технологических схем, применявшихся на АО «ЧМЗ» для переработки урановых руд и концентратов, производственные стоки характеризовались высоким содержанием сульфат-ионов. Перед сбросом растворов в приповерхностное хранилище проводилась совместная обработка сточных вод известковым молоком, содержащим до 50 % кальцита. Поэтому основу твердой фазы отходов уранового производства составляют гипс и карбонат кальция.

Уран содержится во всем объеме отходов. При этом по глубине залегания шлама он сконцентрирован неравномерно, содержание урана в слоях отходов составляет от 0,01 до 0,51 масс. %. При обработке стоков уранового производства известковым молоком уран переходил в твердую фазу преимущественно в результате соосаждения. Главным образом он адсорбировался на поверхности кальцита и гипса, а также внедрялся в их структуру в ходе осаждения. Кроме того, уран соосаждался с фторидом кальция, являющимся одним из компонентов шлама, и сульфатом бария, использовавшимся при переработке урановых руд для отделения радия. В ряде слоев твердых РАО уран присутствует не только в связи с компонентами шлама, но и в виде отдельных фаз: уранофан-альфа (0,85–1,19 масс. %) и уранкалкарит (0,73 масс. %). Уранофан-альфа входил в состав рудного материала, переработка которого осуществлялась на предприятии, и, таким образом, он является частью не вскрытых урановых минералов. Уранкалкарит образовался в процессе формирования твердой фазы отходов из перенасыщенных кальцитом водных растворов.

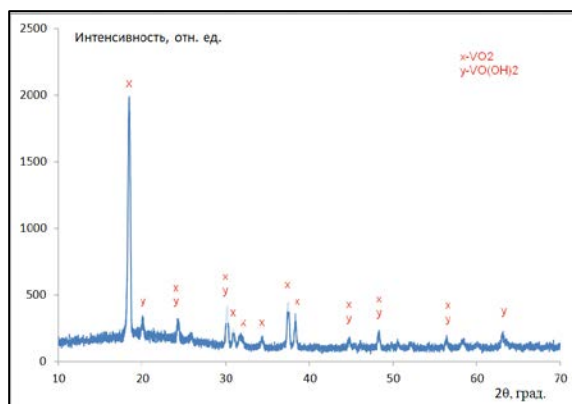
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-00846, <https://rscf.ru/project/22-29-00846/>.

СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ НА ОСНОВЕ ВАНАДИЯ (IV)*Кваченко Е.В., Коваленко Л.Ю.*Челябинский государственный университет
454001, г Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129

Интерес к оксиду ванадия (IV) обусловлен фазовым переходом, который сопровождается изменением не только электрических, но и оптических свойств, что дает возможность использовать это соединение в оптических модуляторах и в составе электрохромных стекол. Однако при синтезе такого оксида часто образуются побочные продукты – оксиды ванадия в других степенях окисления.

Целью настоящей работы являлся подбор условий синтеза сложных оксидов на основе ванадия (IV).

В качестве прекурсора выбран сульфат ванадила (хч). К раствору сульфата ванадила добавляли раствор гидроксида натрия в соотношении 1:2 и тщательно перемешивали. Раствор приобрел светло-коричневый цвет. Осадок многократно промывали дистиллированной водой с применением центрифугирования (36000 об./мин.) до нейтральной реакции. После чего к осадку добавили раствор H_2O_2 . Осадок стал зеленого цвета. Далее образец сушили на воздухе. Рентгенофазовый анализ образцов проводили методом порошка на ДРОН 3М ($\text{CuK}\alpha$), в диапазоне углов дифракции 10° – 70° ($2^\circ/\text{мин.}$). На рисунке приведена рентгенограмма образца.



Рентгенограмма образца

На рентгенограмме образца присутствует набор рефлексов, отвечающих фазам – VO_2 и $\text{VO}(\text{OH})_2$. Сравнение проводили с базой данных программного обеспечения PDWin: было выявлено совпадение с файлами №31-1438 и №10-377, соответственно. Вместе с тем интенсивность рефлексов, отвечающих VO_2 значительно выше, чем $\text{VO}(\text{OH})_2$. Кроме того, на рентгенограмме отсутствуют рефлексы оксидов ванадия в других степенях окисления (+2, +3 и +5).

В докладе также будут приведены данные по фазовому составу образцов, полученных при других соотношениях сульфат ванадила / гидроксид натрия.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМАТА НЕОДИМА С ДОБАВКОЙ НАНООКСИДА АЛЮМИНИЯ

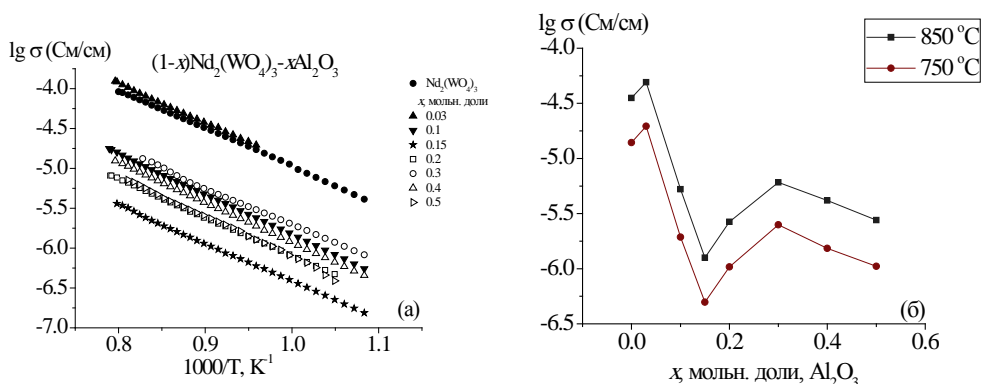
Гушкова А.А., Гусева А.Ф., Пестерева Н.Н.

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

В настоящее время актуальной задачей является получение и применение высокотемпературных кислород-ионных проводников на основе простых и сложных оксидов.

В работе твердофазным методом получены композиты $(1-x)\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$, где $x = 0.0; 0.1; 0.15; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5$ мол.доли. Политермы проводимости и концентрационные зависимости $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ и композитов представлены на рисунке. Для всех составов наблюдали линейную зависимость логарифма электропроводности от обратной температуры.

Как видно из графика зависимости проводимости от мольного содержания дисперсной добавки Al_2O_3 , добавка до 15 мольных % оксида алюминия приводит к снижению электропроводности композита на 1,5 порядка. Вероятно, это можно объяснить тем, что образующаяся на межфазной границе $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3|\text{Al}_2\text{O}_3$ поверхностная фаза имеет низкую электропроводность. Таким образом, в системе $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ композитный эффект отсутствует (см. рисунок).



Температурная (а) и концентрационная (б) зависимость электропроводности композитов $(1-x)\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$

Результаты исследований получены в рамках выполнения государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (номер проекта 123031300049-8) с использованием оборудования УЦКП “Современные нанотехнологии” УрФУ (рег. № 2968), поддержанным Министерством науки и высшего образования РФ (проект № 075-15-2021-677).

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $Ba_7Sc_6Al_2O_{19}$ *Усачев К.А.⁽¹⁾, Андреев Р.Д.^(1,2), Анимица И.Е.^(1,2)*⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

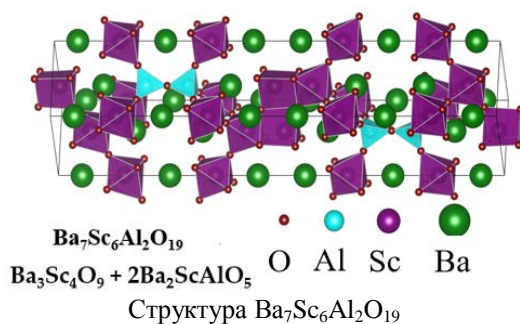
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

В настоящее время неорганическое материаловедение занимается поиском перспективных материалов, пригодных для использования в качестве топлива такого эффективного и экологичного источника энергии – водорода. Это направление исследований реализуется в рамках развития концепции «водородной энергетики» – отрасли энергетики, основанной на получении, хранении и использовании водорода. Для получения энергии используются твердооксидные топливные элементы ТОТЭ, материалами электролитов для которых служат соединения с высокой протонной проводимостью.

Наиболее изученными и перспективными в данном направлении являются сложные оксиды со структурой перовскита и производными от нее. В данной работе был проведен синтез и изучены физико-химические свойства соединения $Ba_7Sc_6Al_2O_{19}$. Фаза обладает гексагональной структурой с когерентным срастанием кислород-дефицитных блоков Ba_2ScAlO_5 , и катион-дефицитных блоков $Ba_3Sc_4O_9$ (см. рисунок).



Синтез осуществлялся твердофазным методом из $BaCO_3$, Sc_2O_3 и Al_2O_3 . Смесь веществ ступенчато отжигалась в температурном интервале 800–1300°C с шагом 100°C в течение суток на каждой стадии с промежуточным перетиранием в агатовой ступке в среде этилового спирта. Состав фазы был подтвержден методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа.

Для проведения электрических измерений были приготовлены таблетки прессованием на ручном прессе и их последующим спеканием при температуре 1400°C. Электропроводимость измеряли методом электрохимического импеданса. Проведено сравнение полученных данных с гексагональными перовскитами других составов.

ОПТИМИЗАЦИЯ СИНТЕЗА БЕРЛИНСКОЙ ЛАЗУРИ МЕТОДОМ КИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГЕКСАЦИАНОФЕРАТА (III) КАЛИЯ

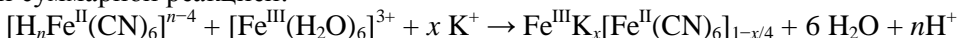
Четвертных Ю.А., Ананченко Б.А., Болдырев Д.В.

Вятский государственный университет
610000, г. Киров, ул. Московская, д. 36

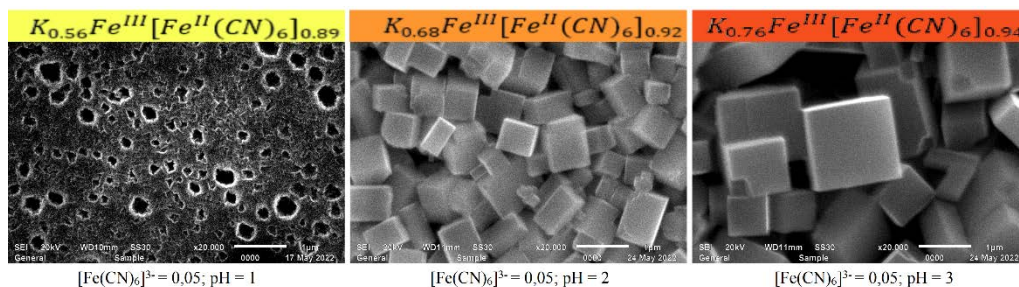
Берлинская лазурь (РВ) и ее аналоги представляют значительный интерес в качестве электродных материалов для производства натриевых, калиевых аккумуляторов. В силу особенностей структуры берлинской лазури большое значение на электрохимические характеристики оказывает размерность и дефектность структуры, главным образом наличие вакансий ферроцианид-иона.

Целью настоящей работы являлась оптимизация условий синтеза РВ для получения материала с низким содержанием дефектов.

С этой целью методом кислотного разложения $K_3[Fe^{III}(CN)_6]$ при температуре $80\text{ }^\circ\text{C}$ проведен синтез РВ при различных концентрациях $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$, поливинилпирролидона (PVP) и уровнях pH. Процесс образования РВ может быть описан суммарной реакцией:



Микроскопические исследования позволили определить форму и размер частиц осадка, при помощи электронно-зондового микроанализа изучен состав образцов (см. рисунок).



Микрофотографии образцов, полученных при [PVP] = 10 масс. %
и различных $[Fe(CN)_6]^{3-}$, pH

Установлено, что увеличение концентрации $[H^+]$ значительно ускоряет разложение $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$. За счет формирования большого числа центров роста, размерность осадка, полученного при низких pH значительно ниже. Повышение уровня pH способствует увеличению содержания ионов калия, встроенных в структуру РВ, что способствует уменьшению вакансий $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$. Данный факт, по всей видимости, связан с разной степенью протонирования иона $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$, формирующегося в процессе разложения $K_3[Fe^{III}(CN)_6]$. Добавка PVP создает более равновесные условия роста осадка, способствуя формированию кристаллов кубической формы.

**ПРОТОННЫЙ ТРАНСПОРТ В Ва- И Sr-ЗАМЕЩЕННЫХ
СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТАХ НА ОСНОВЕ BaNd₂In₂O₇***Абакумова Е.В.^(1,2), Бедарькова А.О.^(1,2), Тарасова Н.А.^(1,2), Анимица И.Е.^(1,2)*⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

В современном мире все человечество изо дня в день сталкивается с потребностью в электричестве: от подзарядки мобильных телефонов до бесперебойной работы различного оборудования на предприятиях и в бытовом обиходе. Сегодня из известных источников электрического тока наиболее популярны такие как АЭС, ТЭС, ГЭС и солнечные батареи. Как известно, получение электричества от этих источников осложнено рядом проблем: трудности переработки и утилизации РАО (АЭС), истощаемость топлива и выделение вредных веществ в атмосферу воздуха (ТЭС), вред флоре и фауне в самой реке и на ее берегах (ГЭС), нехваткой электроэнергии для обслуживания населения (солнечные батареи) и т.д. Исходя из изложенных суждений, очевидно, что необходим альтернативный источник электроэнергии, который будет решать эти проблемы и удовлетворять всем требованиям.

В последние годы растет интерес к водородной энергетике как к альтернативному способу получения электроэнергии. Преимущество водородной энергетики заключается в том, что получение энергии топливным элементом (ТЭ) без выделения загрязняющих веществ в атмосферу. В зависимости от типа электролита ТЭ классифицируются на ПОЭМТЭ, ЩТЭ, ФКТЭ, РКТЭ и ТОТЭ. Наиболее перспективным среди них является ТОТЭ. ТОТЭ (твердооксидный топливный элемент) – это энергоустановка, в которой главными связующими элементами являются катод, анод и электролит, а материалом электролита в свою очередь служит твердый оксид. Одними их перспективных кандидатов для материалов электролита ТОТЭ являются соединения со структурой слоистого перовскита. Слоистые перовскиты с двумя слоями в структуре $n = 2$ можно описать общей формулой $AA'B_2O_7$, где А - щелочноземельный металл, такой как барий или стронций, А' - редкоземельный металл, такой как лантан или неодим, В - трехвалентный металл, такой как индий.

В настоящей работе получены составы слоистых перовскитов, $BaNd_{1,9}M_{0,1}In_2O_{6,95}$ ($M = Sr, Ba$) путем катионного допирования матричного состава $BaNd_2In_2O_7$, исследована их структура, кислородно-ионная и протонная проводимости. Показано, что внедрение допанта (Sr, Ba) в подрешетку неодима приводит к увеличению значений проводимости на 0,3 порядка величины. Установлено, что в условиях влажного воздуха при температурах ниже 450 °С наблюдается преобладание протонной проводимости.

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИКЕЛИТОВ ПРАЗЕОДИМА,
СО-ДОПИРОВАННЫХ ЛАНТАНОМ И БАРИЕМ***Баратов С.А.⁽¹⁾, Гарутин А.П.^(1,2), Медведев Д.А.^(1,2)*⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Одними из перспективных устройств для водородной энергетики на сегодняшний момент являются твердооксидные топливные элементы на протонпроводящих электролитах (ТОТЭ-Н⁺). Особенностью ТОТЭ-Н⁺ является их относительно невысокая рабочая температура (500–700 °С), при которых, однако, может происходить протекание нежелательных диффузионных процессов между функциональными слоями, имеющими различный катионный состав. Установлено, что при совместном использовании катодных материалов на основе Pr₂NiO_{4+δ} с протонпроводящим электролитом Ba(Сe,Zr)O_{3-δ} протекает диффузия катионов Ba²⁺ из электролита в катодный слой, что приводит к появлению таких низкопроводящих фаз как NiO и Pr₂BaNiO₅, а также ZrO₂. Это негативно отражается на долговечности электрохимических устройств. Предварительное внедрение бария в структуру Pr₂NiO_{4+δ} позволяет существенно замедлить данный процесс, а также увеличить проводимость за счет увеличения концентрации электронных дырок. Дальнейшее улучшение электрохимических свойств Ва-допированного Pr₂NiO_{4+δ} возможно путем частичного замещения празеодима лантаном.

Целью настоящей работы является улучшение электрохимических характеристик Pr_{1.8}Ba_{0.2}NiO_{4+δ} за счет внедрения лантана в подрешетку празеодима. Однофазные образцы Pr_{1.8-x}Ba_{0.2}La_xNiO_{4+δ} (где x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8) были получены цитрат-нитратным методом синтеза с последующим двухстадийным отжигом при температуре 1050 °С. Для всех полученных образцов изучили их кристаллическую структуру (РФА), общую проводимость в воздушной среде (четырёхзондовый метод), термомеханическое поведение (дилатометрия), электрохимическую активность по отношению к кислороду (импедансная спектроскопия на симметричных ячейках).

Все полученные образцы являются однофазными и обладают слоистой структурой Раддлесдена-Поппера 1-го порядка. Все керамические образцы обладают приемлемыми коэффициентами термического расширения (~14 10⁻⁶ К⁻¹), слабо зависящими от концентрации допанта. Путем замещения празеодима лантаном удалось увеличить общую проводимость материалов, которая достигает ~140 См см⁻¹ для образца x = 0.6. Кроме того, наблюдалось снижение поляризационных сопротивлений электродов на основе Pr_{1.8-x}Ba_{0.2}La_xNiO_{4+δ}. Так, для образца x = 0 поляризационное сопротивление при 500 °С составляет ~100 Ом см², а для образца x = 0.6 в аналогичных условиях – 30 Ом см².

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 21-73-10004).

**ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА
ФОСФОР-ЗАМЕЩЕННОГО ИНДАТА БАРИЯ***Бариева А.А., Кочетова Н.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В настоящее время одним из актуальных направлений неорганического материаловедения является поиск новых или модификация известных твердых электролитов с протонной проводимостью, поскольку они используются в качестве функциональных материалов для электрохимических устройств.

Широко изучен кислородно-протонный проводник индат бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, содержащий в структуре большое количество кислородных вакансий, которые упорядочены (структура браунмиллерита). Переход к структуре дефектного перовскита, сопровождающийся разупорядочением вакансий и значительным увеличением проводимости, наблюдается выше температуры 925 °С. Для возможности практического применения необходимо стабилизировать высокотемпературную модификацию в широком температурном интервале. Одним из способов стабилизации является метод оксоанионного допирования – введение ионов неметалла в катионную подрешетку, то есть замещение полиэдров $[\text{InO}_n]$ на тетраэдрические группировки $[\text{EO}_4]$.

Настоящая работа посвящена получению и изучению электротранспортных свойств образцов фосфор-замещенного индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_{5+x}$ ($x=0-0.4$).

Синтез образцов осуществляли твердофазным методом из соответствующего количества исходных реагентов BaCO_3 , In_2O_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ в температурном интервале 800–1200 °С. Полученные образцы аттестовывали методом РФА (Shimadzu, Япония). Установили, что введение фосфора в In-позиции приводит к повышению симметрии структуры от орторомбической до кубической для $x \geq 0.2$. По данным термогравиметрического анализа (Netzsch, Германия) выявили, что образцы способны к поглощению воды из газовой фазы, степень гидратации уменьшается с увеличением содержания фосфора.

Электропроводность измеряли методом импедансной спектроскопии (Z-1000P, Elins, Россия) при $f=100\text{Гц}-3\text{МГц}$ в интервале 200–900 °С в сухой ($p\text{H}_2\text{O}=3 \cdot 10^{-5}$ атм) и влажной ($p\text{H}_2\text{O}=2 \cdot 10^{-2}$ атм) атмосферах. Установили, что общая электропроводность образцов во влажной атмосфере при температурах ниже 700 °С значимо увеличивается из-за появления протонного вклада. В ряду составов при $x \geq 0.2$ электропроводность возрастает, затем начинает снижаться.

Электропроводность образца с $x=0.3$ измеряли при вариации парциального давления кислорода $p\text{O}_2 = 10^{-16}-0.21$ атм (Zirconia-M, Россия) при 500 – 900 °С в атмосферах различной влажности. Установили, что на воздухе образец характеризуется смешанной ионно-дырочной проводимостью с преобладанием ионного переноса, вклад которого возрастает с уменьшением температуры и увеличением влажности. Рассчитали числа переноса и парциальные проводимости (кислородно-ионную, протонную, электронную).

ВЛИЯНИЕ ПРОДУКТОВ КОРРОЗИИ НА КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОЙ ВЫДЕРЖКЕ ДИФфуЗИОННЫХ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Батманова Т.В., Бирюков А.И.

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

Диффузионные цинковые покрытия обладают высокой коррозионной стойкостью, что связано с особенностями фазового состава покрытий и их однородностью. На коррозионное поведение диффузионных цинковых покрытий большое влияние оказывают образующиеся пленки продуктов, которые снижают скорость коррозии, проявляя, таким образом, защитные/барьерные свойства.

В данной работе исследовали коррозию диффузионных цинковых покрытий, а также влияние продуктов коррозии на коррозионное поведение. Диффузионные покрытия наносили на стальные подложки из порошка цинка с наноструктурированным оксидом цинка на поверхности частиц. Фазовый состав полученных покрытий изучали при помощи рентгенофазового анализа, химический состав определяли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Полученные покрытия состоят из δ -фазы состава FeZn_{10} . Согласно данным рентгенофлуоресцентной спектроскопии, концентрация цинка в поверхностных слоях покрытий составляет от 87,0 до 92,0 ат. % в зависимости от толщины.

Перед испытаниями поверхность покрытий шлифовали, промывали дистиллированной водой и обезжиривали изопропиловым спиртом. В качестве коррозионной среды использовали водный раствор 3 масс. % NaCl . Коррозионно-электрохимическое поведение покрытий характеризовалось потенциодинамическими поляризационными кривыми и стационарными потенциалами. Продукты коррозии покрытий исследовали при помощи ИК-спектроскопии и растровой электронной микроскопии.

Электродный потенциал покрытий с увеличением времени выдержки облагораживается и приближается к потенциалу железа, что, может быть связано с селективным растворением цинка из фазы покрытия. Плотность тока коррозии увеличивается до 2 месяцев выдержки; при дальнейшем увеличении экспозиции ток коррозии уменьшается.

На электронно-микроскопических изображениях поверхность покрытий после удаления продуктов коррозии неоднородна, можно отметить большое количество коррозионных поражений. При увеличении времени экспозиции наблюдается морфологическое развитие поверхности покрытий.

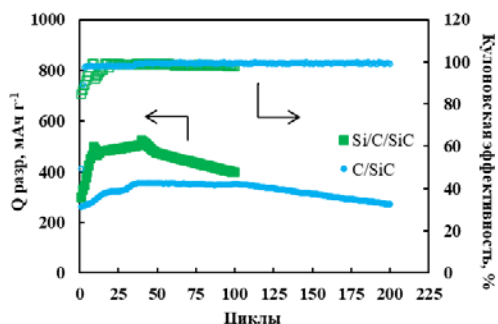
Согласно результатам ИК-спектроскопии, продукты коррозии через 1–2 месяца выдержки представлены слоистыми гидроксоосолями цинка (гидроксохлорид $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и гидроксикарбонат цинка $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$). При увеличении времени экспозиции до 3–6 месяцев состав продуктов коррозии изменяется.

**КОМПОЗИТНЫЕ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЕ АНОДЫ
ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА***Баширов О.А., Леонова Н.М., Леонова А.М., Суздальцев А.В.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Кремний является одним из перспективных анодных материалов для литий-ионных источников тока. Он обладает улучшенными энергетическими характеристиками, но основным недостатком является объемное расширение в ходе циклирования, которое приводит к потере контакта с подложкой. Данную проблему можно решить, используя композитные материалы на основе карбида кремния в смеси с графитом или кремнием.

Целью данной работы являлось исследование электрохимических характеристик смесей C/SiC и Si/C/SiC при циклировании экспериментальных образцов литий-ионных источниках тока. В качестве кремния использовали электроосажденные из расплава KCl-K₂SiF₆ субмикронные волокна кремния.

Полуэлемент изготавливали в герметичном перчаточном боксе в атмосфере аргона. Исследования проводили в гальваностатическом режиме токами C/20 и C всех образцов. В ходе циклирования (см. рисунок) наблюдается увеличение разрядной емкости и кулоновской эффективности из-за активации кремния с 10 до 39 цикла для образца Si/C/SiC, и с 30 до приблизительно 100 цикла для образца C/SiC. Дальнейшее падение емкости можно отнести к потере контакта анода с подложкой вследствие локального расширения кремния. Образец с электроосажденным кремнием Si/C/SiC (см. рисунок) обладает большей разрядной емкостью в сравнении с графитом, но менее стабилен, чем C/SiC. Следовательно, дальнейшие исследования будут направлены на оптимизацию состава анода, а также на стабилизацию его контакта с токоподводом.



Изменение разрядной емкости и кулоновской эффективности работы образцов Si/C/SiC и C/SiC в ходе циклирования

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ (Соглашение № 075-03-2022-011 от 14.01.2022, FEUZ-2020-0037).

ВЫСОКОПРОВОДЯЩИЙ ТВЕРДЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ (La,Sr)(Ga,Mg,Fe)O_{3-δ}: ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОВОДИМОСТИ И ТЕРМИЧЕСКОГО КОЭФФИЦИЕНТА ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ

Гордеев Е.В.^(1,2), Антонова Е.П.^(1,2), Беляков С.А.⁽¹⁾, Осинкин Д.А.^(1,2)

⁽¹⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

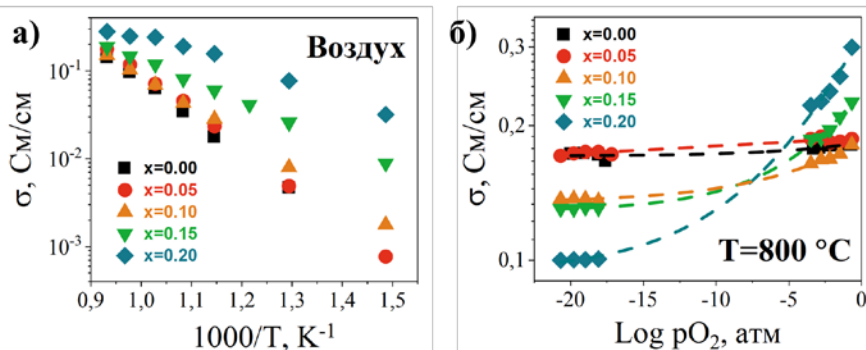
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

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

Галлат лантана, допированный ионами стронция и магния, является перспективным высокопроводящим электролитом для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Дополнительное допирование подрешетки галлия катионами железа должно способствовать увеличению проводимости, значениям термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) и сродства к электродным материалам на основе ферритов, например, на основе SrFeO_{3-δ}. Эта работа посвящена исследованию проводимости электролитов составов La_{0,8}Sr_{0,2}Ga_{0,8-x}Mg_{0,2}Fe_xO_{3-δ}, где 0,00 ≤ x ≤ 0,20, при различных температурах и парциальных давлениях кислорода (pO₂).

Образцы были синтезированы твердофазным методом и спекались при температуре 1450 °С в течение 6 ч. Значения проводимости полученных образцов в диапазоне температур от 400 до 800 °С (рисунок, а) и при парциальных давлениях кислорода от 10⁻²¹ до 0,21 атм (рисунок, б) были получены 4-х зондовым методом на постоянном токе, а значения ТКЛР рассчитывались из дилатометрических кривых, зарегистрированных на механическом дилатометре Tesatronic ТТ-80.



Проводимости La_{0,8}Sr_{0,2}Ga_{0,8-x}Mg_{0,2}Fe_xO_{3-δ} в зависимости а) от температуры, б) от парциального давления кислорода

Увеличение содержания железа в электролите приводит к увеличению проводимости образца, за счет повышения вклада электронно-дырочной проводимости, к увеличению значения ТКЛР, а также к уменьшению проводимости в области низких pO₂. Дальнейшие исследования будут направлены на изучение единичных ячеек ТОТЭ на несущем электролите (La,Sr)(Ga,Mg,Fe)O_{3-δ}.

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-\delta}$

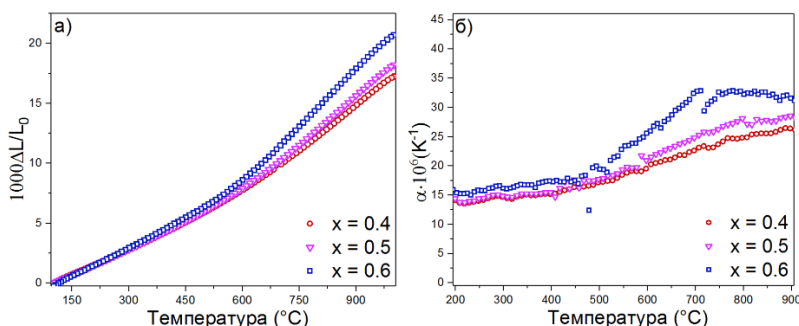
Гордеева М.А., Тарутин А.П., Медведев Д.А.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Одним из перспективных возобновляемых источников энергии являются твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) благодаря их комплексу уникальных свойств, таких как эффективное преобразование энергии, низкий уровень выбросов, возможность применения различного вида топлив. Данное исследование было посвящено синтезу и исследованию новых электродных материалов состава $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x = 0.4; 0.5; 0.6$), которые могут найти применение в ТОТЭ на основе как кислородионных, так и протонных электролитов.

Образцы состава $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ получали цитрат-нитратным методом сжигания. Согласно результатам рентгенофазового анализа (Rigaku Co. Ltd., Japan) было установлено, что все составы демонстрируют однофазную структуру перовскита без примесей.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) является одним из ключевых параметров для компонентов ТОТЭ. ТКЛР электродов и электролита должны быть максимально близкими, чтобы избежать их расслаивания. Изменение линейных размеров образцов оценивали методом дилатометрии. На рисунке представлены дилатометрические кривые и температурные зависимости ТКЛР составов $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ на воздухе.



Дилатометрические кривые (а) и ТКЛР(б) керамических материалов $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, снятых в режиме охлаждения на воздухе

Изменением линейных размеров образцов в составе которых присутствуют катионы с переменной степенью окисления обусловлено не только термическим эффектом, но и химическим расширением. Этот процесс связан с частичным восстановлением ионов Fe^{4+} в Fe^{3+} в случае нагрева и окислением Fe^{3+} до Fe^{4+} при охлаждении. Наибольшие значения ТКЛР демонстрирует материал с $x = 0.6$, что указывает на его более сильную способность восстанавливать ионы железа по сравнению с другими исследованными ферритами.

ПОЛУЧЕНИЕ СПЛОШНЫХ КРЕМНИЕВЫХ ПЛЕНОК ИЗ РАСПЛАВА $KCl-K_2SiF_6$

Горшков Л.В., Гевел Т.А., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П.

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

Исследование закономерностей осаждения тонких пленок кремния является актуальной задачей в современной науке. Кремний высокой чистоты используется в фотоэлектрических преобразователях, микро- и нанoeлектронике, а также литий-ионных источниках тока с повышенной удельной емкостью.

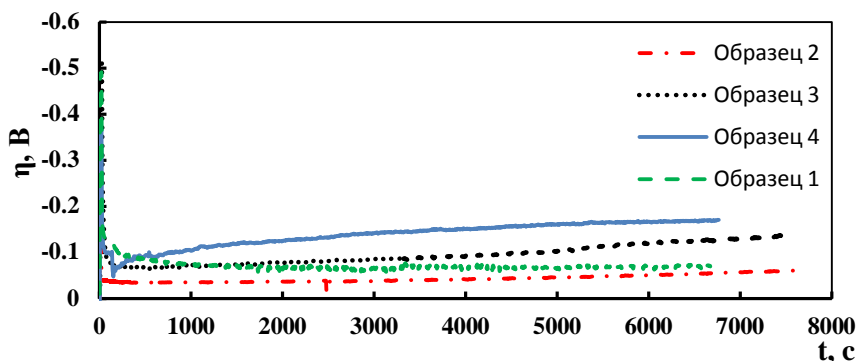
Целью данной работы является определение параметров электролиза для получения тонких пленок кремния из расплава $KCl-K_2SiF_6$.

Электролиз проводили в трехэлектродной герметичной водоохлаждаемой ячейке из нержавеющей стали в атмосфере высокочистого аргона при температуре 790 °С. В качестве рабочего электрода использовался стеклоуглерод, в качестве квазиэлектрода сравнения и противоиэлектрода - кремний марки КР-00.

Электролиз проводили в гальваностатическом режиме при различных соотношениях плотности тока зарождения к плотности тока роста (см. таблицу). На рисунке представлены зависимости изменения перенапряжения от времени для некоторых образцов.

Плотность тока (A/cm^2) зарождения и роста осадка кремния

№ образца	Зарождение	Рост	Результат
1	50	10	Не сплошная пленка
2	70	10	Равномерная пленка
3	50	5	Не сплошная пленка
4	30	5	Не сплошная пленка



Зависимости изменения перенапряжения от времени

Работа выполнена в рамках соглашения № 075-03-2022-011 от 14.01.2022 (номер темы FEUZ-2020-0037).

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МОДИФИКАЦИИ
НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА
НА СПОСОБНОСТЬ К ФОТОСОРБЦИИ ИОНОВ ГАЛЛИЯ**

Дорошева И.Б.^(1,2), Печищева Н.В.^(1,2), Зайцева П.В.^(1,2), Ремпель А.А.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Институт металлургии УрО РАН

620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

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

Галлий широко применяется в промышленности и может быть эффективно извлечен из водной среды с помощью фотосорбента – диоксида титана (TiO₂). Модифицирование TiO₂ при различных условиях позволяет изменить его кристаллическую структуру и оптические свойства, что может повысить сорбционную эффективность. В связи с этим, целью работы является модификация TiO₂ путем отжига в атмосферах воздуха и водорода с последующей аттестацией его оптических, кристаллических и сорбционных свойств.

Золь-гель методом получены наночастицы TiO₂ с использованием Ti(C₄H₉O)₄ (ОСЧ 7-5), C₂H₅ОН (95%) и H₂O_{дист} в объемном соотношении 1:1:4. Модификация образцов осуществлялась путем отжига в атмосфере воздуха при температурах $T = 350$ и 800°C и водорода при $T = 400$ и 800°C . Сорбция ионов галлия из водных растворов с концентрацией Ga от 2 до 10 мг/л выполнена в среде NaNO₃ при pH=3 при облучении светом УФ и видимого диапазонов. Морфология наночастиц определена на сканирующем электронном микроскопе. Удельная площадь поверхности ($S_{\text{ВЕТ}}$) измерена методом БЭТ с предварительной дегазацией при 150°C . Ширина запрещенной зоны (E_g) рассчитывалась с использованием функции Кубелки-Мунка по спектрам диффузного отражения. Определение содержания галлия в растворах после сорбции выполнено с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой.

Исследование морфологии показало образование агломератов TiO₂ ≈ 160 нм, состоящих из наночастиц размером ≈ 20 нм. Значение $S_{\text{ВЕТ}}$ находится в диапазоне от 2 (для 800°C , H₂) до 140 (для 350°C , воздух) м²/г. Ширина запрещенной зоны E_g определена в диапазоне от 3,01 до 3,3 эВ. Степень сорбции галлия из раствора составляет от 0 (для 800°C , H₂) до 55 (для 350°C , воздух) %.

Таким образом, эффективная площадь поверхности напрямую влияет на эффективность сорбции ионов галлия несмотря на уменьшение ширины запрещенной зоны образца.

Исследование выполнено в рамках СП-3024.2021.1 и при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Программы развития УрФУ «Приоритет-2030», проект № 122080100074-1.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ МЕДНО-КОБАЛЬТОВЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЕН

Илькина А.А., Даринцева А.Б., Останина Т.Н., Чернышев А.А.

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

Истощение запасов природных энергоносителей приводит к поиску новых источников энергии. В последнее время огромный интерес со стороны исследователей направлен на развитие водородной энергетики. Водород считается универсальным источником энергии. Большие объемы водорода в промышленности производят из природного газа, но чистый водород получают при электролизе водных растворов. При прохождении электрического тока через водный раствор на катоде выделяется водород, а на аноде – кислород. Для увеличения производительности электролизных установок необходимо получить электродные материалы с высокой каталитической активностью. Металлические пены, получаемые из бинарных сплавов, обладают большой удельной объемной поверхностью, что позволяет их рекомендовать для использования в качестве электродных материалов [1].

Медно-кобальтовые пены получали электролитически в течение трех минут при плотности тока $1,8 \text{ А/см}^2$, в качестве рабочего электрода, площадью 1 см^2 , использовали пластины из стали марки AISI 304. В качестве анодов использовали пластины ОРТА. Растворы электролитов имели разное соотношение соли кобальта и меди, моль/л: 1) $0,1 \text{ CoCl}_2$ и 2) NH_4Cl ; растворы 2)–8) содержали CoSO_4 (0; 0,005; 0,015; 0,040; 0,060; 0,070; 0,085); CuSO_4 (0,1; 0,095; 0,085; 0,060; 0,040; 0,030; 0,015), соответственно, в качестве фона добавляли $1,5 \text{ моль/л H}_2\text{SO}_4$ и 1 моль/л HCl . Каталитические свойства пен оценивали по поляризационным кривым восстановления водорода, полученным в растворе 1 моль/л NaOH . Экспериментальные кривые переставляли в координаты уравнения Тафеля и по величине a – постоянной уравнения Тафеля, сравнивали каталитическую активность полученных пен. Наименьшее значение a показал образец, полученный из раствора 1, осадки, полученные из растворов 3–8, обладают близким значением постоянной a .

Для оценки сохранности каталитических свойств полученных пен, проводили тестирование постоянным током 30 и 50 мА в течение 1 часа, затем снова проводили поляризационные исследования. Сравнивали изменение величины постоянной a до и после тестирования. Наилучшие свойства продемонстрировал образец, полученный из раствора кобальта, не содержащий меди. Присутствие меди в растворе приводит к уменьшению каталитических свойств, но к увеличению удельной объемной поверхности. Среди медно-кобальтовых пен наименьшую величину a имеет осадок, полученный в растворе 8.

**УЛУЧШЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИНДАТА БАРИЯ
ПУТЕМ ОКСОАНИОННОГО ЗАМЕЩЕНИЯ***Канакина С.А., Алябышева И.В., Кочетова Н.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В последние годы стал актуален поиск экологически чистых и возобновляемых источников энергии. В связи с этим возросло число исследований твердых электролитов, обладающих высокой кислородно-ионной и протонной проводимостью, которые являются одним из функциональных компонентов в топливных элементах, работающих на водороде.

В литературе подробно описан сложный оксид $Ba_2In_2O_5$, который представляет интерес как смешанный кислородно-протонный проводник, так как содержит в структуре большое количество кислородных вакансий. Допирование индата бария способствует стабилизации разупорядоченной кубической модификации структуры и обуславливает улучшение электрических свойств. В большинстве случаев в качестве допантов используются металлические элементы. Но не менее интересным представляется замещение индия на неметаллические элементы, то есть оксоанионное допирование.

В настоящей работе для исследования были выбраны образцы $Ba_2In_{2-x}(SiO_4)_xO_{5-7x/2}$ ($x = 0.05, 0.1, 0.2$) и $Ba_2In_{2-x}(BO_4)_xO_{5-4x}$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15$). Синтез осуществляли твердофазным методом из предварительно обработанных исходных веществ квалификации ос.ч.: $BaCO_3$, In_2O_3 , B_2O_3 и SiO_2 . Смесь подвергалась ступенчатому отжигу в течение 12 часов в температурном интервале 800–1200 °С с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта. По данным рентгенофазового анализа (XRD-7000 Maxima, Shimadzu, Япония) В-замещенные твердые растворы получены однофазными, при введении бора объем элементарной ячейки уменьшается, структура остается ромбической типа браунмиллерита; Si-замещенные твердые растворы однофазны, при увеличении концентрации кремния степень орторомбических искажений уменьшается, стабилизируется кубическая модификация структуры.

Методом термогравиметрии (STA 409 PC Luxx, Netzsch, Германия) была подтверждена возможность внедрения воды в структуру всех исследованных твердых растворов.

Электропроводность измеряли методом электрохимического импеданса (Z-1000P, Elins, Россия) в частотном диапазоне 100 Гц – 1 МГц в интервале температур 200–900 °С в сухой ($p_{H_2O}=3 \cdot 10^{-5}$ атм) и влажной ($p_{H_2O}=2 \cdot 10^{-2}$ атм) атмосферах. Было показано, что оксоанионное замещение бором приводит к небольшому улучшению электрических свойств, а при замещении позиций индия на кремний наблюдается значительное повышение проводимости. Для всех образцов характерен рост электропроводности во влажной атмосфере по сравнению с сухой из-за появления протонных дефектов и возникновения протонного переноса.

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКАНИЯ НА ИОННЫЙ ПЕРЕНОС
В ДОПИРОВАННЫХ ИТТЕРБАТАХ ЛАНТАНА***Касьянова А.В.^(1,2), Калашикова А.С.⁽²⁾, Вдовин Г.К.⁽¹⁾, Медведев Д.А.^(1,2)*⁽¹⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

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

Высокая химическая стабильность в агрессивных средах делает иттербат лантана привлекательным электролитным материалом для ряда электрохимических устройств. Акцепторное допирование А-подрешетки LaYbO_3 позволило улучшить транспортные характеристики материала. Однако полученные материалы обладают недостаточным уровнем проводимости для их использования в высокотемпературных электрохимических устройствах. Изовалентное допирование В-подрешетки иттербата позволит изменить степень искажения кристаллической структуры материала, тем самым повлиять на подвижность носителей заряда. В данной работе наряду с акцепторным допированием А-подрешетки было выполнено изовалентное замещение ионов иттербия, а также исследовано влияние температуры спекания керамики на низкотемпературные транспортные свойства $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Yb}_{0.8}\text{R}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{In}, \text{Dy}, \text{Er}$).

Синтез материалов осуществляли по цитрат-нитратной технологии. Синтез порошковых материалов проводили в две стадии: при 1050 °С и 1100 °С в течение 5 ч. Из полученных порошков формировали образцы методом гидравлического прессования, после чего спекали на воздухе при 1400 °С и при 1500 °С в течение 5 ч. Фазовый состав и кристаллическую структуру образцов контролировали при помощи метода порошковой рентгеновской дифракции (РФА, Rigaku D/MAX-2500). Морфологию поверхности спеченной керамики исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ, Phenom ProX). Проводимость полученных керамических материалов была измерена методом электрохимической импедансной спектроскопии в интервале температур 200–600 °С.

Согласно данным РФА, все исследуемые материалы обладают орторомбической структурой с пространственной группой $\text{Pna}2_1$. Определено, что параметры элементарной ячейки увеличиваются с повышением ионного радиуса допанта. Установлено, что при температуре спекания керамики 1400 °С средний размер зерен не зависит от допанта и составляет ~0.9 мкм. При увеличении температуры спекания до 1500 °С средний размер зерна увеличивается более чем в два раза и составляет 2.9, 2.5, 2.4 и 1.2 мкм для $\text{R} = \text{Dy}, \text{In}, \text{Y}$ и Er соответственно.

Повышение температуры спекания оказало положительное влияние на уровень общей проводимости образцов. Для образцов, допированных Dy, In и Y, значение проводимости выросло в 5 раз, что хорошо согласуется с морфологическими свойствами полученной керамики. Наибольшими уровнями проводимости обладают образцы $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Yb}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Yb}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (около $2 \text{ мСм} \cdot \text{см}^{-1}$ при 500 °С).

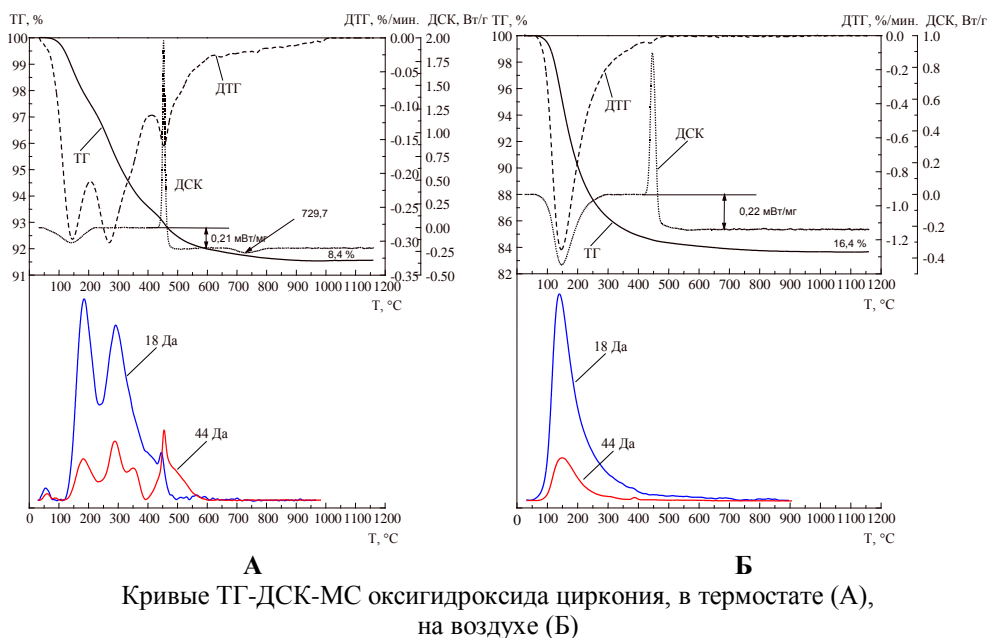
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СУШКИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИГИДРОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Куваева А.О., Авдин В.В.

Южно-Уральский государственный университет
454080, г. Челябинск, пр. Ленина, д. 76

Оксигидроксид циркония является перспективным материалом, находящим применения во многих областях современной техники.

В данной работе сделано сравнение образцов, полученных в одинаковых условиях (осаждение в течение часа водным аммиаком из оксихлорида циркония золь-гель методом), высушенных различными способами: в термостате при температуре 120°C (А) и на воздухе до воздушно-сухого состояния (Б). Образцы изучали методами рентгенофазового анализа и синхронного термического анализа (ТА), совмещенного с масс-спектрометрией газообразных продуктов термолитиза. Масс-спектры записали в режиме мониторинга для 18 и 44 Да (H_2O и CO_2). Как видно из полученных графиков (см. рисунок) профили как термоаналитических, так и масс-спектрометрических кривых сильно отличаются у образцов, высушенных в разных условиях. У образца Б в интервале температур от комн. до 350 °С происходит синхронное выделение воды и углекислого газа в один этап. У образца А наблюдается четкое разделение на три этапа, соответствующих удалению поровой, химически связанной воды и внутримицеллярной воды, выделяющейся при кристаллизации. Из анализа дифрактограмм следует, что кристалличность образца Б немного выше, чем А.



ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ $\text{La}_2\text{ScZnO}_{5.5}$

Пачина С.П.⁽¹⁾, Белова К.Г.^(1,2), Корона Д.В.^(1,2), Анимица И.Е.^(1,2)

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

⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

На настоящий момент поиск твердых электролитов, обладающих выгодным сочетанием высокой проводимости и химической стабильности, является актуальной задачей в области химии твердого тела, поскольку такие материалы могут быть использованы в качестве электролитов для ТОТЭ. Перспективными с этой точки зрения являются перовскиты с формулой $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_{5.5}$, в которых в В-подрешетке расположены два сорта катионов. Нами был синтезирован сложный перовскит на основе LaScO_3 . В качестве второго катиона в В-подрешетке был выбран цинк, как добавка, снижающая верхнюю температуру синтеза и, соответственно, позволяющая улучшить качество керамики.

Данная работа посвящена исследованию твердых растворов на основе нового перовскита $\text{La}_2\text{ScZnO}_{5.5}$. Образцы были получены методом твердофазного синтеза при ступенчатом повышении температуры в температурном интервале 700 – 1300 °С, с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта. Были получены твердые растворы на основе скандата-цинката лантана $\text{La}_2\text{ScZnO}_{5.5}$ с гетеровалентным замещением части позиций (10%) ионов La^{3+} ($r = 1.36 \text{ \AA}$) на ионы щелочноземельных металлов: Ca^{2+} ($r = 1.34 \text{ \AA}$), Sr^{2+} ($r = 1.44 \text{ \AA}$) и Ba^{2+} ($r = 1.61 \text{ \AA}$).

Методом электрохимического импеданса получены температурные зависимости общей электропроводности в интервале температур 300 – 1000 °С в сухой ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-5}$ атм) и влажной ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-2}$ атм) атмосферах воздуха и азота. Замещение части позиций ионов La^{3+} на ионы щелочноземельных металлов привело к увеличению электропроводности полученных образцов по сравнению с исходной матрицей $\text{La}_2\text{ScZnO}_{5.5}$, за счет возникновения дополнительного кислородного дефицита при введении акцепторной добавки. Наибольшие значения электропроводности получены для образца $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScZnO}_{5.45}$.

Проводимость всех допированных образцов реагирует на увеличение влажности атмосферы. Это проявляется в виде повышения электропроводности при температурах ниже 500 °С, что вызвано появлением дополнительного вклада протонного переноса.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПЕРОВСКИТОВ НА ОСНОВЕ МАНГАНИТА ЛАНТАНА **$\text{La}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{MnO}_3$ (M – ЩЕЛОЧНОЙ МЕТАЛЛ Li–Cs)***Пермякова А.Е., Русских О.В., Остроушко А.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Повышенный интерес в последние годы к перовскитам РЗЭ, допированным ионами щелочных металлов, вызвало открытие эффекта колоссального магнетосопротивления. Исследование таких систем позволило объяснить этот эффект совместным присутствием ионов марганца в степенях окисления +3 и +4, что ведет к возникновению кинетического ферромагнитного обмена $\text{Mn}^{4+}\text{--O--Mn}^{3+}$. Именно такой механизм ответственен и за ферромагнитный порядок в манганитах, включающих ионы со смешанной валентностью. Кроме того, при замещении в «лантановой» подрешетке на ионы щелочных металлов кооперативный JT-эффект разрушается и манганит становится ферромагнитным.

Образцы $\text{La}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{MnO}_{3\pm y}$ (M=Li, Na, K, Rb, Cs) были получены в реакциях горения полимерно-солевых прекурсоров, являющихся водными растворами нитратов соответствующих металлов и органического компонента, в качестве которого использовали поливиниловый спирт или поливинилпирролидон. Количество полимерного компонента было рассчитано по реакции взаимодействия с нитрат-ионами с образованием азота, воды и углекислого газа. Для изучения влияния условий синтеза на магнитные свойства были приготовлены прекурсоры, содержащие стехиометрическое (по реакции) количество полимерного компонента, а также его двукратный или четырехкратный избыток.

Фазовый состав полученных образцов определяли методом рентгеновской порошковой дифракции (Bruker D8 ADVANCE, CuK α), проводили расчет параметров элементарной ячейки и ее объема (пр.гр. R-3c), морфологию изучали при помощи электронного микроскопа AURIGA CrossBeam (Carl Zeiss NTS), удельную поверхность – анализатора TRISTAR 3020 (Micromeritics), гистерезисные магнитные свойства и магниторезистивный эффект – вибрационного магнитометра с опцией измерения магнетосопротивления LakeShore VSM 7407.

Таким образом, используемый допант и условия синтеза значительно влияют на магнитные свойства $\text{La}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{MnO}_{3\pm y}$. Соединения продемонстрировали сложное магнитное поведение, вызванное конкурирующими ферромагнитными и антиферромагнитными составляющими, соотношение которых определялось активностью окислительных процессов, происходящих во время подготовки образца, а также размером и морфологией кристаллитов, что в значительной степени определялось количеством органического компонента в составе композиции. Следует отметить, что возможно управление магнитными свойствами соединений, т.е. намагниченностью, коэрцитивной силой и температурой магнитного перехода, что повышает привлекательность их использования.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-23-00718.

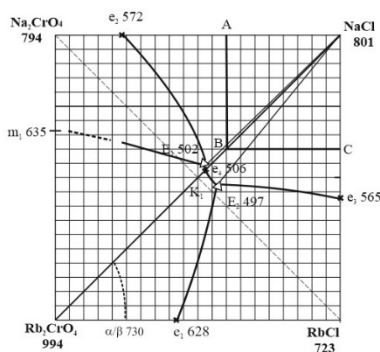
ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СИСТЕМЫ $\text{Na,Rb}||\text{Cl,CrO}_4$

Плешаков К.Д., Егорова Е.М.

Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

Низкоплавкие солевые смеси, обладая высокой электропроводностью, применяются в качестве расплавляемых электролитов для химических источников тока, в промышленных батареях, а также благодаря высокому значению теплоты фазового перехода являются основой для теплоаккумулирующих материалов [1, 2]. Галогенид-хроматные солевые системы малоизучены и поэтому перспективны для выявления новых функциональных материалов.

На рисунке представлена проекция ликвидуса на квадрат составов трехкомпонентной взаимной системы $\text{Na,Rb}||\text{Cl,CrO}_4$ (см. рисунок). Данные по элементам ограничения взяты из справочной литературы [2].



Трехкомпонентная взаимная система $\text{Na,Rb}||\text{Cl,CrO}_4$

Исследование фазовых равновесий проводили с помощью дифференциального термического анализа (ДТА) на установке в стандартном исполнении. Изучили стабильные треугольники $\text{NaCl-Rb}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{CrO}_4$, $\text{NaCl-Rb}_2\text{CrO}_4\text{-RbCl}$ и квазибинарную систему $\text{NaCl-Rb}_2\text{CrO}_4$, являющейся стабильной диагональю (см. рисунок). В результате определены составы и температуры плавления двух трехкомпонентных эвтектик E_1 : 502 °С, 52% NaCl, 47% Rb_2CrO_4 , 1% Na_2CrO_4 , E_2 : 502 °С, 48% NaCl, 7,5% RbCl, 44,5%, Rb_2CrO_4 ; двухкомпонентной эвтектики e_4 : 499 °С, 52% NaCl, 48% Rb_2CrO_4 .

1. Gong Q., Ding W., Bonk A., etc. // J. Power Sources. 2020. V. 475. № 228674. doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228674.

2. Garkushin I.K., Gubanov T.V., Frolov E.I. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60, № 3. P. 324–341. doi.org/10.7868/S0044457X15030034.

3. Диаграммы плавокости солевых систем. Тройные взаимные системы / Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. М.: Химия, 1977. 392 с.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ Са-ДОПИРОВАННОГО ПЕРОВСКИТА CeAlO_3

Смелов А.О., Корона Д.В., Анимица И.Е.

Уральский федеральный университет

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

Сложные оксиды на основе CeAlO_3 со структурой перовскита могут оказаться перспективными анодными материалами для водородной энергетики. Водородная энергетика основана на использовании водорода, как топлива, в твердооксидных топливных элементах, при этом результатом работы такого топливного элемента будет безопасная для экологии вода. В России принят план по развитию водородной энергетики, в который входит развитие соответствующей инфраструктуры и внедрение продукции для водородной энергетики в различные сектора экономики. Поэтому поиск новых материалов – это важная задача для развития этой отрасли энергетики.

В настоящей работе проведена разработка твердофазного и растворного методов синтеза и исследование проводимости и химической устойчивости материалов на основе алюмината церия CeAlO_3 со структурой перовскита, допированного Ca^{2+} .

Для твердофазного синтеза сложных оксидов CeAlO_3 и $\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{AlO}_{2.95}$ в качестве исходных веществ были взяты: $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, Al_2O_3 , CaCO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ для создания восстановительной атмосферы. Исходные вещества были перетерты в агатовой ступке и затем сформированы в таблетки. Отжиг проводился на таблетированных образцах с постепенным повышением температуры от 900°C до 1400°C , в атмосфере азота, дополнительно в качестве восстановителя использовался уголь.

Для растворного синтеза методом сжигания раствора в качестве исходных веществ использовались: $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 , глицин. Карбонат кальция был растворен в концентрированной азотной кислоте, затем его приливали к раствору, приготовленному из остальных исходных веществ в минимальном количестве воды. Данная смесь выпаривалась на водяной бане до загустения, затем была перенесена в тигель. Тигель был помещен в кварцевую трубку, продуваемую азотом. При нагреве трубки до температуры около 300°C происходило возгорание смеси с образованием объемного порошка, который был в дальнейшем перетерт в агатовой ступке и сформирован в таблетки. Отжиг проходил в потоке азота, в течение 10 часов, при температуре 1100°C .

Полученные образцы CeAlO_3 и $\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{AlO}_{2.95}$, синтезированные твердофазным и растворными методами, были аттестованы рентгенографически. Исследована химическая устойчивость фаз в различных атмосферах, проведено измерение электропроводности методом электрохимического импеданса в зависимости от температуры и парциального давления кислорода, измерены числа переноса методом ЭДС, рассчитан коэффициент термического расширения.

КОМПОЗИТНЫЕ ПАЛЛАДИЙ-ПОЛИМЕРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

Тарасова Д.А., Кропачева Т.Н.

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

Производство водорода путем электролиза воды позволяет получать высокочистый водород наиболее экологичным методом. Для снижения стоимости электролизного водорода необходимо повышение эффективности катодных электрокатализаторов, в качестве которых в кислых электролитах используются платиновые металлы. Перспективным подходом для диспергирования и стабилизации частиц каталитически-активных металлов является включение металлов в электропроводящие полимерные пленки. Целью настоящей работы являлось исследование возможности использования полимерных пленок хитозана и нафiona (НФ) для включения мелкодисперсных частиц палладия, который является эффективным катализатором электровыделения водорода. Каталитическая активность палладий-содержащих электродов была исследована в растворе H_2SO_4 методами циклической вольтамперометрии, хронопотенциометрии и хроноамперометрии. В качестве подложки для нанесения катализаторов использовался стеклоуглеродный электрод (SU , $S=0,2 \text{ см}^2$). Нанесение полимерной пленки проводилось путем испарения растворителя, а осаждение палладия (масса $0,1-1,1 \text{ мг}$) путем электровосстановления из раствора $PdCl_2$. Были исследованы различные способы формирования палладий-полимерных пленок: 1) нанесение пленки поверх осажденного палладия; 2) осаждение палладия поверх пленки; 3) включение $Pd(II)$ в пленку с последующим его восстановлением. Наличие частиц палладия на SU приводит к значительному росту катодного тока ($2H^+ + 2e^- = H_2$) (таблица). Рассчитанные по поляризационным кривым на основании уравнения Тафеля ($\eta = a + b \lg i$) значения перенапряжения выделения водорода на палладиевых электродах составляют $0,1 - 0,2 \text{ В}$ (для $i=1 \text{ А/см}^2$), а ток обмена $i_0=10^{-3}-10^{-2} \text{ А/см}^2$.

**Катодный ток (при -600 мВ) электровыделения водорода
на различных катализаторах в $0,1 \text{ М } H_2SO_4$**

Электрод	I, mA	Электрод	I, mA	Электрод	I, mA
SU	0,2	SU/хитозан/ Pd	7,0 (поверх пленки) 8,9 (в пленке)	SU/НФ/Pd	4,5 (поверх пленки) 5,5 (в пленке) 10,5 (под пленкой)
SU/хитозан	1,2				
SU/НФ	1,5				
SU/Pd	4,0				

Палладий-полимерные электроды проявляют более высокую физическую устойчивость по сравнению с электродами, покрытыми мелкодисперсными частицами палладия, что вероятно обусловлено взаимодействием палладия с аминок группами аминоклюкозидных остатков хитозана и сульфогруппами нафiona.

**ДОПИРОВАНИЕ $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ БАРИЕМ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ СВОЙСТВ
В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ТОТЭ-Н⁺***Тарутин А.П.^(1,2), Тарутина Л.Р.^(1,2), Медведев Д.А.^(1,2)*⁽¹⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

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

Оксиды на основе $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ привлекают большое внимание исследователей в качестве воздушных электродов для электрохимических устройств. Эти материалы характеризуются такими характеристиками, как включая низкие термические коэффициенты линейного расширения (ТКЛР), высокие значения проводимости и коэффициентов диффузии кислорода. Однако было обнаружено химическое взаимодействие $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ с оксидами на основе церато-цирконатов бария при повышенных температурах. Это явление может протекать с образованием новых фаз, препятствующим ионному и электронному переносу через интерфейс электрод-электролит. Одним из перспективных методов решения этой проблемы является снижение разницы в концентрации бария между этими фазами, благодаря предварительному замещению части празеодима на барий.

Целью данной работы является улучшение функциональных свойств материалов на основе Ва-допированного $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ как воздушных электродов ТОТЭ-Н⁺. Порошки составов $\text{Pr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) были получены с помощью цитрат-нитратного метода синтеза. Для синтезированных материалов получены данные о таких свойствах, как кристаллическая структура (РФА и ВТ РФА) абсолютное содержание кислорода (термогравиметрия), ТКЛР (дилатометрия), общая проводимость (4-х зондовый метод), поляризационное сопротивление (электрохимическая импедансная спектроскопия). Также было исследовано химическое взаимодействие исследуемых материалов с оксидами на основе $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Zr})\text{O}_3$. Кроме того была подготовлена и аттестована обратимая электрохимическая ячейка с $\text{Pr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{NiO}_{4+\delta}$ в качестве воздушного электрода.

В ходе выполнения работы установлено, что допирование барием способствует увеличению общей проводимости материалов до 125 См/см при 700 °С для $x = 0.3$. Помимо этого, наблюдалось небольшое снижение значений ТКЛР для образцов $x = 0.1$ и 0.2 (12.7 и $12.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ соответственно), что может быть связано с проявлением структурных эффектов и изменении содержания кислорода в структуре оксида. Также было обнаружено, что допирование барием приводит к блокированию диффузии бария и отсутствию нежелательного фазообразования при контактных отжигах смеси электролит/электрод. Поляризационные сопротивления симметричных ячеек имеют тенденцию к снижению с увеличением содержания бария, до 0.2 Ом/см^2 для образцов $x = 0.2$ и 0.3 при 700 °С. Таким образом, материал состава $\text{Pr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{NiO}_{4+\delta}$ демонстрирует лучшие характеристики среди остальных материалов исследуемой системы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 21-73-10004).

**ПЕРЕНОС КИСЛОРОДА В СМЕШАННОМ ИОННО-ЭЛЕКТРОННОМ
ПРОВОДНИКЕ НА ОСНОВЕ $BaFe_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_{3-\delta}$**

Тарутина Л.Р.^(1,2), Вдовин Г.К.⁽¹⁾, Лягаева Ю.Г.^(1,2), Медведев Д.А.^(1,2)

⁽¹⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

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

Смешанные ионно-электронные проводники (СИЭП) изучаются для различных областей высокотемпературной электрохимии, например с целью их применения в качестве кислородопроницаемых мембран для разделения кислорода или электрохимической конверсии. В рамках данного исследования мы предлагаем две эффективные стратегии изготовления мембран на основе СИЭП: с точки зрения материаловедения, был получен новый материал $BaFe_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ (BFZY) со структурой перовскита как альтернатива оксидам, содержащим кобальт; с технологической точки зрения, был использован очень простой метод совместной прокатки пленок для получения мембраны симметричной конфигурации ($BFZY_{\text{пор}}|BFZY_{\text{плот}}|BFZY_{\text{пор}}$) с плотным слоем BFZY толщиной 150 мкм.

Порошок $BaFe_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ (BFZY) был синтезирован методом цитратно-нитратного сжигания с дальнейшим поэтапным прокаливанием при 1050 °С (5 ч) и 1100 °С (5 ч). Полученный однофазный порошок был использован для изготовления кислородопроницаемой мембраны симметричного типа, которую затем спекали при 1250 °С (2 ч). Транспортные свойства BFZY были исследованы двумя независимыми методами: измерение электропроводности с помощью четырехзондового метода при варьировании pO_2 и измерение кислородной проницаемости с использованием метода Вагнера. Затем полученные данные сравнивали друг с другом для определения особенностей переноса кислорода.

Электрохимические испытания мембраны проводили при 750 – 850 °С и изменении градиента парциальных давлений кислорода ($p'O_2/p''O_2$) от 1,3 до 25. Изготовленная мембрана показала поток проницаемости кислорода 0,13 мл/мин·см² при 750 °С и 0,28 мл/мин·см² при 850 °С, конкурируя с соответствующими потоками некоторых мембран на основе ферритов и кобальтитов. Было установлено, что энергия активации процесса проникновения кислорода, амбиполярной проводимости и коэффициента диффузии кислорода, полученные независимыми методами, близки и составляют около 0,65 эВ. Это указывает на то, что диффузионный транспорт кислорода является доминирующим фактором, определяющим общий транспорт исследуемой мембраны. Измерения в течение короткого времени (~100 ч) не показали видимой деградации исследуемой мембраны, что позволяет рассматривать предложенные материалы и технологические подходы перспективными для дальнейшего развития технологий СИЭП.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента России молодым ученым и аспирантам, No СП-210.2022.1.

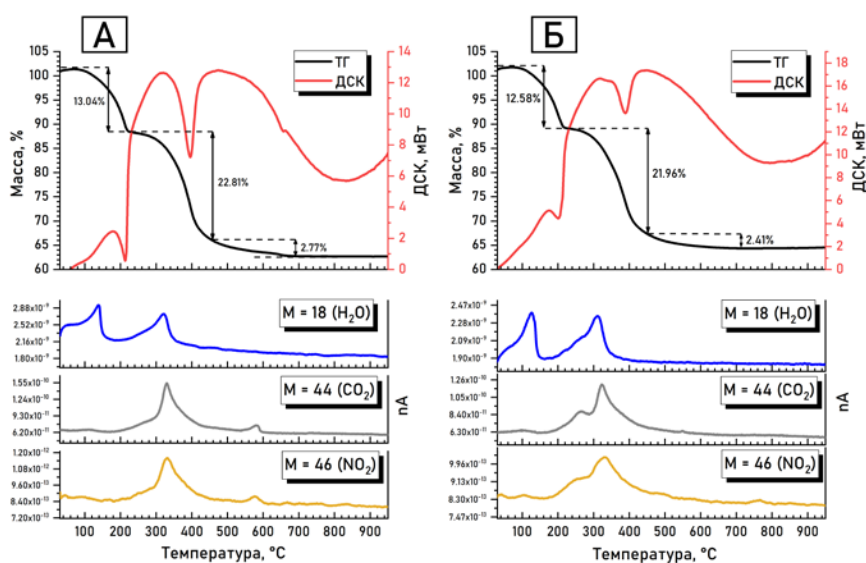
ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ НИЗКОГО И ВЫСОКОГО НАСЫЩЕНИЯ

Фадеев В.В., Тронов А.П., Толчев А.В.

Челябинский государственный университет
454136, г. Челябинск, ул. Молодогвардейцев, д. 70Б

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) магния алюминия с общей формулой $[Mg^{2+}]_{1-x}[Al^{3+}]_x(OH)_2[(An)_{x/n}]_x \cdot nH_2O$, являющиеся перспективными катализаторами и сорбентами, получали осаждением по методам высокого (ВН) и низкого (НН) насыщения, различающимися скоростью подачи реагентов.

На рисунке изображены кривые ТГ-ДСК-МС образцов, полученных по методам ВН и НН. По ним видно, что у образцов имеется три последовательных этапа разложения, при которых происходила потеря массы. Первый этап наблюдается в промежутке 80–220 °С, он соответствует удалению воды, адсорбированной на поверхности вещества, а также находящейся в межслоевом пространстве СДГ. Второй этап наблюдается в промежутке температур 220–460 °С. Он характеризуется удалением гидроксильных групп, координированных с катионами металлов Mg^{2+} и Al^{3+} в межслоевом пространстве. Также на этом этапе образовывались газообразные продукты термолиты – CO_2 и NO_2 . Это позволяет нам предположить, что СДГ в своей структуре имел смешанные анионы как карбонатов, так и нитратов, находящиеся в межслоевом пространстве молекулы. Третий этап, протекающий при температурах выше 460 °С, характеризуется фазовыми переходами в образцах, в ходе которых образуются смешанные оксидные системы. Суммарная потеря массы в ходе термолиты образцов ВН и НН составила 38.62 и 36.95 %.



ТГ-ДСК-МС кривые образцов ВН (А), и НН (Б)

**ПРОТОННЫЙ ТРАНСПОРТ В Ва- И Sr- ЗАМЕЩЕННЫХ
СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТАХ НА ОСНОВЕ $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$**

*Федорова И.С.⁽¹⁾, Абакумова Е.В.⁽¹⁾, Бедарькова А.О.^(1,2),
Тарасова Н.А.^(1,2), Анимица И.Е.^(1,2)*

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

⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Водородная энергетика – одна из востребованных отраслей альтернативной энергетики на сегодняшний день. Ее активное развитие требует создания устройств высокой эффективности, в том числе, таких, как твердооксидные топливные элементы. Они позволяют использовать водород в качестве вторичного энергоносителя.

Одним из основных компонентов таких устройств является протонпроводящий электролит. Развитие данного класса материалов предполагает исследование соединений с различными типами кристаллической структуры, в том числе, с блочно-слоевыми структурами. Перспективными протонными проводниками, принадлежащими к данному классу соединений, являются допированные сложные оксиды на основе $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$.

Кристаллическая структура $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ состоит из чередования солевых слоев, содержащих атомы лантана (координационное число 9) и кислорода, и перовскитных блоков, в каждом из которых имеется два слоя октаэдров $[\text{InO}_6]$. Атомы бария располагаются в межоктаэдрическом пространстве в перовскитных блоках и характеризуются координационным числом 12.

В настоящей работе впервые получены Sr- и Ва-замещенные сложные оксиды на основе $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$, изучены их структура, процессы гидратации и транспортные свойства. Синтез образцов проводился твердофазным методом. Рентгенографически подтверждена однофазность полученных образцов. Способность к диссоциативному поглощению молекул воды из газовой фазы была подтверждена методом синхронного термического анализа в совокупности с масс-спектрометрией. Электрические свойства полученных образцов исследовались методом импедансной спектроскопии. Исследования выполнялись в атмосферах с различными значениями парциального давления кислорода и паров воды для выделения вкладов парциальных проводимостей (кислородно-ионной, электронной и протонной).

ПРОТОННЫЙ ТРАНСПОРТ В СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТАХ**BaLa_{0,9}M_{0,1}InO₄ (M= Nd, Gd) И BaLaIn_{0,9}M_{0,1}O₄ (M= Sc, Y)***Черемисина П.В.^(1,2), Абакумова Е.В.^(1,2), Бедарькова А.О.^(1,2),
Тарасова Н.А.^(1,2), Анимица И.Е.^(1,2)*⁽¹⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

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

В настоящее время протонные проводники имеют высокую практическую значимость и широкую область применения, например, в качестве электролитов в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ). Это обуславливает активные исследования в области разработки новых керамических материалов с высоким уровнем протонной проводимости.

Заметим, что использование протонных проводников в ТОТЭ по сравнению с кислородно-ионными проводниками имеет ряд преимуществ, таких как снижение рабочей температуры и повышение эффективности ТОТЭ.

Большинство протонпроводящих сложных оксидов имеют структуру перовскита ABO₃ или производную от нее. В таких структурах перенос протона обеспечивается диссоциативным поглощением воды из газовой фазы в кристаллическую решетку твердого оксида.

Блочно-слоевая структура соединений Раддлсдена-Поппера содержит солевые блоки [A,A'-O], разделяющие октаэдры [BO₆] перовскитных слоев [A_{3/4}A'_{1/4}B'O₄], что приводит к появлению межслоевого пространства. При обработке во влажной атмосфере, в структуре данных фаз формируются протонные дефекты, что обуславливает возникновение протонной проводимости.

Для сложных оксидов данной структуры ранее было показано, что при введении допанта в катионные подрешетки La и In увеличивается межслоевое расстояние, что приводит к росту водопоглощения, что, в свою очередь, увеличивает концентрацию протонов в структуре. В конечном счете это допирование приводит к увеличению показателей электропроводности.

Однако фундаментальные закономерности переноса протонов, в частности, влияние природы допанта на количество поглощаемой воды на настоящий момент еще не установлены.

Целью данной работы было установить влияние природы допанта на значение проводимости.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 22-79-10003.

СИНТЕЗ, ТЕРМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ С НЕКОМПЛЕКТНОСТЬЮ ПО КИСЛОРОДНОЙ ПОДРЕШЕТКЕ

Черепанова В.А., Пикалова А.А., Кочетова Н.А.

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

В настоящее время активно исследуются сложноокисных твердых электролитов с протонной проводимостью, которые имеют перспективы использования в качестве функциональных материалов для электрохимических устройств: твердоокисных топливных элементов, электролизеров и др. Высоко- и среднетемпературными протонными проводниками могут выступать перовскитоподобные сложные оксиды с некомплектностью по кислородной подрешетке.

Известны сложные оксиды типа $A_3(BB'_2)O_8$, которые содержат 11,11% вакантных позиций кислорода. Структура данных соединений может иметь упорядоченное расположение октаэдрически и тетраэдрически координированных В- и В'-атомов, а может описываться как дефектный перовскит со статистическим расположением кислородных вакансий.

В работе был проведен синтез, изучены термические и электрические свойства сложных оксидов указанного типа, но с комбинацией различных атомов в А-подрешетке $A_2A'(BB'_2)O_8$, а именно $Ba_2La(BB'_2)O_8$ (В= Y, Ga; В'= In, Ga, Yb).

Все образцы были синтезированы твердофазным методом при ступенчатом нагревании в интервале температур от 800°C до 1200°C. Методом РФА (XRD-7000, Maxima, Shimadzu, Япония) установлено, что составы $Ba_2LaIn_2YO_8$ (*Icmm*), $Ba_2LaGaY_2O_8$ (*P/2c*) получены однофазными, $Ba_2LaIn_2GaO_8$ (*Pm3m*) содержит ~3–5% примесей, $Ba_2LaGaYb_2O_8$ не получен однофазным и далее не исследовался.

Возможность внедрения воды в структуру сложных оксидов была подтверждена методом термогравиметрии (Netzsch, Германия). Установлено, что максимальное теоретически возможное количество воды – 1 моль H_2O на формульную единицу состава – не достигается.

Электрические свойства исследовали на керамических образцах методом импедансной спектроскопии (Z-1000P, Elins, Россия) при $1-10^6$ Гц в интервале 200–900 °С в сухой ($p_{H_2O}=3 \cdot 10^{-5}$ атм.) и влажной ($p_{H_2O}=2 \cdot 10^{-2}$ атм.) атмосферах. Показано, что для всех образцов характерно появление протонной проводимости, однако величина общей проводимости, как в сухой, так и во влажной атмосферах невысока. Измерения общей электропроводности при вариации парциального давления кислорода $p_{O_2} = 10^{-4}-0.68$ атм (Zirconia-M, Россия), проведенные для образца $Ba_2LaIn_2YO_8$, показали, что температурном интервале 500 – 900 °С на воздухе сложный оксид проявляет смешанную ионно-дырочную проводимость с существенным вкладом ионной проводимости. Вклад ионного переноса возрастает при снижении температуры и увеличении влажности атмосферы.

СЕКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НОВЫХ АРИЛБИПИРИДИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ Pt(II)

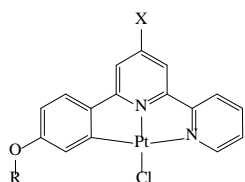
Абрамов В.М.⁽¹⁾, Ельцов О.С.⁽¹⁾, Тохтуева М.Д.⁽¹⁾,
Мелехин В.В.⁽¹⁾, Сулейманова А.Ф.⁽²⁾, Кожевников В.Н.⁽²⁾

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

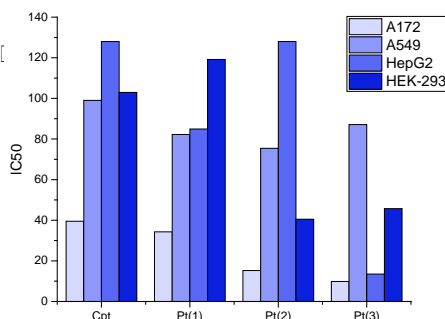
⁽²⁾ Department of Applied Sciences, Northumbria University
Newcastle-Upon-Tyne, NE1 8ST, UK

Платиновые противоопухолевые агенты одни из важнейших препаратов, используемых в химиотерапии. Такие препараты как цисплатин одобрены для лечения злокачественных опухолей во всем мире. Однако их побочные эффекты, такие как токсичность, возникновение резистентности снижают их эффективность и дают почву для разработки более эффективных и менее токсичных аналогов, среди которых заслуживают внимания планарные арилпиридиновые системы.

Целью работы был синтез новых арилбипиридиновых комплексов Pt(II) и их первичные биологические испытания.



□	1 (X=H)	□	2 (X=Ph)
□	H	□	Pt(1)
□	CH ₃	□	Pt(2)
□	C ₂ H ₅	□	Pt(3)
□	C ₅ H ₁₁	□	Pt(4)
□	C ₈ H ₁₇	□	Pt(5)
□		□	Pt(6)
□		□	Pt(7)
□		□	Pt(8)
□		□	Pt(9)
□		□	Pt(10)



a b

Синтезированные арилбипиридиновые комплексы Pt(II) (**a**);

Индекс цитотоксичности (IC₅₀) для арилпиридиновых комплексов Pt(II) и цисплатина на культивируемых клетках глиобластомы (A172), карциномы легкого (A549), гепатоцеллюлярной карциномы (HepG2) и почки эмбриона человека (HEK-293) (**b**)

Лиганды были получены из соответствующих оснований Манниха (для соединений **1**) или халконов (для соединений **2**). Синтез комплексов проведен с помощью реакции циклоплатинирования с K₂[PtCl₄].

Строение комплексов было доказано методами ¹H, ¹³C, ¹⁹⁵Pt, 2D ЯМР и ИК спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного анализа. Был проведен первичный скрининг биологической активности с помощью МТТ-теста.

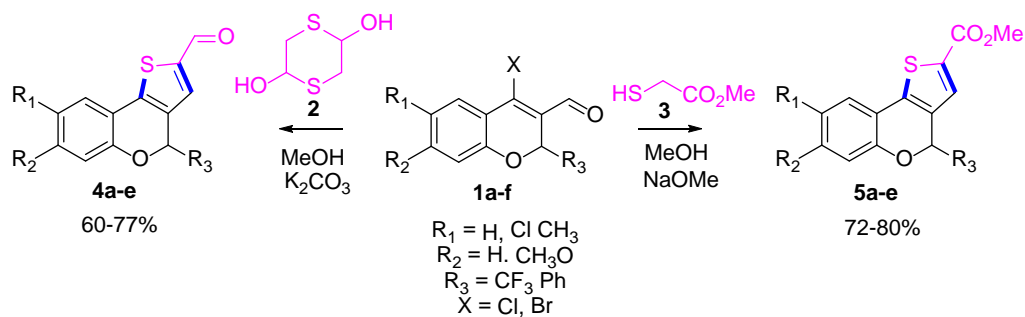
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 23-23-00375).

**СИНТЕЗ ТИЕНОХРОМЕНОВ ТАНДЕМНОЙ РЕАКЦИЕЙ
4-ГАЛОГЕН-3-ФОРМИЛХРОМЕНОВ
С МЕТИЛМЕРКАПТОАЦЕТАТОМ ИЛИ ДИТИАНДИОЛОМ**

Авахдиева А.И., Завьялова Л.С., Твердохлебов Н.А., Кочнев И.А., Барков А.Ю.

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

Структурный фрагмент тиофена является важным элементом многих флуоресцентных и биологически активных соединений. В частности, производные тиофена находят применение как противовирусные антимикробные и болеутоляющие средства. В последние годы уделяется значительное внимание разработке методов синтеза полициклических тиофенсодержащих гетероциклических ансамблей, которые находят применение в материаловедении, медицинской химии, а также в качестве промежуточных продуктов в органическом синтезе.



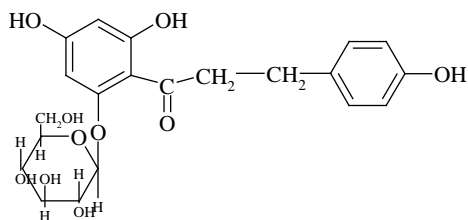
В данной работе нами осуществлен синтез ряда тиенохроменов **4a-e** и **5a-e** тандемной циклизацией 4-галоген-3-формил хроменов **1a-f** с коммерчески доступными метилмеркаптоацетатом или дитиандиолом.

Синтез целевых продуктов проводился при комнатной температуре в метаноле в присутствии 2 экв. основания с выходами целевых продуктов **4a-e** и **5a-e** 60–80%.

ГИДРОЛИЗ ФЛОРИДЗИНА*Аджаахметова С.Л., Червонная Н.М., Поздняков Д.И.*

Пятигорский медико-фармацевтический институт – филиал Волгоградского государственного медицинского университета Минздрава России
357532, г. Пятигорск, пр. Калинина, д. 11

Флоридзин – 3,5-дигидрокси-2-[3-(4-гидроксифенил)пропаноил]фенил-β-D-глюкопиранозид, представляет собой О-гликозид флоретина (см. рисунок).



Строение флоридзина

Ранее нами было установлено, что флоридзин в дозе 100мг/кг способствует повышению работоспособности и стабильности неврологического статуса при ежедневных истощающих физических и психоэмоциональных нагрузках.

Известно, что оксимы карбонильных соединений проявляют более высокую биологическую активность, чем исходные кетоны. Поэтому мы сочли целесообразным синтезировать оксим флоретина, поскольку известно, что фармакологическая активность производных дифенилпропанона обусловлена, именно, агликоном. Для синтеза оксима на основе агликона – флоретина, нами предварительно осуществлен кислотный гидролиз искомого гликозида – флоридзина, что и явилось целью нашего исследования. Для этого, около 2,0 граммов гликозида растворяли в 20 мл воды очищенной при нагревании и к исходному раствору добавляли 20 мл 20% серной кислоты. Далее гидролизную смесь нагревали в круглодонной колбе 250 мл с обратным холодильником на водяной бане 180 мин. По истечении времени смесь охлаждали и переносили в делительную воронку. Экстракцию проводили небольшими порциями диэтилового эфира, которые потом объединяли. После удаления эфира, полученное вещество перекристаллизовывали. Выход составил ≈ 75,26%. В кислотном гидролизате, нейтрализованном карбонатом бария, в сравнении со стандартными образцами моносахаридов, обнаружили глюкозу. Для подтверждения проведенного гидролиза использовали тонкослойную хроматографию с системой растворителей хлороформ – этанол (100:4) на пластинках «Сорбфил ПТСХ-П-А-УФ». Проявителем служили пары йода. Коэффициенты подвижности для флоридзина и его агликона составили 0,142±0,006 и 0,206±0,007, соответственно. Температура плавления флоридзина составляет 115–117 °С, флоретина – 258–260 °С, что согласуется с данными литературы. Доказательство структур также подтверждали двумерной бумажной хроматографией, данными УФ, ИК, ЯМР ¹H-спектроскопии.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ НЕФТИ ПОКРОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ОРЕНБУРГСКОЙ ОБЛАСТИ

Акимова Д.А., Левенец Т.В.

Оренбургский государственный университет
460018, г. Оренбург, проспект Победы, д. 13

В данной статье рассмотрена идентификация нефти для установления состава и непосредственного определения физико-химических показателей – показателей качества нефти.

В качестве объекта исследования выбрана нефть Покровского месторождения Оренбургской области; полученные данные представлены в таблице.

Техническая классификация нефти согласно ГОСТ Р 51858-2002

Показатель	Полученное значение	Классификация по ГОСТ Р 51858-2002
Массовая доля серы, %	2,26	Класс 3
Плотность при 20 °С, кг/м ³	830,3	Тип 1
Плотность при 15 °С, кг/м ³	833,6	
Выход фракций до 200 °С, об. %	26,1	
Выход фракций до 300 °С, об. %	44,1	
Массовая доля парафина, %	5	
Массовая доля воды, %	0,3	Группа 1
Массовая доля механических примесей, %	0,04	
Массовая доля органических хлоридов во фракции, выкипающей до 204 °С, млн ⁻¹ (ppm)	0,2	
Массовая концентрация хлористых солей, мг/дм ³	20,8	
ДНП, кПа (мм рт.ст.)	64,5 (484)	
Массовая доля сероводорода, млн ⁻¹ (ppm)	19,9	Вид 1
Массовая доля метил- и этилмеркаптанов (в сумме), млн ⁻¹ (ppm)	38,6	

При изучении известных классификаций нефти было выяснено, что на сегодняшний день нет единой классификации, включающей в себя не только данные о составе и физико-химических свойствах нефти, но и позволяющей определять дальнейшие пути переработки нефти согласно ее качественным классификационным характеристикам. По полученным данным можно сделать вывод, что исследуемая нефть является высокосернистой, легкой и имеет следующий четырехзначный код: 3111.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕФТИ СПАССКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ОРЕНБУРГСКОЙ ОБЛАСТИ*Акимова Ю.Г., Левенец Т.В.*Оренбургский государственный университет
460352, г. Оренбург, пр. Победы, д. 13

На территории Оренбургской области встречаются легкие или средней плотности нефти от малосернистых до высокосернистых. Особенности физико-химических свойств необходимо учитывать при проектировании нефтеперерабатывающей аппаратуры, проведении лабораторного контроля и автоматизации технологических процессов нефтепереработки.

Исследуемый объект – нефть Спасского нефтегазового месторождения. В ходе анализа были определены такие показатели как плотность (ГОСТ Р 51069-97), кинематическая вязкость (ГОСТ 33-2016), зольность (ГОСТ 1461-75) и общее содержание серы (ГОСТ Р-53203) в нефти (см. таблицу).

Физико-химические свойства нефти Спасского месторождения

Свойство	Значение показателя
Ареометрическая плотность ($\rho_{\text{ареом.}}$)	0,881 г/см ³
Пикнометрическая плотность ($\rho_{\text{пикн.}}$)	0,889 г/см ³
Кинематическая вязкость (η)	12,767569 Мпа·с
Зольность (X)	1,156%
Общее содержание серы (ω)	2,9407%

Анализируемый образец нефти можно охарактеризовать как тяжелую высокосернистую нефть повышенной вязкости.

Проблема обессеривания нефтей является актуальной, так как серосодержащие соединения оказывают негативное влияние на эксплуатационные свойства нефти и продуктов ее переработки. Соединения серы вызывают коррозию аппаратуры, способствуют накоплению смол и образованию нагара. В связи со сложностью и капиталоемкостью сероочистки, высокосернистая нефть намного дешевле малосернистых сортов. В России востребованность технологий обессеривания нефти распространяется лишь на 50% углеводородных месторождений, что обуславливает перспективность дальнейших исследований.

**СИНТЕЗ ВОДОРАСТВОРИМЫХ СУЛЬФОПРОИЗВОДНЫХ
ПИЛЛАР[5]АРЕНА В КАЧЕСТВЕ НАНОНОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ДОСТАВКИ
ПРЕПАРАТОВ БЕЛКОВОЙ И ТЕРПЕНОВОЙ ПРИРОДЫ**

Александрова Ю.И., Шурник Д.Н., Зеленихин П.В., Стойков И.И.

Казанский федеральный университет
420018, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

Решение задач биомедицинского назначения на сегодняшний день междисциплинарная задача для медицинской химии, биотехнологии, биофизики, материаловедения и т.д. Особое место при разработке биомиметических материалов занимают супрамолекулярные архитектуры на основе взаимодействия «хозяин-гость» макроциклического рецептора и биологически активной молекулы (витамины, белковые терапевтические агенты, ферменты, РНКазы), увеличивая время действия препарата и минимизируя его побочные действия.

В данной работе в качестве молекул-капсул (молекул-хозяев) предложены водорастворимые пиллар[5]арены. Они состоят из гидрохиноновых фрагментов, соединенных в *para*-положении метиленовыми мостиками. Благодаря легкости функционализации, синтетической доступности и уникальным характеристикам комплексообразования данные макроциклы зарекомендовали себя в качестве эффективных наноносителей биологически активных субстратов.

В рамках данного исследования был реализован направленный синтез водорастворимых пиллар[5]арена, содержащих в своей структуре карбоксилатные, сульфогруппы, а также флуоресцентную (FITC) метку. Структура полученных макроциклов была подтверждена комплексом современных физических методов (ЯМР ^1H , ^{13}C , ИК спектроскопия, MALDI и ESI масс-спектрометрия). Полученные сульфопроизводные пиллар[5]арена были способны взаимодействовать с белковым препаратом (РНКазой) – биназой, что было показано методами УФ-видимой и флуоресцентной спектроскопии. Комплексом методов динамического светорассеяния и электронной микроскопии (СЭМ, ПЭМ) было подтверждено образование наноструктурированных пленок сульфопроизводных пиллар[5]арена в присутствии витамина D3 и нанометровых сферических агрегатов с биназой ($d=200\text{нм}$). Также при помощи МТТ-теста была оценена жизнеспособность модельных клеток А549 в присутствии синтезированных макроциклов.

Таким образом, синтезированные макроциклы и реализованные подходы контролируемой самосборки бионаноматериалов могут найти применение для создания супрамолекулярных архитектур на основе сульфопроизводных пиллар[5]арена, содержащих флуоресцентную метку, для стабилизации и пролонгации действия биопрепаратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-73-10166.

АНАЛИЗ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ АЗИД-АЛКИНОВОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ «В МАССЕ»

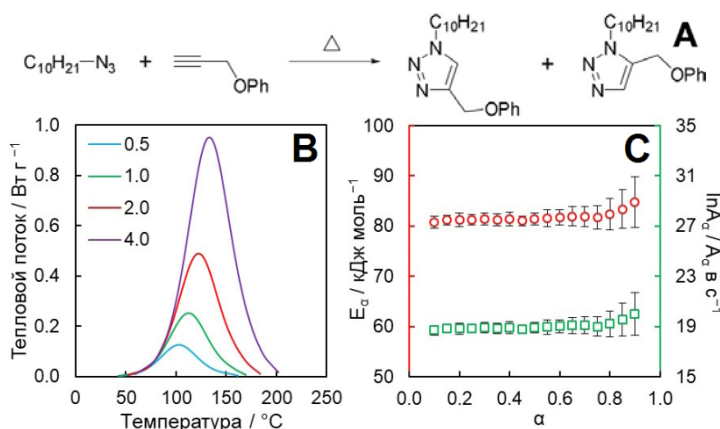
Алешин Р.П.

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

Реакция азид-алкинового циклоприсоединения (ААЦ) в растворах является ключевой для исследований в сфере медицинской химии. ААЦ «в массе» (т.е. без растворителей) используется для получения витримерных и композитных материалов на основе поли-1,2,3-триазолов. Кроме того, синтез гетероциклических 1,2,3-триазолов «в массе» соответствует принципам «зеленой химии».

Известны следующие механизмы реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения: согласованный, предполагающий наличие циклического переходного состояния; и пошаговый, протекающий с образованием ациклического интермедиата. Практическая значимость реакций ААЦ «в массе» требует установления неизученных прежде аспектов кинетики и механизма процесса.

В нашей работе было показано, что ААЦ «в массе» проходит с образованием двух региоизомеров. Подробный анализ кинетики реакции с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) показал близость значений энергии активации для обоих параллельных процессов ($E_1 = E_2 = 82 \pm 1$ кДж моль⁻¹) (см. рисунок). Кинетика ААЦ была описана в рамках реакционной модели 2-го порядка. Вычисленные значения энтропии активации для конкурирующих процессов ($\Delta S_1^\ddagger = -115 \pm 1$ Дж моль⁻¹ K⁻¹, $\Delta S_2^\ddagger = -119 \pm 1$ Дж моль⁻¹ K⁻¹) соответствуют согласованному механизму протекания реакции.



(А) Схема изученной реакции ААЦ; (В) ДСК-кривые реакции ААЦ (подписи кривых соответствуют скоростям нагрева); (С) Зависимости эффективных кинетических параметров изученной реакции от конверсии

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10122.

СИНТЕЗ 7-(4-(ДИМЕТИЛАМИНО)ФЕНИЛ)-АЗОЛОПИРИМИДИН-6-КАРБОНИТРИЛОВ

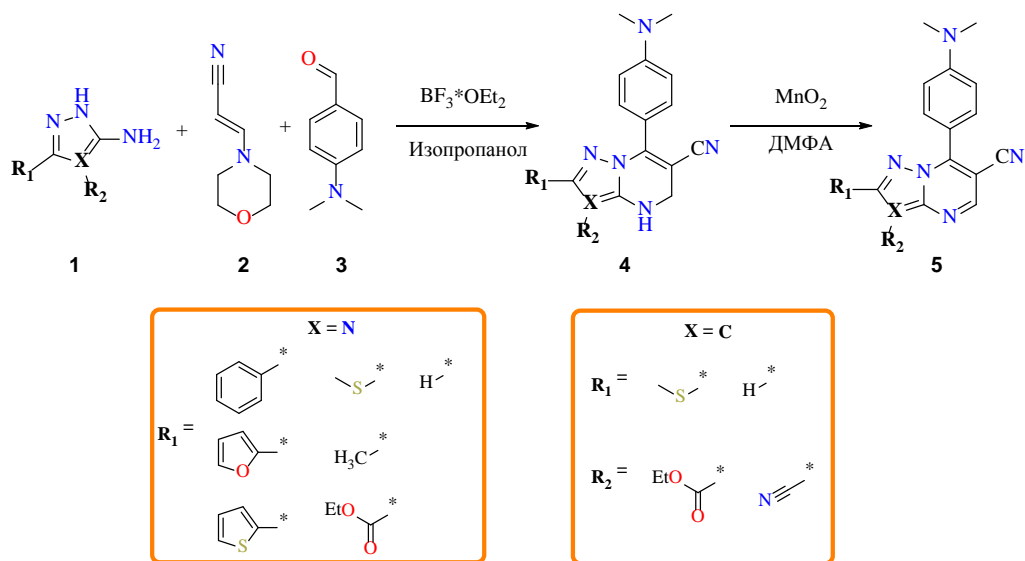
Аминов С.В., Федотов В.В., Уломский Е.Н., Русинов В.Л.

Уральский федеральный университет

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

Разработка и конструирование новых органических соединений по сей день остается актуальной задачей химии. Особое внимание в этой области уделяется гетероциклическим соединениям, которые являются основным фундаментом для исследования биологических и иных полезных свойств.

Нами разработан синтез 7-(4-(диметиламино)фенил)-азолопиримидин-6-карбонитрилов (**5**) – производных азолопиримидинов, получаемых путем трехкомпонентной конденсации аминоазолов (**1**), 4-диметиламинобензальдегида (**3**) и морфолинакрилонитрила (**2**). Последующее окисление и ароматизация гетероциклов (**4**) приводит к получению целевых соединений (**5**) (см. схему).



Синтез 7-(4-(диметиламино)фенил)азолопиримидин-6-карбонитрилов

Планируемые исследования биологических свойств полученных соединений позволяют рассматривать синтезированные производные азолопиримидинов как объекты с различными областями применения в медицине, включая противоопухолевые, противовирусные и иные средства.

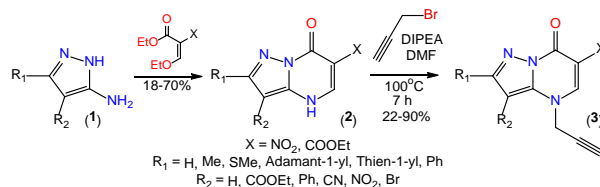
Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Государственный контракт № FEUZ-2023-0021 (H687/42Б.325/23).

4-(ПРОП-2-ИН-1-ИЛ)ПИРАЗОЛО[1,5-*a*]ПИРИМИДИН-7-ОНЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКИ ХИМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ*Андров С.В., Саватеев К.В., Котовская С.К., Русинов В.Л.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Одним из перспективных направлений в медицинской химии на сегодняшний день является поиск соединений, которые могут оказывать полезный биологический эффект путем действия сразу на несколько мишеней, иными словами – мультитаргетных соединений. Наиболее многочисленным классом таких соединений являются химерные антибиотики, которые объединяют в своей структуре ковалентно связанные, например, фторхинолоны и тетрациклины. С другой стороны, примеры соединений, объединяющих фрагменты, обладающие различным типом биологического действия, немногочисленны.

Нами был предложен атом-экономный подход к созданию гетероциклов с потенциальным двойным механизмом действия на основе азолоазинов, ответственных за противовирусное/противосептическое действие, и фторхинолонов, как мощных антибактериальных агентов. В качестве линкера служит 1,2,3-триазол, который конструируется в процессе азид-алкинового циклоприсоединения. Этот процесс требует предварительной функционализации фторхинолонов азидным фрагментом и введение ацетиленового остатка в азолоазины.

В данной работе представлен оптимизированный метод введения пропаргильного фрагмента в структуру азоло[1,5-*a*]пиримидинов с помощью реакции алкилирования. Исходные азолопиримидины (**2**) были получены циклоконденсацией библиотеки различных аминопиразолов (**1**) и этоксиметиленмалоната или этоксиметиленнитроацетата. В дальнейшем было найдено, что оптимальным методом алкилирования гетероциклов (**2**) с помощью бромистого пропаргила является нагревание в ДМФА при 100 °С в присутствии DIPEA. Таким образом, удалось получить ряд производных (**3**) с хорошими выходами.

**Синтез целевых пиразоло[1,5-*a*]пиримидинов**

Строение и чистота полученных гетероциклов (**3**) были подтверждены с помощью ряда современных физико-химических методов анализа, включая хроматографию, ¹H ЯМР и ИК спектроскопию, а также масс-спектрометрию.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Государственный контракт № FEUZ-2023-0021 (H687/42Б.325/23).

ГРАНУЛИРОВАННЫЙ ИЕРАРХИЧЕСКИЙ ЦЕОЛИТ Y_h В СИНТЕЗЕ N-ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Артемяева А.С., Филиппова Н.А., Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И.

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

450075, г. Уфа, проспект Октября, д. 141

Производные N-гетероциклов служат сырьем для производства лекарственных препаратов, сорбентов, латексов, ингибиторов коррозии, катализаторов реакции сшивки эпоксидов, а также в качестве растворителей.

В данной работе приведены результаты исследования каталитических свойств гранулированных цеолитов Na- Y_h и H- Y_h с иерархической (микро-мезо-макропористой) структурой, модифицированных оксидами металлов (CuO, ZnO) в синтезе: 1) 3,5-диметилпиридина реакцией пропанола с формальдегидом и аммиаком; 2) алкилхинолинов реакцией пропанола с анилинов.

Синтез пиридинов осуществляли реакцией пропанола и формальдегида с аммиаком при 400 °С, 7 ч⁻¹, $C_3H_7OH:CH_2O:NH_3=1,0:0,8:3$ моль/моль. Синтез хинолинов осуществляли реакцией пропанола с анилином при 480 °С, 0,5 ч⁻¹, $C_3H_7OH:C_6H_5NH_2=2:1$ моль/моль.

Установлено, что в реакции пропанола с формальдегидом и аммиаком наиболее активен образец H- Y_h на котором конверсия пропанола составляет 38%. Образец Na- Y_h не проявляет активность в указанной реакции. В составе продуктов реакции пропанола с формальдегидом и аммиаком на цеолите преобладает 3,5-лутидин (63%). Кроме того, образуются 3,4-диалкил- и 2,3,5-триалкилпиридины с суммарной селективностью 29%, незначительное количество 3-метилпиридина (4%) и аминов (3%).

На образце CuO/H- Y_h селективность образования 3,5-лутидин остается равной 63%, при этом в составе алкилпиридинов на 10% возрастает селективность по 3-пиколину, селективность ди- и триалкилпиридинов снижается.

В реакции анилина с пропанолом цеолиты Na- Y_h и H- Y_h проявили низкую активность (конверсия анилина 15 и 30 % соответственно). Основные продукты реакции на цеолите в Na-форме – алкиланилины (90 %), в H-форме – алкиланилины (57 %) и продукты превращения пропанола (43 %).

Введение оксидов в цеолит Na- Y_h привело к росту конверсии анилина и образованию алкилхинолинов. Максимальная конверсия анилина (49 %) и селективность по хинолинам (63 %) достигнута на образце ZnO/Na- Y_h .

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема № FMRS-2022-0080). Структурные исследования проведены в Региональном Центре коллективного пользования «Агидель» УФИЦ РАН, в рамках выполнения государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема № FMRS-2022-0081).

ВОССТАНОВЛЕННЫЙ И ОКИСЛЕННЫЙ ГЛУТАТИОН В СИНТЕЗЕ ХИРАЛЬНЫХ СОЛЕЙ ДИТИОФОСФОРНЫХ КИСЛОТ

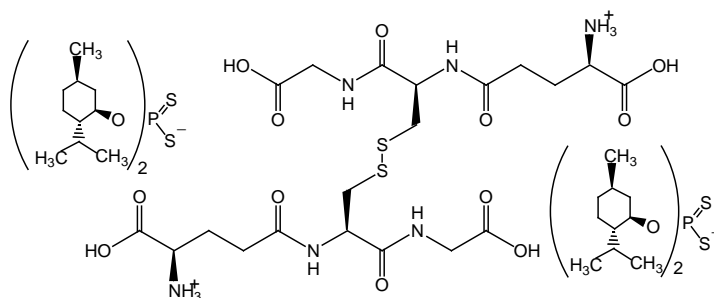
Ахмедова Г.Р.⁽¹⁾, Маевров Е.А.⁽¹⁾, Низамов И.Д.⁽¹⁾,
Абдуллин Т.И.⁽¹⁾, Низамов И.С.⁽¹⁾, Батыева Э.С.⁽²⁾

⁽¹⁾ Казанский федеральный университет
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

⁽²⁾ Институт органической и физической химии КазНЦ РАН
420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8

Трипептид глутатион, являясь природным антиоксидантом, играет существенную роль в неспецифической и ферментативной защите живых клеток от радикалов кислорода, детоксикации ксенобиотиков, в поддержании и регулировании окислительно-восстановительного гомеостаза в клетках. Глутатион защищает кожу от токсичных свободных радикалов. Однако глутатион с трудом проникает через мембраны клетки. Между тем его производные лучше проникают через биологические мембраны. Для улучшения фармакокинетических свойств глутатиона мы обратились к его солям на основе дитиофосфорных кислот.

О,О-Диалкилдитиофосфорные и О,О-дитерпенилдитиофосфорные кислоты в реакциях с восстановительным глутатионом образуют оптически активные глутатионаммоний дитиофосфаты. Восстановленный глутатион (GSH) легко окисляется в окисленный глутатион с дисульфидным линкером S-S (GSSG), который в реакции с ди-(–)-ментилдитиофосфорной кислотой в мольном соотношении 1:2 в этаноле (50 °С, 1.5 ч) дает бис(глутатионаммоний) бис(дитиофосфат).



Значения полумаксимальной ингибирующей концентрации IC_{50} глутатионаммоний О,О-диалкилдитиофосфатов для опухолевых клеток MCF-7, PC-3 и MCF-7/Vinb составили от 508 до 72 мкМ. О,О-(–)-Диментилдитиофосфорная кислота придает активность по захвату радикалов GSSG, модулируя активность GSH и значительно улучшая адсорбцию и электроокисление обеих солей глутатиона на электроде, модифицированном оксидом графена.

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»).

СИНТЕЗ МЕТИЛ 4-ПИПЕРИДИНИЛ-(ДИ)ФТОРСАЛИЦИЛАТОВ

Барановский А.Д.^(1,2), Щегольков Е.В.⁽²⁾, Бургарт Я.В.⁽²⁾, Салютин В.И.⁽²⁾

⁽¹⁾ Уральский Федеральный Университет

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

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

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

Ранее показано, что эфиры полифторсалициловых кислот под действием насыщенных гетероциклических аминов подвергаются нуклеофильному ароматическому замещению атома фтора в активированном положении С4 с образованием 4-циклоаминозамещенных полифторсалициловых кислот, их эфиров и амидов [1]. При этом 4-(N-метилпиперазинил)содержащие производные обладали хорошей анальгетической активностью, а 4-морфонилсодержащие аналоги - умеренным противовоспалительным действием.

В данной работе нами исследовано взаимодействие метил полифторсалицилатов **1a,b** с пиперидином. Найдено, что для трифтор-содержащего производного **1b** реакция проходит в более мягких условиях в ацетонитриле при комнатной температуре, когда как для дифторсалицилата **1a** для полной конверсии потребовалось добавление основания DIPEA и нагревание реакционной массы до 50 °С (см. рисунок).

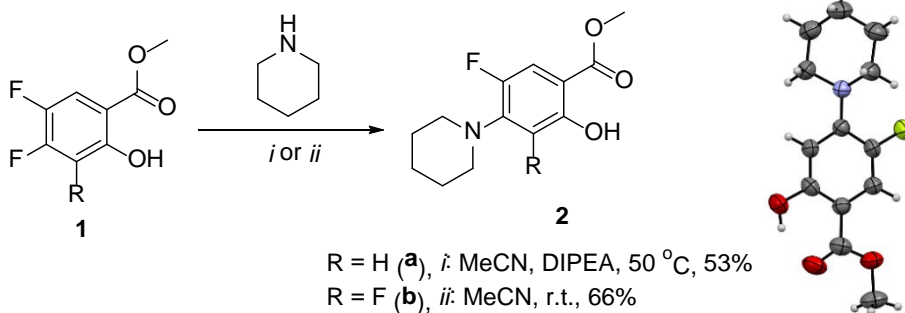


Схема синтеза метил 4-пиперидинил(ди)фторсалицилатов **2**

Строение полученных метил 4-пиперидинил-(ди)фторсалицилатов **2a,b** было подтверждено методами ИК и ЯМР спектроскопии. РСА, выполненный для монокристаллов соединения **2a** (см. рисунок), позволил однозначно установить строение полученных соединений. Найдена высокая ингибирующая антибактериальная активность соединения **2b** (МИК 7.8 мкг/мл) в отношении контрольного штамма *Neisseria gonorrhoeae* ATCC 49226/NCTC 12700.

1. Shchur I.V., Shchegolkov E.V., Burgart Y.V. et al. // ChemistrySelect. 2019. V. 4. P. 1483.

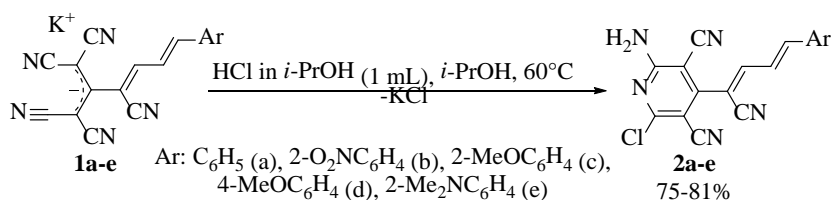
Работа выполнена в рамках темы государственного задания ИОС УрО РАН (проект АААА-А19-119011790130-3).

СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ХРОМОФОРОВ НА ОСНОВЕ НИКОТИНОНИТРИЛ СОДЕРЖАЩИХ 1,4-ДИАРИЛБУТА-1,3-ДИЕНОВ

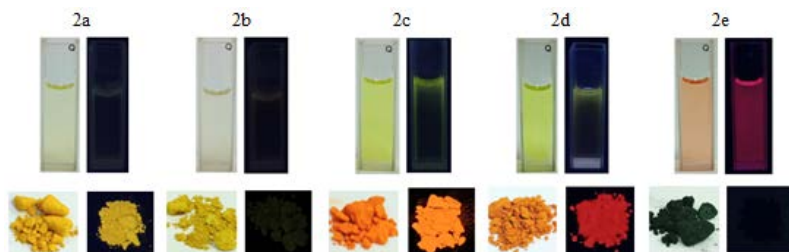
Бардасов И.Н., Алексеева А.Ю.

Чувашский государственный университет
428015, г. Чебоксары, Московский пр-т, д. 19

В настоящей работе нами предлагается новый подход к синтезу новых хромофоров, основанный на гетероциклизации 1,1,3,3-тетрацианопрпенидного фрагмента соединений **1** действием хлороводорода в изопропиловом спирте.



Соединения **2a-e** представляют собой порошки от желтого до оранжевого и темно-фиолетового цвета (см. рисунок). Спектры поглощения соединений **2a-e** характеризуются батохромным сдвигом 351–378 нм, а для спектра поглощения соединения **2e** наблюдается смещение в красную область (до 483 нм). Фотолюминесценция соединений **2** сильно зависит от природы заместителя в бензольном кольце: соединения **2a,c,d** проявляют слабую флуоресценцию в растворах, **2e** не излучает в порошке, но проявляет флуоресценцию в растворах при 658 нм, **2b** не проявляет заметной эмиссии ни в твердом состоянии, ни в растворе.



Фотографии растворов и порошков соединений **2** при дневном свете (слева) и УФ-лампе (365 нм, справа)

Максимумы поглощения соединения **2e** в различных растворителях лежат в узком диапазоне длин волн (475–494 нм), этилацетат и 1,4-диоксан вызывают небольшой сдвиг полосы поглощения в голубую область до 455–459 нм. Максимум эмиссии соединения **2e** в разных растворителях варьирует от 611 до 658 нм.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-23-01025, <https://rscf.ru/en/project/22-23-01025/>).

СИНТЕЗ НОВЫХ ФОСФОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ЦИКЛОФОСФАМИДЫ

Бекишев А.С.⁽¹⁾, Немытов А.И.⁽¹⁾, Утепова И.А.^(1,2), Чупахин О.Н.^(1,2)

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

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

Циклофосфамид – известный препарат, применяемый для лечения различного типа опухолей. Однако при исследовании механизма его фармакологического действия были обнаружены токсичные метаболиты, которые являются причиной повторных новообразований. Поэтому были проведены структурные трансформации молекулы циклофосфамида и получены менее токсичные аналоги: ифосфамид и глюфосфамид, но с ограниченным спектром противоопухолевой активности. В связи с этим разработка эффективных циклофосфамидных препаратов остается актуальной задачей.

Ранее было продемонстрировано, что 1,3-диазины подвержены реакциям с 2-нафтолами в присутствии кислот Бренстеда, образующийся при этом гетеробиарил **3** с хелатирующим –NCCSO– узлом оказался полезным для получения магнитоактивных и люминесцентных комплексов. В настоящем исследовании были синтезированы новые оксоазафосфоринамиды, аналоги циклофосфамида, при взаимодействии фосфамидов **7** и тетрагидрохиназолина **4** (см. рисунок).

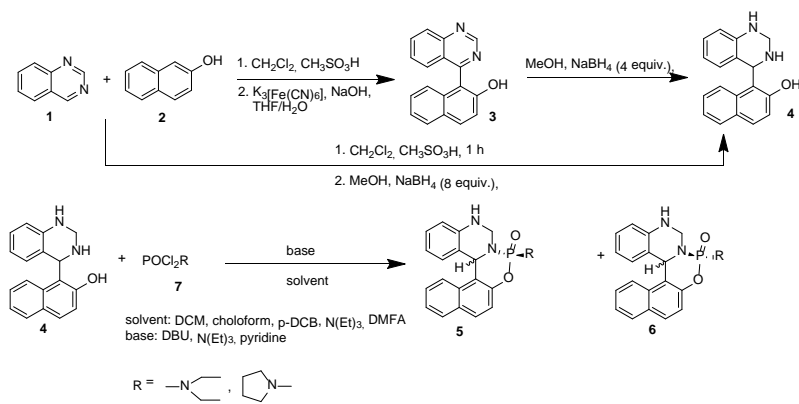


Схема синтеза новых соединений

Оксоазафосфорамиды образуются в виде смеси двух стереоизомеров **5**, **6**, структуры которых подтверждены комплексом физико-химических методов анализа. Полученные соединения являются перспективными для исследования их противоопухолевой активности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 22-13-00298.

**ПОИСК ОПТИМАЛЬНЫХ ПУТЕЙ ИЗВЛЕЧЕНИЕ БАВ
ИЗ ЯДЕР СЕМЯН РАСТЕНИЯ MORINGA OLEIFERA***Беккулова Р.Ф., Селезнёва И.С., Ельцов О.С.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Moringa oleifera – это засухоустойчивое вечнозеленое дерево, которое растет в субтропическом и тропическом климате.

Семена *M. oleifera* шаровидные, около 1 см в диаметре. Они трехугольные, со средним масса около 0,3 г, 3-крылатая с крыльями, образующимися у основания семени до вершины длиной 2–2,5 см, ширина 0,4–0,7 см; ядро отвечает за 70–75% веса. Масло является основным компонентом семян и составляет 36,7% от веса семян.

Из-за высокого содержания белка и аминокислот, стручки играют важную роль для людей, которые постоянно недоедают. Благодаря противовоспалительным и антибиотическим свойствам применяют для лечения: ревматизма; артрита; подагры; судорог.

Обжаренные и измельченные в порошок, смешиваются с кокосовым маслом. Затем используются в виде мази. Содержат фунгициды и применяются в виде порошка при бактериальных поражениях кожи.

Обычно семена моринги высевают в сезон дождей и могут прорасти и расти без орошения, но для коммерческих целей рекомендуется орошение через капельную систему, что позволяет реализовать производство семян в сухой сезон.

Для проведения исследования семена растения были приобретены в магазине «Русские корни».

Экстракты ядер семян, предварительно очищенные от шелухи, готовили в 2 разных растворителях. При этом образцы массой 2,5 г добавляли в коническую колбу и смешивали с различными экстракционными растворителями (50 мл этанол 95%, горячей дистиллированной воды). 30 минут нагревали и перемешивали на магнитной мешалке (800 об/мин, 60 °С).

После окончания процесса экстракции полученные растворы подвергли фильтрованию через фильтровальную бумагу. Затем смеси фильтровали под вакуумом, центрифугировали в течение 10 минут при 6000 об/мин. Супернатанты упаривали досуха при 40 °С на роторном испарителе. Остаток анализировали физико-химическими методами анализа, а именно: ИК Фурье спектроскопией, ВЭЖХ, масс-спектрометрией.

Для подтверждения изменения качественного химического состава ядер семян растения Моринги были сняты спектры на ИК Фурье спектрометре ALPHA с НПВО-приставкой в области 400–4000 см⁻¹.

Также на приборе LUMOS ИК-Фурье-микроскоп удалось более детально рассмотреть ядра семян растения. Прибор позволил исследовать мельчайшие структуры: определить размер частиц, структуру, цвет. С помощью масс-спектрометрии удалось установить химический состав ядер семян растения.

**СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ ТЕРМОРАСПАДА
N-МАННОЗИДА *n*-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ***Белков А.А., Черепанов И.С.*Удмуртский государственный университет
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д. 1

N-Гликозиды ароматических веществ – важные биологически активные соединения, обладающие антимикробной, антивирусной и иммуностимулирующей активностью. К настоящему времени предложено большое количество методик их синтеза, при этом их реакционная способность в сравнении с их алифатическими аналогами остается малоизученной. Особый интерес представляет их термостабильность, во многом обуславливающая возможность их применения в технических ЖК-системах. Кроме того, механизмы высокотемпературных реакций N-ариламиногликозидов в литературе не описаны, в связи с чем в настоящей работе выполнен синтез и изучены закономерности реакционной способности N-маннозил-*n*-аминобензойной кислоты в условиях термоокислительного стресса.

Синтез выполняли прямым взаимодействием *D*-маннозы (ч.д.а.) и *n*-аминобензойной кислоты (ч.д.а.) в этанольной среде (70 °C) в присутствии НОАс_{конц}, целевой продукт (выход 73%) идентифицировали по данным элементного анализа (С,% 52,44; Н,% 5,32; N,% 4,45) и ИК-Фурье спектроскопии (1675 см⁻¹, С=O; 1606 см⁻¹, С=C; 1282 см⁻¹, С-N; 883 см⁻¹, С₁-Н). Термораспад N-гликозида изучали в температурном интервале 30–150 °C с применением модифицированного метода матричной изоляции, прессуя образцы с KBr-матрицей (1:300), что позволяло регистрировать колебательные спектры образцов в динамике. Показано, что в интервале температур 30–50 °C синтезированный продукт устойчив на воздухе, при увеличении температуры до 70 °C происходит окислительная трансформация N-маннозиламина в оксоимин (1690 см⁻¹, N=C-C=O). Предполагается, что процесс реализуется посредством прямого окисления ациклической формы N-гликозида (основания Шиффа) по С₂-ОН-фрагменту без расщепления углеводной цепи.

Нагревание до 150 °C приводит к более интенсивной и глубокой деструкции, механизм которой предполагает ретро-альдольное расщепление ациклической формы N-гликозида с последующим каскадом процессов конденсации низкомолекулярных продуктов. Наличие сигналов 1682 см⁻¹, С=O; 1606, 1524 см⁻¹, С=C; 1316 см⁻¹, Ar-N; 840 см⁻¹, =C-H свидетельствует об элиминировании *n*-аминобензойной кислоты; последнее также подтверждается полосами 215, 295 нм в электронном спектре этанольного экстракта продуктов деструкции. Таким образом, основной трансформации подвергается углеводная составляющая N-гликозида, при этом ИК-спектры диффузионного отражения подтверждают гетероциклическую природу конечных продуктов деструкции – полимеров фуранового ряда (3125 см⁻¹, =C_β-H; 1610 см⁻¹, С=C; 1260 см⁻¹, С-O-C; 790 см⁻¹, =C-H) и присутствие образующихся при их рециклизации γ-дикарбониллов (1750, 1710 см⁻¹, С=O). При этом в ходе термодеструкции (150 °C) образуется заметные количества летучих продуктов, что подтверждается данными пиролитической масс-спектрометрии.

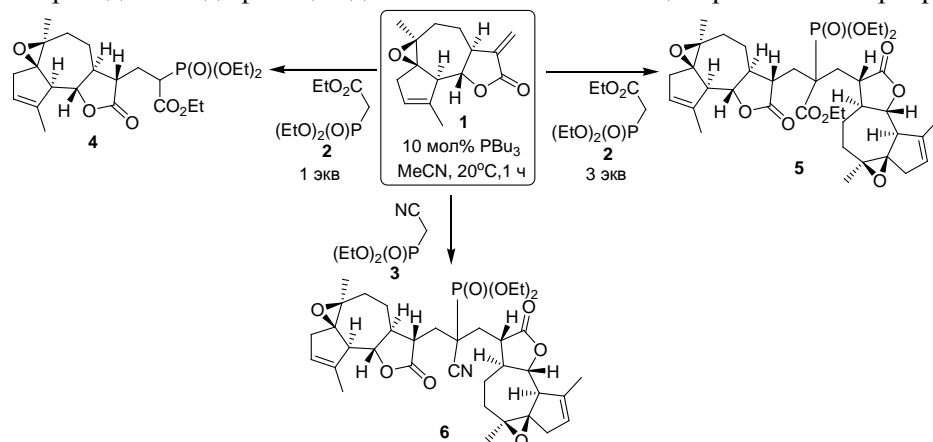
СИНТЕЗ И ЦИТОТОКСИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ АРГЛАБИНА С РЕАГЕНТАМИ ХОРНЕРА

Берналь Л.Г.К., Шабанов А.А., Салахетдинова А.Р., Салин А.В.

Казанский (Приволжский) федеральный университет

420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

Перспективным подходом к созданию новых лекарственных препаратов является модификация природных биологически активных соединений. Сесквитерпеновый гваянолидный лактон арглабин **1**, выделяемый из *Artemisia Glabella*, используется в медицине в качестве противоопухолевого средства для лечения рака легкого, печени, кишечника, молочной железы и желудка. С целью получения новых производных арглабина в условиях органокатализа трибутилфосфином была проведена модификация данного лактона с помощью реагентов Хорнера:



В реакции с триэтилфосфоацетатом **2** ($\text{p}K_{\text{a}}=18.6$, ДМСО) в зависимости от мольного соотношения реагентов наблюдалось селективное образование аддукта моно-, либо бис-присоединения (**4** и **5**). В аналогичной реакции с диэтилцианометилфосфонатом **3** образовывался аддукт двойного присоединения **6**, что обусловлено большей кислотностью метиленовых протонов ($\text{p}K_{\text{a}}=16.4$, ДМСО). Строение продуктов доказано методами одно- и двумерной спектроскопии ЯМР, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии высокого разрешения.

Изучены цитотоксические свойства синтезированных производных арглабина в отношении широкого спектра раковых и нормальных клеточных линий различного генеза. Соединение **5** проявило селективное цитотоксическое действие в отношении аденокарциномы двенадцатиперстной кишки NuTu 80 ($\text{IC}_{50}=26.9\pm 2.1$, $\text{SI}=1.5$); соединение **6** оказалось селективным в отношении трех раковых линий: аденокарциномы молочной железы MCF-7 ($\text{IC}_{50}=18.3\pm 1.4$, $\text{SI}=3.0$), глиобластомы T98G ($\text{IC}_{50}=16.9\pm 1.3$, $\text{SI}=3.2$) и меланомы A 375 ($\text{IC}_{50}=19.8\pm 1.6$, $\text{SI}=2.7$).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 23-23-00029).

СИНТЕЗ НОВЫХ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 4-АМИНОТРИАЗОЛО[5,1-с][1,2,4]ТРИАЗИНОВ

Берснева Е.В., Воинков Е.К., Уломский Е.Н., Русинов В.Л.

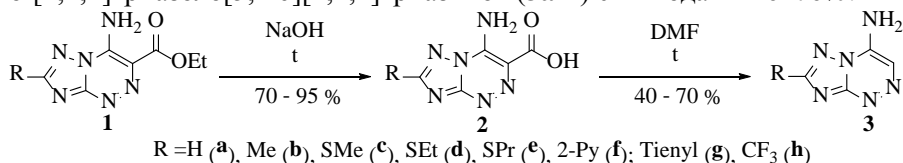
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Инфекционные заболевания по сей день являются фактором, который значительно снижает качество жизни людей во всем мире.

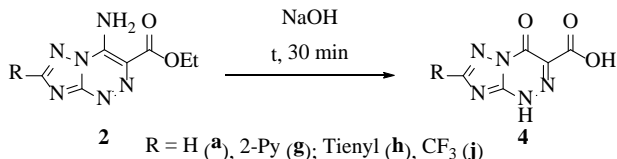
В настоящее время ко многим, используемым в медицинской практике препаратам, микроорганизмы приобрели устойчивость, что привело к снижению эффективности их применения. Таким образом, создание препаратов с высокой антимикробной активностью является актуальной задачей.

В данной работе представлен синтетический подход к получению производных 4-амино-3-карбокситриазоло[5,1-с][1,2,4]триазинов и 4-амино-3-карбокситриазоло[5,1-с][1,2,4]триазинов. Данные соединения – перспективные антибактериальные агенты, поскольку являются близкими структурными аналогами азоло[5,1-с][1,2,4]триазинов с доказанным антибактериальным действием.

4-Амино-3-карбокситриазоло[5,1-с][1,2,4]триазины (**2a-h**) получают с выходами 70–95% в результате щелочного гидролиза соединений **1a-g**. Декарбоксилирование соединений **2a-h** в свою очередь приводит к получению 4-амино-3-карбокситриазоло[5,1-с][1,2,4]триазинов (**3a-h**) с выходами 40–70%.



В ходе работы также выяснено, что некоторые производные при длительном кипячении в щелочи помимо гидролиза в молекуле происходит дезаминирование с получением побочных 3-этоксикарбонил-4-оксо-1,2,4-триазоло[5,1-с][1,2,4]триазинов **4a,g,h,j**. При кратковременном нагревании до кипения дезаминирование не происходит и получают соединения **2a,g,h,j**, как говорилось выше.



Полученные вещества требуют изучения антибактериальных свойств с целью применения.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Государственный контракт № FEUZ-2023-0021 (H687/42Б.325/23).

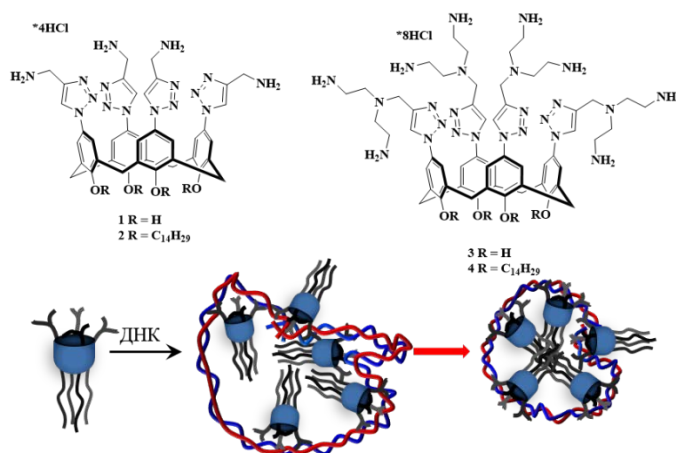
**АМФИФИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КАЛИКС[4]АРЕНОВ,
СОДЕРЖАЩИЕ АМИНОТРИАЗОЛЬНЫЕ ГРУППЫ:
АГРЕГАЦИЯ, АНАЛИЗ ЦИТОТОКСИЧНОСТИ И СВЯЗЫВАНИЕ С ДНК**

Билloкова И.М., Миронова Д.А., Макаров Е.Г., Акйол К.И., Бурилов В.А.

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

В настоящее время установлено, что амфифильные макроциклы, в частности каликсарены, могут быть использованы в качестве безопасных и эффективных трансфекционных агентов, так как они не являются иммуногенными и способны переносить значительные количества ДНК.

Работа посвящена комплексному исследованию, которое включает изучение агрегационных характеристик, анализ цитотоксичности и взаимодействие с ДНК производных каликс[4]аренов в зависимости от числа аминотриазольных групп на верхнем ободе и наличия алкильных фрагментов на нижнем ободе. В ходе исследования с помощью УФ-видимой и флуоресцентной спектроскопии было установлено, что исследуемые производные каликсаренов связываются с ДНК посредством классической интеркаляции. Методом динамического рассеяния света было показано, что все изученные каликсарены способны к эффективной компактизации молекулы ДНК. Анализ цитотоксичности показал, что полиаминотриазолсодержащие макроциклы (**3** и **4**) проявляют большую цитотоксическую активность по отношению к опухолевым клеточным линиям РС-3 и MCF7 в отличие от неопухолевой клеточной линии HSF.



Структуры исследуемых макроциклов, схема взаимодействия их с ДНК

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ (№21-73-10062).

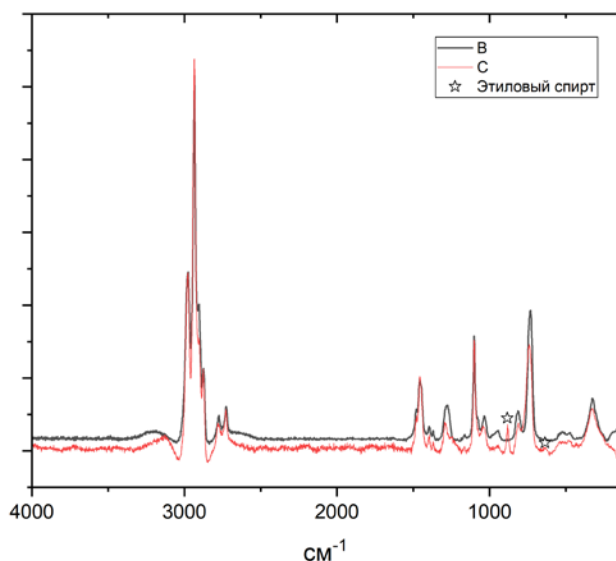
ПОЛУЧЕНИЕ ТРИЭТИЛФОСФАТА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ИЗ КРАСНОГО ФОСФОРА

Бурмистров Л.О., Бирюков А.И., Сафиуллин А.Р.

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

Эфиры фосфорной кислоты широко применяются в качестве модификаторов при производстве полимеров, лекарственных средств и экстрагентов. Современные методы получения триэтилфосфата требуют использования токсичных соединений фосфора, таких как оксихлорид фосфора (POCl_3), пентахлорид фосфора (PCl_5) и пентаоксид фосфора (P_2O_5). Разработка методов получения эфиров фосфорной кислоты с использованием менее токсичных веществ позволит уменьшить экологическую нагрузку на окружающую среду и повысить эффективность процесса. Перспективным направлением в органическом синтезе является применение электрохимических технологий.

В работе провели синтез триэтилфосфата электролизом этанольной суспензии красного фосфора с добавлением бромида натрия. Электролиз проводили при постоянной силе тока 1.8А в течение 3 часов. Отделяли этиловый спирт вакуумной перегонкой, полученный продукт исследовали методом КР-спектроскопии (см. рисунок). На КР-спектре полученного образца видно соответствие максимумов с эталонным спектром чистого триэтилфосфата, также наблюдаются полосы поглощения, отвечающие этиловому спирту.



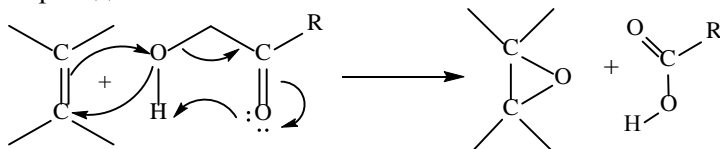
КР-спектры: В – спектр эталонного чистого триэтилфосфата;
С – спектр полученного продукта после вакуумной перегонки

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ
КОНЦЕНТРАЦИИ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА
НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ РАПСОВОГО МАСЛА**

Васильева С.Ю., Тарасов И.С., Насакин О.Е., Кольцов Н.И.

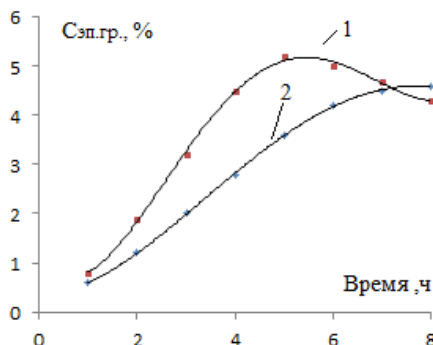
Чувашский государственный университет
428000, г. Чебоксары, Московский пр., д. 19

Перспективным направлением в химии является исследование эпексидирования растительных масел, в том числе и рапсового масла (РМ). Схема реакции эпексидирования приведена ниже:



В качестве переносчика кислорода применяли надмуравьиную кислоту. Мольное соотношение компонентов в реакционной смеси: РМ (содержание непредельных групп) : перекиси водорода : муравьиной кислоты составляло 1:1,25:1. Температура реакции 60 °С. Представляло интерес изучить влияние концентрации перекиси водорода на процесс эпексидирования РМ.

Для этого в ходе реакции эпексидирования проводили анализ концентрации образовавшихся эпексидных групп ($C_{\text{эп.гр.}}$, %) от времени проведения реакции. Как видно из рисунка, с увеличением концентрации перекиси водорода, выход эпексидных групп увеличивается.



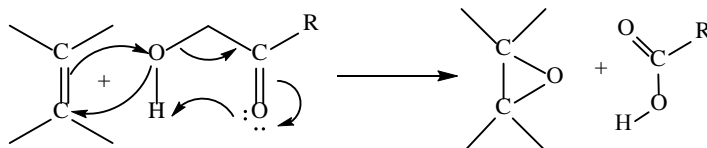
Зависимость концентрации эпексидных групп ($C_{\text{эп.гр.}}$, %) от времени реакции эпексидирования рапсового масла в присутствии 50 % перекиси водорода (кривая 1), 30% перекиси водорода (кривая 2)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МУРАВЬИНОЙ И УКСУСНОЙ КИСЛОТ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ РАПСОВОГО МАСЛА ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

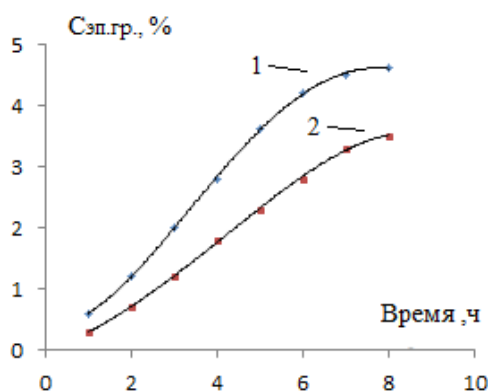
Васильева С.Ю., Тарасов И.С., Насакин О.Е., Кольцов Н.И.

Чувашский государственный университет
428000, г. Чебоксары, Московский пр., д. 19

В связи с все возрастающим интересом к «зеленой химии», в частности, эпокси-дированию растительных масел и замене нефтепродуктов растительным сырьем, перспективным является изучение реакции эпокси-дирования рапсового масла (РМ). Схема реакции приведена ниже:



Для эпокси-дирования РМ применяли 30% раствор перекиси водорода. В качестве кислот применяли муравьиную или уксусную. Мольное соотношение компонентов в реакционной смеси: РМ (содержание непредельных групп) : перекиси водорода: муравьиной (уксусной) кислоты составляло 1:1,25:1. Температура реакции 60 °С. В данной работе изучали влияние этих кислот на процесс эпокси-дирования. Для этого в ходе реакции эпокси-дирования проводили анализ концентрации образовавшихся эпоксидных групп ($C_{\text{эп.гр.}}$, %) от времени проведения реакции. Как видно из рисунка, реакция эпокси-дирования протекает с большим выходом эпоксидных групп при использовании муравьиной кислоты.



Зависимость концентрации эпоксидных групп ($C_{\text{эп.гр.}}$, %) от времени реакции эпокси-дирования рапсового масла в присутствии муравьиной кислоты (кривая 1), уксусной кислоты (кривая 2)

**С-Н ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ АЗОЛО-АЗИНОВ
АРИЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ
В ДИЗАЙНЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ПРОТИВОВИРУСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

*Васькина Н.Ф.⁽¹⁾, Никифоров Е.А.⁽¹⁾, Мосеев Т.Д.⁽¹⁾, Вараксин М.В.^(1,2),
Федотов В.В.⁽¹⁾, Дрокин Р.А.⁽¹⁾, Буторин И.И.⁽¹⁾, Русинов В.Л.^(1,2),
Чарушин В.Н.^(1,2), Чупахин О.Н.^(1,2)*

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

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

Разработка оригинальных этиотропных препаратов, обладающих противовирусным действием, является одной из приоритетных задач фармацевтической и медицинской химии. Одним из подходов конструирования перспективных активных молекул и лекарственных препаратов на их основе является синтетическая стратегия направленной модификации известных скаффолдов, входящих в состав лекарственных средств, применяемых для профилактики и терапии инфекционных заболеваний. Азолоазины представляют собой семейство конденсированных азагетероциклических соединений, обладающих широким спектром биологической активности, в частности, противовирусным действием.

Настоящая работа заключается в разработке нового синтетического приема для направленной химической модификации азолоазиновых субстратов. Данный прием заключается во взаимодействии азолоазина **1** с солями диазония, генерируемые *in situ* при действии изопропилнитрита на ароматический амин **2** в присутствии ацетата меди (II) в качестве окислителя и карбоната кальция в качестве основания. На данный момент удалось выделить 6 новых арилированных азототриазиноз **3** с выходами от до 74%.

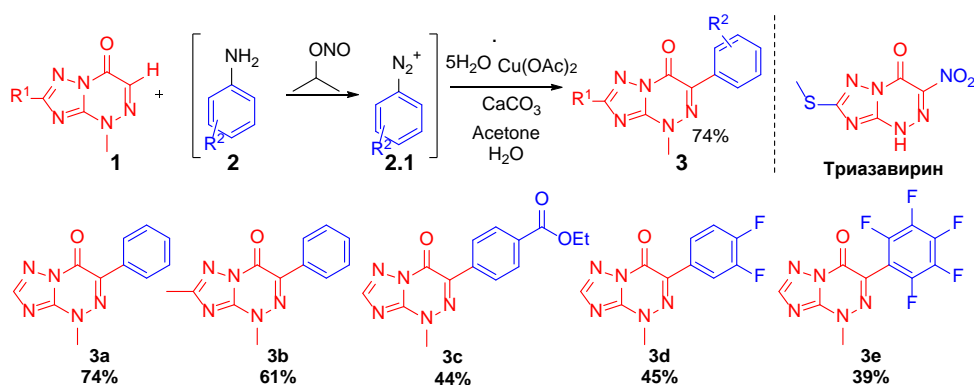


Схема С-Н функционализации азолоазинов

Исследование проводилось при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 20-53-55003.

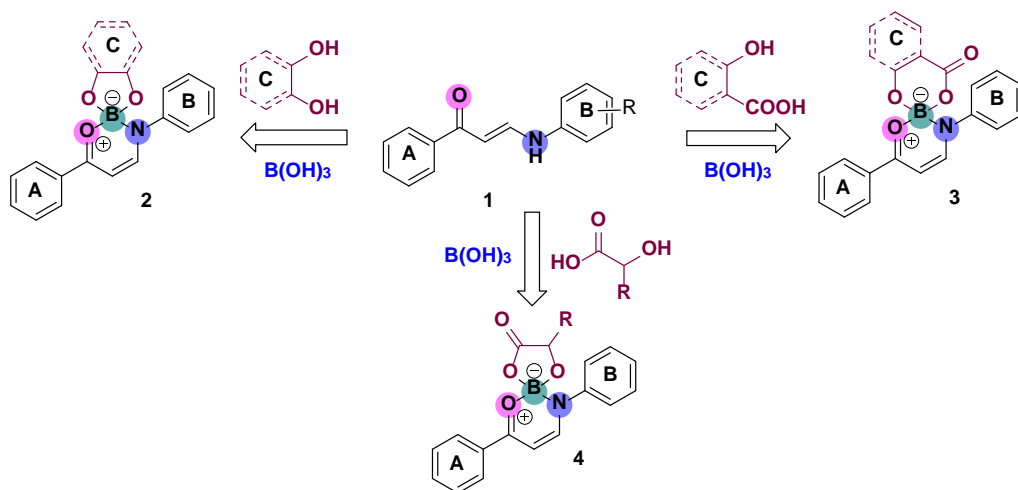
ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРОЦИКЛИЧЕСКИХ БОРКЕТОИМИНАТОВ

Ватару Г.В., Марчук А.В., Луговик К.И., Бельская Н.П.

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

Тетракоординированные соединения бора находят широкое применение в химии материалов, биологии и медицине [1]. Особое место среди борорганических соединений занимают спироциклические производные. Основной особенностью их структуры являются ортогональные плоскости, образованные лигандами, участвующими в образовании соединения, а также уникальное распределение электронов на спироциклическом атоме бора и образование состояния внутримолекулярного переноса заряда. Это приводит к появлению флуоресценции в кристаллическом и агрегированном состоянии.

Мы синтезировали серию спироциклических боркетоиминатов 2–4, содержащие различные комбинации электронодонорных и электроноакцепторных заместителей в циклах А и В, остатки различных ароматических и алифатических оксикислот, а также дигидроксипроизводных.



Синтезированные соединения 2–4 обладают флуоресценцией в растворах органических растворителей ($\Phi_F = 0.1–12.5\%$) и проявляют интенсивную флуоресценцию желтого и оранжевого цвета в кристаллическом состоянии ($\Phi_F = 1–99\%$).

1. Delgado D., Abonia R. Synthetic approaches for BF_2 -containing adducts of outstanding biological potential. A review // Arab. J. Chem. 2022. № 103528.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ДИКАРБОКСИЛАТОВ ТРИ-ПАРА-ТОЛИЛСУРЬМЫ

Вахитов В.Р., Гуцин А.В.

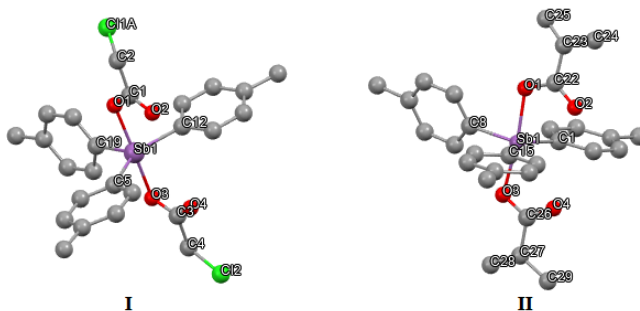
Национальный исследовательский

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

Дикарбоксилаты триарилсурьмы $Ar_3Sb(O_2CR)_2$ находят применение в органическом синтезе в качестве арилирующих агентов, проявляют антилейшманиозную активность, сополимеризуются с органическими мономерами, позволяя получать металлонаполненные органические стекла и полимеры [1].

Ди(хлорацетат) *три-пара*-толилсурьмы $p\text{-Tol}_3Sb(O_2CCH_2Cl)_2$ (**I**) (CCDC № 2233176) и диметакрилат *три-пара*-толилсурьмы $p\text{-Tol}_3Sb(O_2CCMe=CH_2)_2$ (**II**) (CCDC № 2233178) синтезированы по реакции окислительного присоединения из $p\text{-Tol}_3Sb$, соответствующих карбоновых кислот и пероксида водорода в диэтиловом эфире с выходами до 90%. Соединение **II** является новым, соединение **I** ранее получалось с применением $t\text{-BuOOH}$ в качестве окислителя [2].

По данным РСА координация атомов сурьмы в молекулах обоих веществ является промежуточной между тетрагонально-монопирамидальной и тригонально-бипирамидальной. Все атомы углерода двух *пара*-толильных групп при C^5 и C^{12} (C^1 и C^{15}) находятся в экваториальной плоскости основания бипирамиды, тогда как плоскость третьей *пара*-толильной группы при C^{19} (C^8) развернута под углом 88° (**I**) и 63° (**II**) соответственно:



Таким образом, получены соединения $p\text{-Tol}_3Sb(O_2CCMe=CH_2)_2$ и $p\text{-Tol}_3Sb(O_2CCH_2Cl)_2$ с высокими выходами, изучено их строение методами ИК, ЯМР-спектроскопии, а также РСА.

1. Гуцин А.В., Малеева А.И., Вахитов В.Р. // ЖОХ. 2023. Т. 93(2). С. 1–13.
2. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Коорд. химия. 2021. Т. 47(5). С. 293–299.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, БЧ госзадания, проект FSWR-2023-0025.

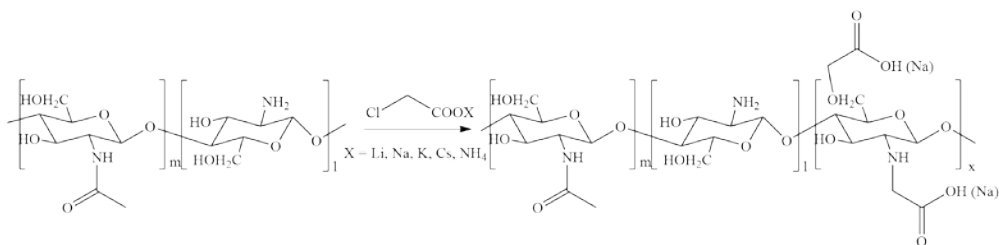
РАЗРАБОТКА МЕТОДА СИНТЕЗА КАРБОКСИМЕТИЛХИТОЗАНА

Веретенникова Е.А., Пестов А.В.

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

Карбоксиметилхитозан (КМХ) является наиболее используемым в промышленности производным хитозана за счет своих высоких биоактивных свойств: антибактериальная, фунгистатическая, биохимическая активность. Также он является нетоксичным и растворимым в воде полимером.

Данная работа посвящена разработке метода синтеза КМХ путем обработки хитозана хлорацетатами щелочных металлов (Li, Na, K, Cs) и аммония в условиях полимераналогичных превращений «синтез в геле».



Модифицирование хитозана со степенью ацетилирования 0.18 осуществляли в водном геле с концентрацией полимера 18 % массовых при 70 °С в течение 24 ч (см. таблицу). Продукт выделяли в виде кислоты или натриевой соли. Состав и строение полученных соединений подтверждено данными элементного анализа, ИК- и ЯМР ¹H спектроскопии, а также потенциометрическим титрованием.

Условия проведения реакции и степень модификации (СМ) КМХ

Соль хлорацетата	Мольное соотношение хлорацетат : хитозан	Общая СМ	СМ по аминогруппе
Li	1 : 1	1.01	0.53
Li	1 : 2	0.78	0.26
Na	1 : 1	0.63	0.15
Na	1 : 2	1.08	0.57
K	1 : 1	0.77	Нет данных
Cs	1 : 1	0.42	Нет данных
NH ₄	1 : 1	0.40	Нет данных

Как следует из полученных данных, высокая степень модификации достигается с использованием хлорацетатов Na и Li. Вероятно наблюдаемые явления обусловлены высокой сольватационной способностью ионов Na⁺ и Li⁺, а также лучшим сродством к хлорид-ионам.

**СИНТЕЗ ДИ- И ТРИЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ
ТИАЗОЛИДИН-4-ОНА***Волкова П.А., Обыденнов К.Л., Калинина Т.А., Глухарева Т.В.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Синтез веществ, в молекуле которых содержатся фрагменты 1,3-тиазолидин-4-она и изатина как привилегированных структур, привлекает свое внимание в связи с их биологической активностью в контексте фармакофорного гибридного подхода [1].

В данной работе был проведен синтез ди- и трициклических производных тиазолидин-4-она. Для этого было показано, что взаимодействие между 1,3-тиазолидин-2-илиден-4-оном **1** и *N*-метилизатином **2** при кипячении в этаноле в присутствии пирролидина в качестве катализатора приводит к образованию продукта конденсации Кневенагеля – 1,3-тиазолидин-5-илиден-1,3-дигидро-2*H*-индол **3**. Кипячение вещества **3** с оксалилхлоридом **4** в сухом ацетонитриле приводит к формированию триоксопирролидинового кольца с образованием продукта **5**, в котором три гетероцикла соединены двумя экзоциклическими C=C двойными связями.

s

В дальнейшем планируется исследование антимикробной активности синтезированных соединений.

1. Havrylyuk D., Zimenkovsky B., Lesyk R. Oxindolinylidene Derivatives of Thiazolidin-4-ones: Methods of Synthesis and Biological Activity // Chemistry of Heterocyclic Compounds. 2015. V. 50. P. 1515–1527.

Исследование выполнено за счет совместного гранта Российского научного фонда и Правительства Свердловской области No 22-26-20124, <https://rscf.ru/project/22-26-20124/>

СИНТЕЗ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ N-АЛКИЛПИРИДИНИЯ С МЕТАЛЛАТНЫМИ АНИОНАМИ

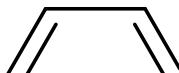
Воробьёва А.О.

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

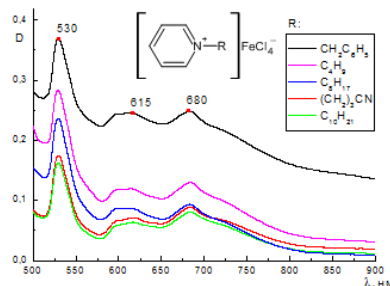
Металлатные ионные жидкости (ИЖ), благодаря наличию в своем составе аниона переходного металла, обладают интересными и сильно изменяющимися свойствами, некоторые из которых уникальны для металлатных ИЖ по сравнению с обычными ИЖ. Так разнообразные окислительно-восстановительные особенности переходного металла обеспечивают доступ к широкому спектру свойств, например, к увеличению электрохимической стабильности или каталитической активности, появлению парамагнитных свойств из-за возможного локального упорядочения магнитных анионов и оптических свойств обуславливающих яркую окраску солей переходных металлов.

Целью работы является синтез металлатных ИЖ с тетрахлорферрат-, тетрахлорманганат- и тетрахлорникелат-анионами и катионом N-алкилпиридиния с различными алкильными заместителями (фрагменты заместителей представлены на схеме). По реакции кватернизации пиридина с алкилхлоридами были синтезированы хлориды N-алкилпиридиния. На основе четвертичных солей были получены тетрахлорферраты, тетрахлорманганаты и тетрахлорникелаты N-алкилпиридиния.

N



Схемы реакций синтеза металлатных ионных жидкостей



Спектры в видимой области для тетрахлорферратов N-алкилпиридиния

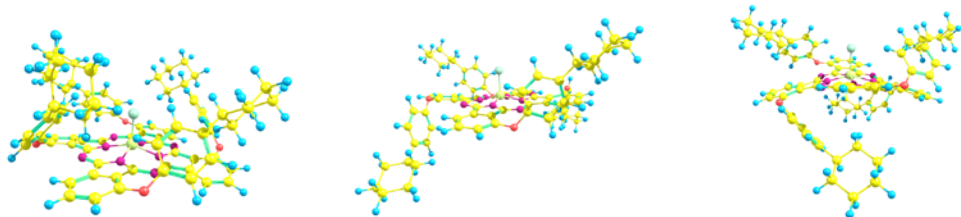
Структура катиона и структура комплексного аниона переходного металла синтезированных металлатных ИЖ подтверждены данными ИК-спектроскопии и спектроскопии в видимой области.

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА
ТЕТРА-3-(4-ЦИКЛОГЕКСИЛФЕНОКСИ)ФТАЛОЦИАНИНА
АЛЮМИНИЯ ХЛОРИДА**

Вьялкин Д.А., Жабанов Ю.А., Тихомирова К.Ю., Казарян К.Ю.
Ивановский государственный химико-технологический университет
153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7

В настоящее время большое внимание ученых уделяется комплексам фталоцианинов с металлами, что связано с возможностью создания на их основе светочувствительных материалов с высокими скоростями фотоотклика. Введение на периферию макромолекулы объемного заместителя позволяет повысить растворимость в органических средах и снизить склонность комплексов к агрегационным процессам. Настоящая работа посвящена тетра-3-(4-циклогексилфенокси)фталоцианину алюминия хлориду и изучению его геометрического и электронного строения, а также спектральных характеристик.

Конформационный анализ для комплекса $\text{ClAlPc}(3'\text{-OPhC}_6\text{H}_{11})$ был выполнен с помощью современного полуэмпирического метода GFN2-xTB ($\epsilon_{\text{win}} = 6$ ккал/моль), реализованного в программном пакете CREST. Для каждой конформации были выполнены «single-point» расчеты энергии в приближении V3LYP-D3/dgdzvp и идентифицирована наиболее энергетически выгодная структура (конформер I) (рисунок, а). Дополнительно были рассмотрены конформации, полученные в результате оптимизации комплекса в приближениях CAM-V3LYP/dgdzvp (конформер II) (рисунок, б) и V3LYP-D3/dgdzvp (конформер III) (рисунок, в). Все полученные структуры были повторно оптимизированы в приближении PBEh-3c (программа ORCA 5.0) с последующим расчетом гармонических частот колебаний. Электронные спектры поглощения (ЭСП) рассмотренных конформеров были смоделированы с помощью метода TDDFT (CAM-V3LYP, V3LYP-D3/def2-TZVP). Были рассмотрены переходы из основного в 20 возбужденных электронных состояний.



а) Конформер I

б) Конформер II

в) Конформер III

Молекулярные структуры конформеров комплекса $\text{ClAlPc}(3'\text{-OPhC}_6\text{H}_{11})$

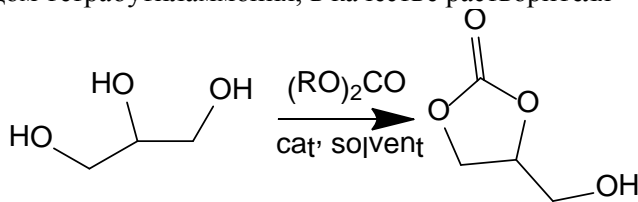
*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 21-73-10126.
Авторы выражают благодарность к.х.н. Отлётову Арсению Андреевичу за
полезные предложения.*

ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЯ ДИАЛКИЛКАРБОНАТОВ ГЛИЦЕРИНОМ*Габов И.С., Пестов А.В.*Институт органического синтеза УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Переэтерификация органических карбонатов – эфиров угольной кислоты – α,ω -диолами является перспективным методом синтеза циклических карбонатов. Циклические карбонаты находят широкое применение в органическом синтезе и промышленности. Они используются как алкилирующие и ацилирующие реагенты, мономеры для производства биоразлагаемых полимеров и растворители в литий-ионных аккумуляторах. Глицерин является отходом масложировой промышленности, и его переработка является важным направлением органического синтеза.

Целью данной работы является изучение взаимодействия глицерина с коммерчески доступными диалкилкарбонатами.

Взаимодействие глицерина с диалкилкарбонатами проводили путем кипячения с обратным холодильником в растворителе и без него. В качестве катализатора был использован карбонат калия в сочетании с катализатором фазового переноса хлоридом тетрабутиламмония, в качестве растворителя – ацетонитрил.



Как следует из полученных данных, в ходе взаимодействия глицерина с диалкилкарбонатами преимущественно образуется пятичленный карбонат глицерина, образование шестичленного карбоната не наблюдается. Наибольшая конверсия глицерина в карбонат глицерина составляет 90%. Состав и строение полученного карбоната подтверждены данными элементного анализа, ИК-Фурье и ЯМР 1H спектроскопии.

**ОСНОВНО-КАТАЛИЗИРУЕМАЯ [3+3]-ЦИКЛОДИМЕРИЗАЦИЯ
АЦИЛПИРРОЛИЛАЦЕТИЛЕНОВ В БИС(АЦИЛМЕТИЛИДЕН)-
ДИПИРРОЛО[1,2-*a*:1',2'-*d*]ПИРАЗИНЫ**

Гень В.С.^(1,2), Беляева К.В.⁽¹⁾, Никитина Л.П.⁽¹⁾, Трофимов Б.А.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Иркутский институт химии СО РАН

664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1

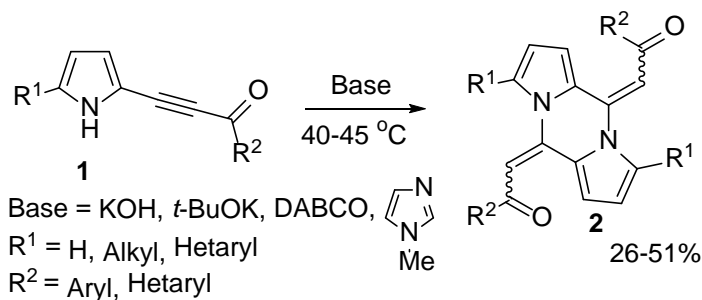
⁽²⁾ Иркутский государственный университет

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

Дипирроло[1,2-*a*:1',2'-*d*]пиперазинный остов является ключевым фармакофорным фрагментом ряда природных и синтетических соединений. В последнее десятилетие дипирроло[1,2-*a*:1',2'-*d*]пиперазины в составе полисопряженных индольных производных или гетероиндаценов нашли применение в составе материалов для органических электронных устройств, дисплеев и светодиодов.

В результате систематических исследований по [3+2]-циклоприсоединению ацилпирролилацетиленов к двойной C=N связи, входящей в состав циклов, нами открыты новые подходы к аннелированию пирролинов и тетрагидропиперазинов имидазопиррольным фрагментом.

В настоящей работе был исследован синтетический потенциал этих электронодефицитных ацетиленов в реакциях с 1-метилимидазолом. Обнаружено, что ацилэтинилпирролы **1** подвергаются [3+3]-циклодимеризации в глубокофункционализированные бис(ацилметилен)дипирроло[1,2-*a*:1',2'-*d*]пиперазины **2**.



Синтез бис(ацилметилен)дипирроло[1,2-*a*:1',2'-*d*]пиперазинов **2**

Экспериментально показано, что процесс запускают как органические, так и неорганические основания.

Несмотря на невысокие выходы целевых продуктов **2**, открытая реакция вносит новый вклад в развитие основно-каталитических самоорганизаций алкинонов, а новое семейство функционализированных дипирроло[1,2-*a*:1',2'-*d*]пиперазинов имеет высокую ценность для использования в качестве прекурсоров лекарственных средств.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант No 21-73-10134).

ПРОИЗВОДНЫЕ САЛЬСОЛИНА С ЦИТОТОКСИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

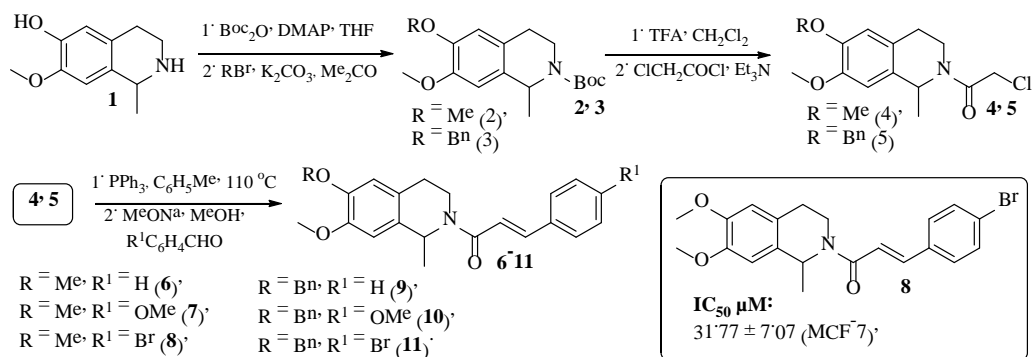
Гильмутдинов А.Р., Цыпышева И.П.

Уфимский институт химии УФИЦ РАН

450054, г. Уфа, пр. Октября, д. 71

Изохинолиновые алкалоиды – одна из самых больших групп растительных алкалоидов, обладающих широким спектром биологической активности. Содержащийся в растениях семейств *Sactaceae* и *Chenopodiaceae* тетрагидроизохинолиновый алкалоид сальсолин и некоторые его синтетические производные проявляют выраженные противоопухолевые свойства [1].

С целью поиска новых цитотоксических агентов среди производных изохинолиновых алкалоидов проведены химические трансформации сальсолина **1** путем реакций с галоидными алкилами (соединения **2** и **3**) и ацилирования его вторичной аминогруппы хлорангидридом монохлоруксусной кислоты (амиды **4** и **5**). Дальнейшее превращение **4** и **5** в соответствующие фосфониевые соли и вовлечение в реакцию Виттига с ароматическими альдегидами привели к продуктам **6–11** (см. рисунок).



Химические трансформации сальсолина **1**

Проведена оценка способности **6–11** ингибировать метаболическую активность опухолевых клеток A549, MCF-7 и SH-SY5Y (ИБГ УФИЦ РАН); установлено, что производное **8** подавляет жизнеспособность клеточной линии аденокарциномы молочной железы человека (MCF-7) со значением IC_{50} 31.77 μM , что, вероятно, обусловлено его цитотоксическими свойствами.

1. Zh.-X. Qing, J.-L., Huang, X.-Y. et al. Anticancer and Reversing Multidrug Resistance Activities of Natural Isoquinoline Alkaloids and their Structure-activity Relationship // *Curr. Med. Chem.* 2018. V. 25. P. 5088–5114.

Работа выполнена в рамках Государственного задания УФИХ УФИЦ РАН «Синтез биологически активных веществ на основе природных соединений. Создание экологически чистых материалов и технологий» № 122031400260-7.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОЙ ИЗОМЕРИИ ДИПЕПТИДОВ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С МНОГОАТОМНЫМИ СПИРТАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ*Громова Н.М.⁽¹⁾, Межевой И.Н.⁽²⁾*⁽¹⁾ Ивановский государственный химико-технологический университет
153000, г. Иваново, Шереметевский пр-т, д. 7⁽²⁾ Институт химии растворов РАН
153045, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1

Изучение взаимодействий между белками и полиспиртами необходимо для понимания механизмов конформационной устойчивости биополимеров в растворах. Однако довольно сложная структура белковых соединений делает затруднительным термодинамическое изучение этих взаимодействий. Поэтому довольно часто изучают взаимодействия небольших биомолекул (аминокислот, пептидов и т.д.) с компонентами раствора, которые отражают поведение белков в смешанных растворителях.

Методом калориметрии растворения измерены интегральные энтальпии растворения $\Delta_{\text{sol}}H^m$ DL- α -аланил-DL- α -аланина, DL- α -аланил- β -аланина и β -аланил- β -аланина в смесях воды с глицерином, этиленгликолем, 1,2-пропиленгликолем и 1,3-пропиленгликолем при концентрации соразтворителей до 0,42 м.д. Рассчитанные энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий h_{xy} дипептидов с молекулами соразтворителей имеют положительные значения и увеличиваются в ряду: β -Ala- β -Ala < DL- α -Ala- β -Ala < DL- α -Ala-DL- α -Ala. Более высокий h_{xy} для 1,2-пропиленгликоля по сравнению с этиленгликолем связан с наличием в молекуле дополнительной метильной группы, что содействует гидрофобной гидратации, проявляющейся в упрочнении водородных связей воды вокруг CH_3 -групп. Менее положительный h_{xy} для G-ol по сравнению с 1,2-PrD связан с замещением в молекуле 1,2-пропиленгликоля атома водорода метильной группы на полярную OH-группу, способную образовывать донорно-акцепторные связи.

Предложено корреляционное уравнение зависимости энтальпийных парных коэффициентов взаимодействия биомолекул h_{xy} от числа OH-групп в молекулах одно- и многоатомных спиртов. Обнаружено влияние стерических факторов и гидрофобных эффектов при взаимодействиях в трехкомпонентных системах. Проведен анализ влияния электростатической составляющей и структурных особенностей аминокислот и пептидов на энтальпийные параметры взаимодействия в водных растворах многоатомных спиртов.

Полученные термохимические параметры взаимодействия Δ_rH^0 , h_{xy} дипептидов с исследованными органическими растворителями зависят в значительной степени от характера межмолекулярного взаимодействия (ион-биполярные, водородные связи), структурных особенностей соразтворителей и гидратации (дегидратации) веществ, гидрофобных эффектов в трехкомпонентной системе.

**ДИЗАЙН ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ СОКРИСТАЛЛОВ ПРИ ПОМОЩИ
МЕТОДОВ ГЕНЕРАТИВНОГО ГЛУБОКОГО ОБУЧЕНИЯ***Губина Н.В., Серов Н.С., Виноградов В.В.*

Университет ИТМО

197101, г. Санкт-Петербург, Кронверкский пр., д. 49

В настоящее время многие лекарственные препараты не получают одобрения по причине неудовлетворительных фармакологических свойств, таких как низкая растворимость, биодоступность, стабильность и таблетуемость. Сокристаллизация с фармацевтически инертным компонентом (далее коформером) является доступным способом управления данными характеристиками терапевтических средств. На сегодняшний день для подбора молекулярной пары, образующей сокристалл, проводится дорогостоящий и длительный экспериментальный скрининг, направленный на проверку гипотез относительно узкого класса соединений-кандидатов. При этом, ни изучение более широкого химического пространства, ни генерация коформеров под конкретные кристаллические параметры сокристалла не являются осуществимыми в рамках классических подходов. Таким образом, разработка системы с использованием больших данных и методов машинного обучения, позволяющих охватывать все химическое пространство молекул-кандидатов и сосредотачиваться на отдельных его частях для генерации кандидатов под заданные свойства, является актуальной задачей, которая имеет большое прикладное значение в производстве лекарственных средств.

В рамках работы была разработана система направленной генерации коформеров под заданную лекарственную молекулу и физико-химические свойства сокристалла, состоящая из генеративно-состязательной нейронной сети, предлагающей молекулярные структуры, и набора моделей машинного обучения, проверяющих эти структуры на соответствие набору желаемых свойств. В качестве входных данных созданная модель принимает информацию о структуре лекарственной молекулы, которая попадает в модели машинного обучения (точность предсказаний 70–80%) наряду с набором предложенных генератором молекул (процент валидных структур >95%), которые могут являться потенциальными коформерами. Результатом работы модели является набор коформеров, которые образуют сокристалл с наилучшими параметрами таблетуемости, которая определяется путем предсказания отвечающих за пластичность механических параметров сокристалла, таких как неперекрываемость кристаллических плоскостей, наличие ортогональных плоскостей, водородных связей и так далее.

Таким образом, разработанная модель позволяет предлагать на роль коформеров как уже вошедшие в использование молекулы, что подтверждает ее валидность, так и ранее неизвестные кандидаты для формирования сокристалла, существенно сужая области экспериментального поиска потенциальных коформеров, максимизирующих фармакологические свойства лекарств.

Работа выполнена при поддержке программы «Приоритет 2030».

СИНТЕЗ 6-R-2-(4-(1-АДАМАНТИЛ)ФЕНИЛ)-ХИНОЛИН-4-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ С ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ

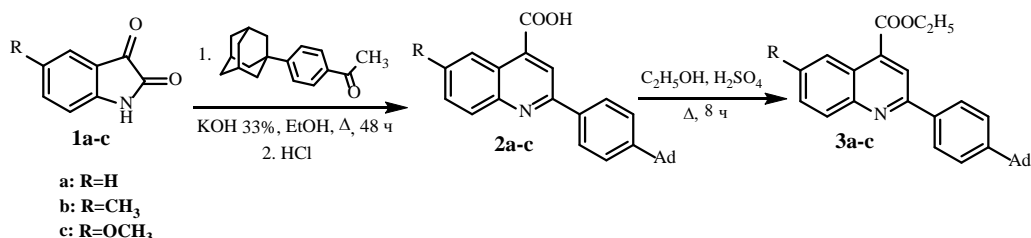
Гудкова М.М., Коршунова Д.В., Земцова М.Н., Климочкин Ю.Н.

Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

Известно, что 2-арил-4-хинолинкарбоновые кислоты и их производные обладают широким спектром биологической активности. Некоторые из них могут использоваться в качестве потенциальных противоопухолевых и противовирусных препаратов, что определяет актуальность синтеза новых соединений на основе 2-арил-4-хинолинкарбоновых кислот [1].

Нами были получены 6-R-2-(4-(1-адамантил)фенил)-хинолин-4-карбоновые кислоты **2a-c** по реакции Пфитцингера взаимодействием изатинов **1a-c** с 4-(1-адамантил)ацетофеноном [2] в среде 33% гидроксида калия с добавлением этанола при кипячении в течение 48 ч.

Реакцией кислот **2a-c** с этанолом в присутствии серной кислоты при нагревании в течение 8 ч получены соответствующие 6-R-2-(4-(1-адамантил)фенил)-хинолин-4-карбоксилаты **3a-c**. Структура синтезированных соединений подтверждена методами ИК и ЯМР-спектроскопии.



1. Zhou Y., Zhao P., Wang L.-S., Yu X., Huang C., Wu Y.-D., Wu A.-X. Direct C–C Bond Cleavage of 1,3-Dicarbonyl Compounds as a Single-Carbon Synthon: Synthesis of 2-Aryl-4-quinolinecarboxylates // *Org. Lett.* 2021. V. 23. № 16. P. 6461–6465.

2. Yin X., Zheng L., Mohammadlou A., Cagnon B.R., Wulff W.D. Resolution of Vaulted Biaryl Ligands via Borate Esters of Quinine and Quinidine // *J. Org. Chem.* 2020. V. 85. № 16 – P. 10432–10450.

**БИОМИМЕТИКИ Mn-СОДЕРЖАЩИХ ФЕРМЕНТОВ:
СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИЯДЕРНЫХ
1,10-ФЕНАНТРОЦИАНИНОВЫХ (БИ-1,10-ФЕНАНТРОЛИЛЕНОВЫХ)
КОМПЛЕКСОВ Mn(II)**

Демидов В.Н., Иванова А.Г., Ефимова Л.Н., Воицков В.И.

Институт химии силикатов РАН

199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2

Mn-содержащие ферменты играют важную роль в функционировании живых организмов. К ним относятся каталазы и супероксиддисмутаза (СОД) – группа антиоксидантных ферментов. Сейчас в связи с поиском новых эффективных лекарственных агентов значительное внимание уделяется построению биомиметических моделей каталаз и СОД – на основе комплексов Mn, моноядерных и, в особенности, биядерных [1]. Для биядерных комплексов возникает возможность варьирования формальных зарядов: $Mn^{2+}-Mn^{2+}$, $Mn^{2+}-Mn^{3+}$, $Mn^{3+}-Mn^{3+}$. Такое разнообразие форм биядерных соединений способствует их участию во внутриклеточных каталитических циклах. Нами систематически исследуются наноразмерные биядерные комплексы d-элементов с такими *фармакофорными мостиковыми* лигандами как 1,10-фенантроцианины (би-1,10-фенантролилены). Их структура может быть передана формулами $(phen)_nM^{z+}(\mu-PC^H)M^{z+}(phen)_n(OAc)_{2z}$, $(phen)_nM^{z+}(\mu-PC^*)M^{z+}(phen)_n(OAc)_{2z-1}$, первичные и депротонированные *пурпурно-фиолетовые формы*, и $(phen)_nM^{z+}(\mu-PC^H')M^{z+}(phen)_n(OAc)_{2z}$ *редокс-производные желто-коричневые формы*, phen – 1,10-фенантролин, $\mu-PC^H$, $\mu-PC^*$, $\mu-PC^H'$ – мостиковые электрон-избыточные 1,10-фенантроцианиновые (би-1,10-фенантролиленовые) лиганды, AcO^- – ацетатный анион, n = 0–2. Синтез первичных *пурпурно-фиолетовых* форм основан на прямой СН-функционализации электрон-дефицитных N-гетероаренов а именно: на *металл-ассистируемом недегидрогенативном* $C(sp^2)H$ -сочетании координированных 1,10-фенантролинов, одной из ключевых стадий которого является *нуклеофильное гетероароматическое замещение водорода* S_N^H . Ранее нами были получены биоактивные соединения этого типа, содержащие в качестве комплексообразователей Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} . В настоящей работе впервые синтезированы и охарактеризованы методами ИК- и ЭСП, измерения электропроводности, вязкости, поверхностного натяжения растворов биядерные наноразмерные 1,10-фенантроцианины (би-1,10-фенантролилены) $Mn(II) (phen)_nM^{4+}(\mu-PC^H)M^{4+}(phen)_n(OAc)_4$ (n = 1–2). Синтез этих комплексов осуществлен по общей схеме, исходя из $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ и phen- H_2O . Предварительно были получены моноядерные 1,10-фенантролиновые предшественники $Mn(phen)_n(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (n=1–3), а затем биядерные хромофорные соединения.

1. Costa R.O., Ferreira S.S., Pereira C.A. et al. Front. Chem. 2018, 6, art. 491, 18.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии силикатов РАН (тема № 1021050501070-0-1.4.3, № 0097-2022-0006).

РАЗРАБОТКА МЕТОДА СИНТЕЗА 4-ЗАМЕЩЕННЫХ-3-НИТРОБЕНЗАЛЬДЕГИДОВ

Денисов А.А.⁽¹⁾, Казанцев Д.А.⁽¹⁾, Пестов А.В.^(1,2)

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

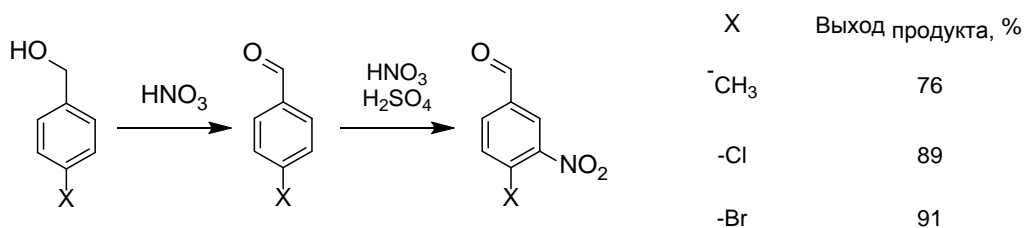
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

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

На настоящий момент времени разработка методов синтеза 4-замещенных-3-нитробензальдегидов является актуальной задачей. Согласно патентным данным, соединения подобного строения используются в синтезе лекарственных препаратов против острой перемежающейся порфирии, лечения нервных расстройств, связанных с изменением числа синапсов (в том числе болезни Альцгеймера, Хантингтона и Паркинсона), средств борьбы с палочкой Коха (*Mycobacterium tuberculosis*), ингибиторов репликации ВИЧ.

В настоящей работе предложен новый подход к синтезу 4-замещенных-3-нитробензальдегидов, содержащих в 4-ом положении электронодонорные группы, основанный на тандемном превращении соответствующих 4-замещенных бензиловых спиртов под действием нитрующей смеси (см. схему).



Синтез 4-замещенных-3-нитробензальдегидов обработкой 4-замещенных бензиловых спиртов нитрующей смесью

Состав и строение промежуточных и конечных соединений подтверждено данными элементного анализа, ИК- и ЯМР ¹H спектроскопии.

Каскадная реакция представляет собой последовательность из двух процессов: селективное окисление гидроксиметильной группы до альдегидной и нитрование бензольного кольца. Процесс окисления происходит по радикальному механизму [1] и имеет большую скорость, чем реакция нитрования. За счет этого на первой стадии происходит формирование альдегидной группы, являющейся акцептором электронов. Это приводит к формированию системы заместителей бензольного кольца с согласованной ориентацией для осуществления последующей электрофильной атаки катиона нитрония с высокой региоселективностью.

СИНТЕЗ НОВЫХ ГИБРИДНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ФТОРХИНОЛОНОВ И КУМАРИНОВ

Денисова Т.В.⁽¹⁾, Вотинцева И.К.⁽²⁾, Багаева А.Ю.⁽²⁾, Мочульская Н.Н.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

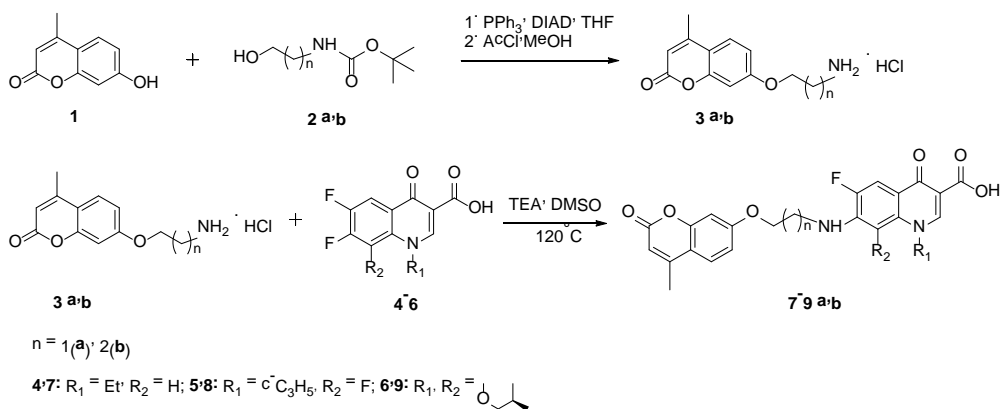
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ МАОУ Лицей №130

620049, г. Екатеринбург, ул. Студенческая, д. 26

Одним из современных подходов к поиску новых антибактериальных препаратов является создание гибридных молекул, в которых два фармакофора соединены посредством линкера. В качестве перспективных кандидатов, на основе которых могут быть получены гибридные структуры, выступают фторхинолоны и кумарины. Объединение их в одной молекуле может обеспечить одновременное связывание и ингибирование двух субъединиц – GyrA (мишень для фторхинолонов) и GyrB (мишень для кумаринов) – бактериального фермента ДНК-гиразы, и привести к повышению активности в отношении патогена, преодолению лекарственной устойчивости и уменьшению побочных эффектов.

Взаимодействием 7-гидрокси-4-метилюкумарина **1** с производными аминокислот **2a,b** в тетрагидрофуране получены соединения **3a,b**, которые выделены в виде солевых структур. Далее реакцией нуклеофильного замещения атома фтора при С-7 во фторхинолонах **4–6** под действием первичных аминов **3a,b**, содержащих остаток кумарина, синтезированы целевые фторхинолоны **7–9a,b**, в которых фармакофорные фрагменты фторхинолонов и кумаринов связаны посредством гибкого алифатического линкера.



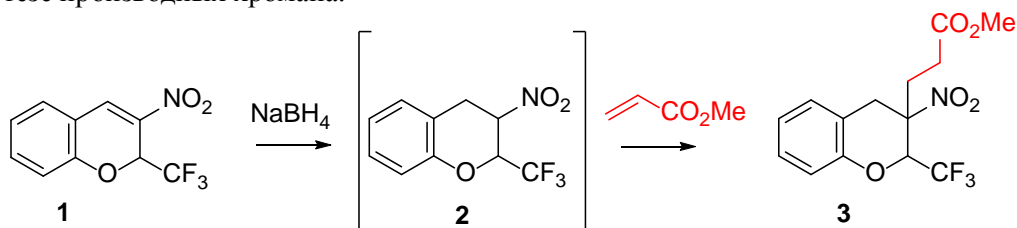
Структура полученных соединений **7–9a,b** подтверждена данными ЯМР ¹H и ¹⁹F спектрами, масс-спектрами и элементным анализом. Выполнен прогноз спектра антибактериальной активности синтезированных соединений с помощью веб-сервиса PASS.

ОДНОРЕАКТОРНЫЙ СИНТЕЗ С-3 ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ 3-НИТРОХРОМАНОВ

*Деринг Е.В., Авхадиева А.И., Завьялова Л.С., Твердохлебов Н.А.,
Кочнев И.А., Барков А.Ю., Кортаев В.Ю.*

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

Интерес к синтезу новых производных хромана обусловлен их широким распространением в природе, а также разнообразным спектром биологической активности данных соединений, в частности, противоопухолевой и антибактериальной. В свою очередь 3-нитро-2*H*-хроманы являются синтетически доступными и высокореакционноспособными билдинг-блоками, широко применяемыми в синтезе производных хромана.



В данной работе нами предложен телескопический метод синтеза эфиров 3-(3-нитро-2-(трифторметил)хроман-3-ил)пропионовой кислоты.

Целевой продукт **3** был получен в результате восстановления 3-нитрохромана **1** боргидридом натрия и последующим взаимодействием 3-нитрохромана с метилакрилатом без выделения продукта восстановления **2**. Целевой продукт **3** был получен в виде единственного диастереомера с выходом 80%.

СИНТЕЗ НОВЫХ 1,2,3-ТИАДИАЗОЛИМИДАЗОЛИДИН-2,4-ДИОНОВ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫХ СРЕДСТВ ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ

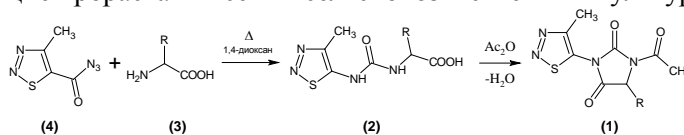
Евчик В.С., Калинина Т.А., Глухарева Т.В.

Уральский федеральный университет

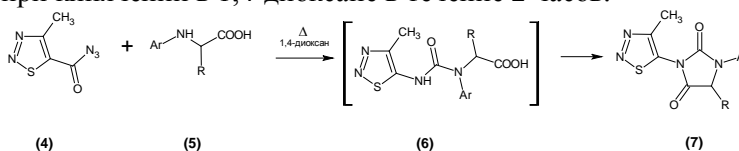
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Известно, что производные имидазолидинов – гидантоины – широко применяются в сельском хозяйстве в качестве фунгицидов, гербицидов, инсектицидов.

Ранее нами был разработан удобный метод получения имидазолидин-2,4-дионов **1**, содержащих в своей структуре 1,2,3-тиадиазольный цикл – структурный фрагмент таких коммерческих сельскохозяйственных препаратов, как тидиазурон (дефолиант тонковолокнистого хлопчатника) и тиадинил (элиситор). Вещества были получены циклоконденсацией 1,2,3-тиадиазолилмочевин **2** при кипячении в уксусном ангидриде. При исследовании биологических свойств полученных имидазолидиндионов **1** были обнаружены соединения с умеренной фунгицидной активностью в отношении фитопатогенных грибов, а также соединения, стимулирующие прорастания семян сельскохозяйственных культур.



С целью расширения ряда 1,2,3-тиадиазолимидазолидиндионов планировалось получить 1,2,3-тиадиазолилмочевины и провести их циклоконденсацию кипячением в уксусном ангидриде. В результате реакции ацилазидов с *N*-арилглицином и *N*-арилаланинами образуются 3-(4-метил-1,2,3-тиадиазол-5-ил)-1-арилимидазолидин-2,4-дионы в одну стадию с высокими выходами. Реакция протекает при кипячении в 1,4-диоксане в течение 2 часов.



Ar: C₆H₅; 4-CH₃C₆H₄; 4-ClC₆H₄; 4-BrC₆H₄; 4-FC₆H₄; 4-OCH₃C₆H₄; 2-ClC₆H₄; 2-OCH₃C₆H₄; 2-CH₃-3-ClC₆H₃; 3,4,5-(OCH₃)₃C₆H₂;
3-Cl-4-CH₃C₆H₃
R= H; CH₃

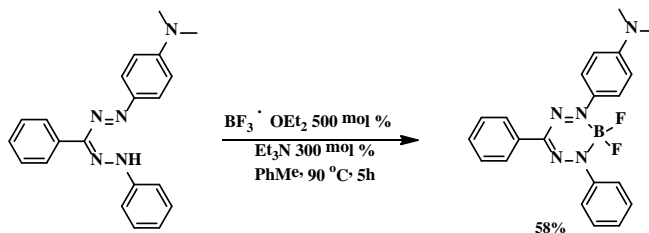
Было получено 22 целевых соединения и исследованы их фунгицидные свойства в отношении 9 фитопатогенных грибов. Для наиболее активных веществ планируется определить полумаксимальную эффективную концентрацию.

Исследование выполнено за счет совместного гранта Российского научного фонда и Правительства Свердловской области No 22-26-20124, <https://rscf.ru/project/22-26-20124/>

СИНТЕЗ N,N-ДИМЕТИЛАМИНО СОДЕРЖАЩЕГО «БОРАТЕТРАЗИНА»*Ельков Н.А., Лупанова И.А., Коншина Дж.Н., Коншин В.В.*Кубанский государственный университет
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149

Различные хелаты бора являются одними из самых распространенных флуорофоров с широким спектром применения для биоимиджинга, как молекулярные репортеры, хемодозиметры и сенсоры. Наиболее изучены BODIPY и их структурные аналоги, BORNY, 1,3-дикетонаты и 1,3-кетоиминаты дифторида бора. Также представляют интерес BF₂-производные различных типов гидразонов – ацилгидразонов, азогидразонов (формазапов). Интенсивное изучение формазапов бора («боратетразинов») началось в группе Gilroy в 2008 г, когда был предложен их эффективный синтез в присутствии триалкиламина в среде толуола и продолжается до сих пор: получены различные производные на основе циано-, нитроформазапов, триарилформазапов. Реакция с эфиратом трифторида бора более сложных субстратов, содержащих дополнительные группы, способные к координации атома бора, иногда приводит к нетривиальным результатам и продуктам неочевидного строения.

Нами впервые осуществлен синтез «боратетразина» из триарилформазапа, содержащего N,N-диалкиламино группу в N¹-положении. Исходный формазап получен с выходом 53% по реакции сочетания фенолгидраза бензальдегида с диазотированным N,N-диметил-4-фенилендиамином в среде пиридина. Реакцию 1-(4-(диметиламино)фенил)-3,5-дифенилформазапа с эфиратом трифторида бора проводили в среде толуола в присутствии трехкратного мольного избытка триэтиламина. Контроль хода взаимодействия с помощью ТСХ показал, что для полной конверсии формазапа необходимо нагревание при 90 °С в течение 5 ч. Продукт выделялся после водной обработки реакционной массы флеш-хроматографией при элюировании смесью гексана с дихлорметаном (10:1). Выход составил 58%.



Строение полученного «боратетразина» исчерпывающе подтверждено совокупностью данных ¹H, ¹³C, ¹¹B, ¹⁹F ЯМР, масс-спектрометрии высокого разрешения и рентгеноструктурным анализом.

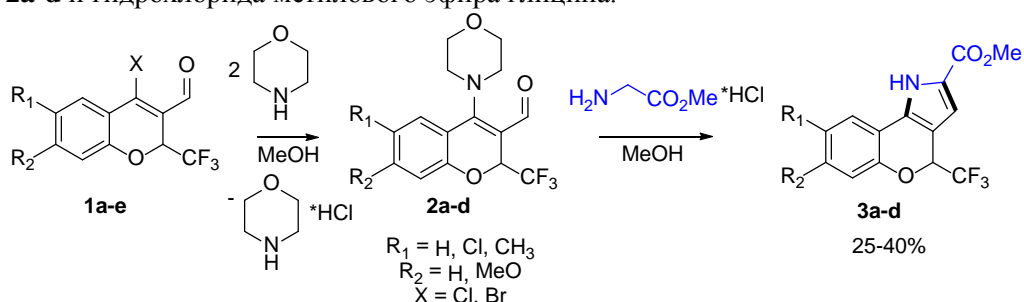
Исследование проводилось в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки РФ (номер темы FZEN-2023-0006).

СИНТЕЗ 4-МОРФОЛИНО-2-ТРИФТОРМЕТИЛ-3-ФОРМИЛХРОМЕНОВ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В СИНТЕЗЕ ПИРРОЛОХРОМЕНОВ

Завьялова Л.С., Авхадиева А.И., Твердохлебов Н.А., Кочнев И.А., Барков А.Ю.

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

Пирролы представляют важный класс гетероциклических соединений, они находят широкое применение в медицинской химии, агрохимии и материаловедении. Производные пиррола обладают широким спектром биологической активности и могут выступать как потенциальные противовирусные, противогрибковые и антибактериальные средства. В данной работе предложен метод получения метил 4-(трифторметил)-1,4-дигидрохромено[4,3-*b*]пирролкарбоксилатов **3a-d** на основе синтетически доступных 4-морфолино-3-формилхроменов **2a-d** и гидрохлорида метилового эфира глицина.



Синтез 4-морфолино-2-трифторметил-3-формилхроменов **2a-d** проводится взаимодействием 4-галоген-2-трифторметил-3-формилхроменов **1a-e** с морфолином в метаноле при комнатной температуре. 4-(Трифторметил)-1,4-дигидрохромено[4,3-*b*]пирролкарбоксилаты **3a-d** были получены взаимодействием продуктов **2a-d** с гидрохлоридом метилового эфира глицина при кипячении в метиловом спирте.

**БИОАКТИВНЫЙ НАНОКОМПОЗИТНЫЙ
КРЕМНИЙСЕРЕБРО-СОДЕРЖАЩИЙ ГЛИЦЕРОГИДРОГЕЛЬ:
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА**

Зайцева Е.О.^(1,2), Евстигнеева Н.П.⁽³⁾, Кохан М.М.⁽³⁾, Хонина Т.Г.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

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

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽³⁾ Уральский научно-исследовательский институт
дерматовенерологии и иммунопатологии

620076, г. Екатеринбург, ул. Щербакова, д. 8

В настоящее время для биомедицинских целей широко используются наноматериалы различной химической природы (металлы, оксиды и гидроксиды металлов и др.). Некоторые из них, например, наночастицы Ag обладают выраженными антимикробными свойствами.

В данной работе золь-гель методом синтезирован новый биоактивный нанокomпозитный Si,Ag-содержащий глицерогидрогель (Si,Ag-гель) с использованием глицеролатов кремния в 6-мольном избытке глицерина $\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_4 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ в качестве биосовместимого прекурсора [1,2] и коллоидного раствора Ag (использовали коммерческий продукт с содержанием Ag 1.0 масс. %) в мольном соотношении исходных компонентов $\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_4 : \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 : \text{Ag} : \text{H}_2\text{O} = 1.000 : 6.000 : 0.015 : 28.000$ (60 °C). Гель охарактеризован методами элементного анализа, АЭС, ИКС и ПЭМ; предложена модель структуры. Установлено, что состав геля является оптимальным с точки зрения необходимых фармако-технологических характеристик: стабильность при хранении, требуемая консистенция, эффективность действия (ранозаживляющего, присущего глицеролатам кремния и гелям на их основе [1], и антимикробного, характерного для наночастиц Ag).

Оценку антимикробной активности Si,Ag-геля проводили методом диффузии в агар; в качестве отрицательного контроля использовали не обладающий антимикробными свойствами Si-содержащий глицерогидрогель [1,2], полученный золь-гель методом в отсутствие Ag. Установлено, что Si,Ag-гель проявляет умеренную антимикробную активность в отношении тест-штаммов (АТСС) *E. coli*, *S. albicans*, *Ps. aeruginosa* и клинического изолята *S. acnes*; при этом в отношении *Ps. aeruginosa* Si,Ag-гель проявил активность, превосходящую положительный контроль (0,1%-я мазь Гентамицин). Гель перспективен в качестве антимикробного и ранозаживляющего средства для местного применения.

1. Хонина Т.Г., Чупахин О.Н., Ларионов Л.П. и др. // Хим.-фарм. журн. 2008. Т. 42. № 11. С. 609–613.

2. Khonina T.G., Kungurov N.V., Zilberberg N.V. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2020. V. 95. P. 682–692.

Работа выполнена в соответствии с Государственным заданием на 2023 г., гос. рег. № АААА-А19-119011790130-3.

**НАНОКОМПОЗИТНЫЙ КРЕМНИЙЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЙ
ГЛИЦЕРОГИДРОГЕЛЬ: ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА**

Закирова А.А.^(1,2), Булатова М.А.⁽²⁾, Тишин Д.С.⁽²⁾,
Ларионов Л.П.⁽³⁾, Добринская М.Н.⁽³⁾, Хонина Т.Г.⁽²⁾

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

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

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

⁽³⁾ Уральский государственный медицинский университет
620028, г. Екатеринбург, ул. Репина, д. 3

В данной работе была исследована возможность использования в золь-гель синтезе моноглицеролата железа (III), синтезированного ранее [1], в качестве нового биосовместимого прекурсора, содержащего биогенный элемент железа. Известно, что различные соединения железа (соли, оксиды, в частности, наночастицы Fe_3O_4) проявляют гемостатическое действие. Несмотря на разнообразие имеющихся на фармацевтическом рынке гемостатических средств, поиск и разработка новых препаратов данной группы остается весьма актуальной.

Целью работы являлся синтез нового нанокompозитного Si,Fe-содержащего глицерогидрогеля (Si,Fe-гель) на основе глицеролатов кремния и железа, изучение его состава, структурных особенностей, а также проведение первичных токсикологических исследований и изучение его гемостатической активности.

Si,Fe-гель получали золь-гель методом при взаимодействии глицеролатов кремния и железа с водой в мольном соотношении исходных компонентов $Si(C_3H_7O_3)_4 : FeC_3H_5O_3 : C_3H_8O_3 : H_2O$ равном 1.0 : 0.3 : 3.0 : 24.0 (70 °C, 1.5 ч). Гель охарактеризован методами элементного анализа, АЭС, ИКС и ПЭМ. Состав геля является оптимальным с точки зрения необходимых фармако-технологических характеристик.

В основе получения Si,Fe-геля лежат реакции гидролиза прекурсоров и последующей со-конденсации с образованием кремнийсодержащей дисперсной фазы, в ячейках которой находится моноглицеролат железа (III) и продукты его частичного гидролиза в наноразмерном состоянии.

Исследование гемостатической активности, проведенное в соответствии с Руководством по проведению доклинических исследований лекарственных средств (М.: Гриф и К. 2012), показало, что время свертывания крови *in vitro* и продолжительность печеночного кровотечения *in vivo* в опытных группах животных (мыши, крысы) не уступает препарату сравнения (Капрамин). Токсикологические исследования Si,Fe-геля показали безопасность его применения.

1. Khonina T.G., Nikitina E.Yu., Germov A.Yu. et al. // RSC Adv. 2022. V. 12(7) P. 4042–4046.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №22-23-20032 и правительства Свердловской области.

ВЛИЯНИЕ N-(2-СУЛЬФОЭТИЛ)- И N-(2-КАРБОКСИЭТИЛ)ХИТОЗАНА НА ПРОРАСТАНИЕ СЕМЯН И РОСТ РАСТЕНИЙ

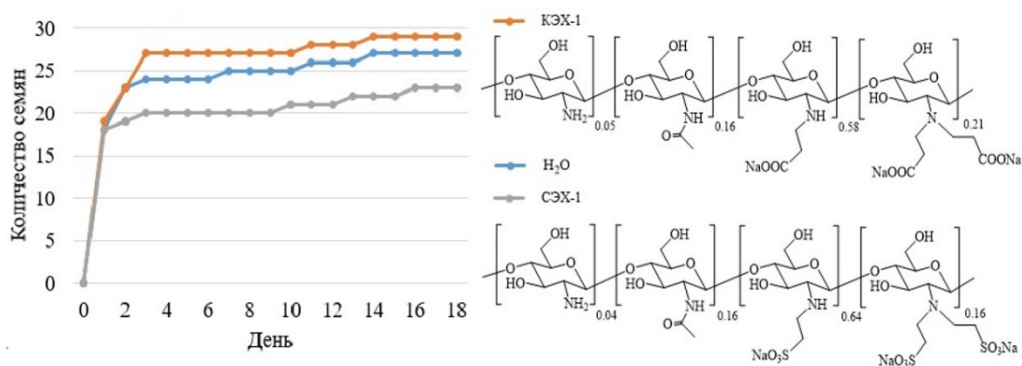
Землякова Е.О., Пестов А.В.

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

Хитин является вторым по распространенности полисахаридом на планете, содержащийся в экзоскелетах членистоногих (насекомых, ракообразных и паукообразных), в клеточной стенке грибов, дрожжей и водорослей, а также продуцируется некоторыми бактериями. Возросшее производство по переработке отходов рыбной промышленности для получения хитинсодержащих продуктов способствует изучению применения таких соединений в сельском хозяйстве. Производные хитина и хитозана (деацетилизованного хитина) воздействуют на питание и стимулируют рост растений и оказывают токсическое действие на патогены и вредителей растений.

Данная работа направлена на разработку новых N-производных хитозана и оценку их влияния на прорастание семян и стимуляцию роста растений.

Синтез N-(2-сульфоэтил)хитозана (СЭХ) осуществляли по реакции нуклеофильного замещения между хитозаном и 2-бромэтансульфонатом натрия, N-(2-карбоксиэтил)хитозан (КЭХ) – по реакции нуклеофильного присоединения аминогруппы хитозана к акриловой кислоте. Состав и строение полученных полимеров подтверждено данными элементного анализа, ИК- и ЯМР ^1H спектроскопии.



Влияние СЭХ и КЭХ на прорастание семян

Исследования проводились на 30 семенах капусты краснокочанной *Brassica oleracea var. capitata f. rubra* для каждого полимера с концентрацией 1 мг/мл в сравнении с прорастанием в водной среде. Как следует из полученных данных (см. рисунок), КЭХ-1 оказывает активирующее влияние на прорастание семян, однако СЭХ-1 способствует росту растений, поскольку выращенные растения обладают большей длиной на 17% и большей средней массой растения на 3% относительно контроля.

СИНТЕЗ И РЕАЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НОВЫХ *κлозо*-РУТЕНАКАРБОРАНОВЫХ КЛАСТЕРОВ

Зими́на А.М., Колпакова Т.В., Гришин И.Д.

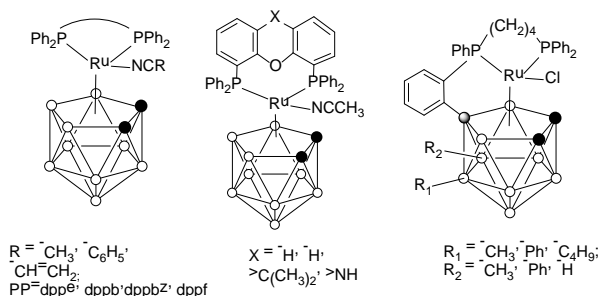
Национальный исследовательский

Нижегородский государственный университет

603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23

Карборановые кластеры переходных металлов являются близкими структурными аналогами циклопентадиенильных комплексов, показавшим себя, как эффективные катализаторы различных процессов органического синтеза. Их важными достоинствами являются высокая донорная способность и возможность управления электронными и стерическими параметрами за счет введения заместителей в различные положения лиганда.

В ходе экспериментов был получен ряд *κлозо*-карборановых комплексов рутения (II) и (III), содержащих дифосфиновые и нитрильные лиганды на основе незамещенного *κлозо*-карборана и его производных.



Клозо-рутенакарбораны

Показано, что комплексы двухвалентного рутения могут быть получены из своих 17-электронных аналогов, так и из известного *экзо-κлозо*-производного в среде ацетонитрила при участии изопропиламина. Показана возможность присоединения HCl к соединениям Ru(II), приводящего к образованию соответствующих комплексов Ru(III)-Ru(IV).

Получены *κлозо*-рутенакарбораны с алкильными и арильными заместителями при атомах бора в карборановой корзине и исследованы их взаимные превращения.

Установлено, что для всех перечисленных соединений характерен обратимый окислительно-восстановительный переход Ru(II)-Ru(II), при этом, введение заместителей к атому бора приводит к снижению значения окислительно-восстановительного потенциала. Показано, что данные соединения способны катализировать контролируруемую радикальную полимеризацию по механизму ATRP.

Работа выполнена при финансовой поддержке совета по Грантам Президента РФ (проект № МД-1474.2022.1.3).

1-АЗИНИЛ-1'-ВИНИЛФЕРРОЦЕНЫ: СИНТЕЗ И АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ

Зырянова Е.Ю.⁽¹⁾, Мусихина А.А.^(1,2), Утепова И.А.^(1,2),
Махаева Г.Ф.⁽³⁾, Чупахин О.Н.^(1,2)

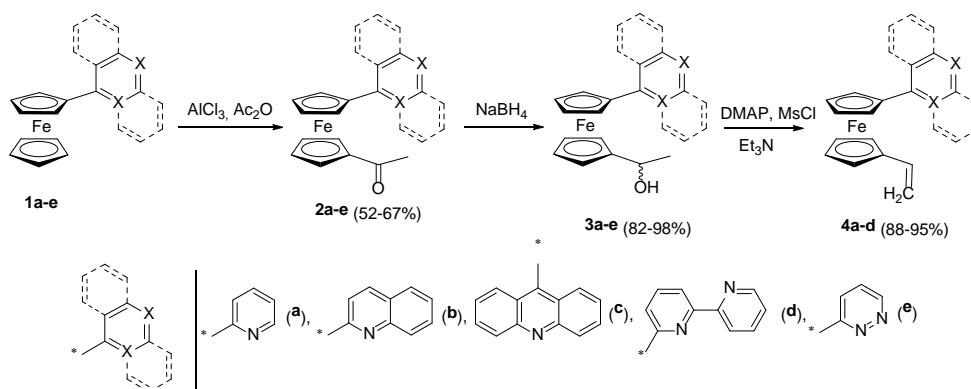
⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

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

⁽³⁾ Институт физиологически активных веществ РАН
142432, г. Черноголовка, Северный проезд, д. 1

Ферроцен и его производные нашли широкое применение в медицинской и фармацевтической химии, в том числе и в качестве антиоксидантов. Обусловлено это способностью ферроценового фрагмента к быстрому обратимому одно-электронному переносу.

В данной работе был предложен метод синтеза несимметричных 1,1'-дизамещенных азинилсодержащих винилферроценов. Так, азинилферроцены **1a-e** региоселективно вступают в реакцию Фриделя-Крафтса с образованием 1-азинил-1'-ацетилферроценов **2a-e** с хорошими выходами (см. рисунок), которые далее под действием боргидрида натрия подвергаются восстановлению до соответствующих спиртов **3a-e**. Последующая дегидратация в присутствии триэтиламина и метансульфонилхлорида приводит к целевым винилферроценам **4a-d** с высокими выходами.



Было установлено, что 1-азинил-1'-винилферроцены **4a-d** проявляют высокую антиоксидантную активность, сравнимую или превышающую активность антиоксиданта Тролокса.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-13-00298.

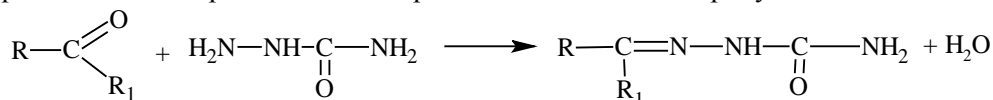
ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ОКСОСОЕДИНЕНИЙ НА СВОЙСТВА СЕМИКАРБАЗОНОВ

Иванова В.Е.

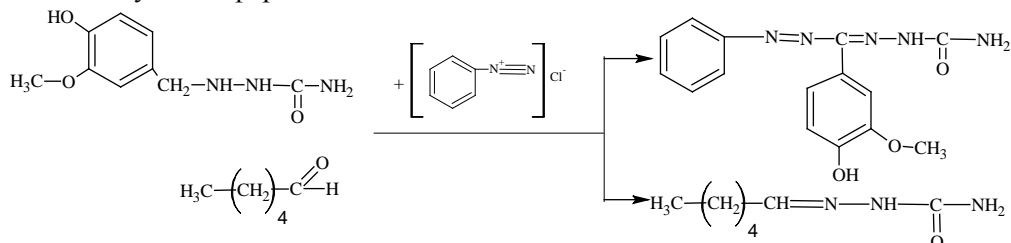
Тверской государственный университет
170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33

Семикарбазоны – это химические соединения, являющиеся продуктами конденсации семикарбазидов с карбонильными соединениями – альдегидами и кетонами. Они представляют собой устойчивые соединения, которые могут служить ценными реагентами в органическом синтезе. Семикарбазоны альдегидов и кетонов получают одним методом, но обладают различными химическими свойствами, вследствие чего различается так же и их применение. Представленная работа посвящена получению и исследованию семикарбазонов ванилина, гексаналя и ацетона.

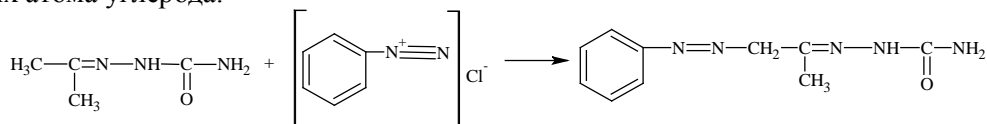
Семикарбазоны кетонов и альдегидов получают по общему механизму, но различаются скоростью течения реакций и конечными продуктами.



Взаимодействие полученных семикарбазонов с солью диазония свидетельствует о том, что семикарбазоны ванилина и гексаналя способны образовывать соответствующие формазаны:



Взаимодействие же семикарбазона ацетона с хлоридом фенилдиазония не приводит к образованию сопряженной азогидразонной системы и соединяющего их атома углерода.



Строение подтверждено данными ИК-спектроскопического анализа. Определены температуры плавления и растворимость полученных соединений.

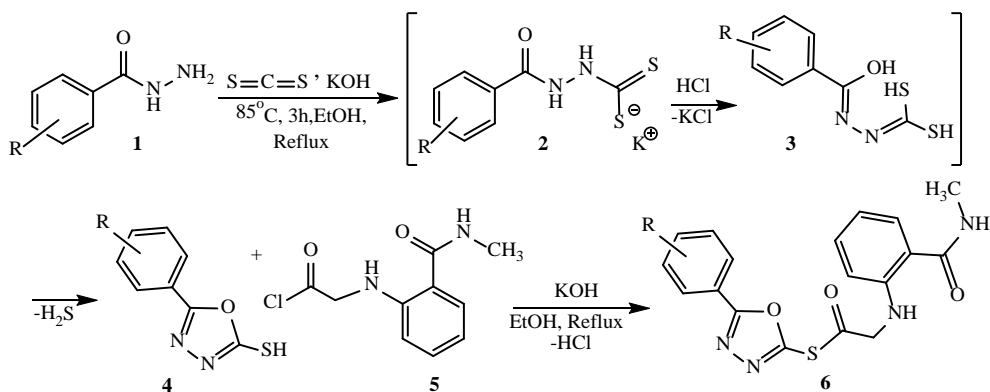
СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ S-(5-ФЕНИЛ-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛ-2-ИЛ)-2-((2-(МЕТИЛКАРБОМОИЛ)ФЕНИЛ)АМИНО)ЭТАНТИОАТА

Иванова Е.С., Насакин О.Е., Яшкильдина С.П.

Чувашский государственный университет
428015, г. Чебоксары, Московский пр-т, д. 15

Азотсодержащие пятичленные гетероциклы составляют структуры многих лекарственных субстанций, что обуславливает востребованность их получения в органическом синтезе. Производные оксадиазола проявляют противотуберкулезную, противогрибковую и антибактериальную активность.

Вопрос циклизации в оксадиазольное кольцо для получения целевого S-(5-фенил-1,3,4-оксадиазол-2-ил)-2-((2-(метилкарбомойл)фенил)амино)этанттиоата решается через фенидгидразиды карбоновых кислот. Общая схема синтеза потенциальных антибактериальных средств на основе упомянутого выше соединения в общем виде представлена ниже (см. рисунок):



Синтез биологически активных производных
S-(5-фенил-1,3,4-оксадиазол-2-ил)-2-((2-(метилкарбомойл)фенил)амино)этанттиоата,
обладающих антибактериальной активностью

Выход продуктов был достаточно высоким, что позволяет сделать данную методику наиболее подходящей для проведения дальнейших синтезов на основе уже других гидразидов карбоновых кислот.

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду № 23-23-00656 за поддержку этой работы.

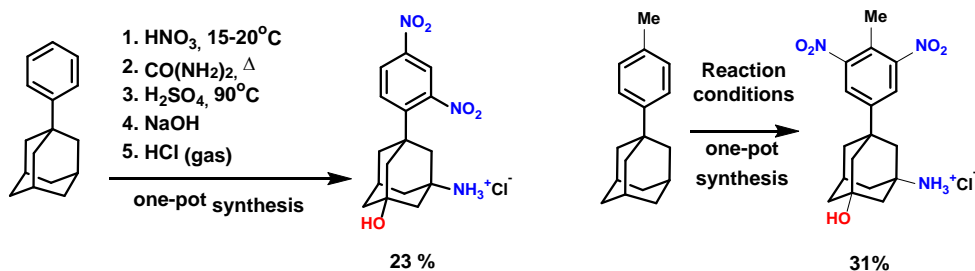
СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НА ОСНОВЕ 1-АРИЛАДАМАНТАНОВ

Ивлева Е.А., Заборская М.С., Климочкин Ю.Н.

Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

Соединения, содержащие в своих структурах фрагменты 1-ариладамантанов, обладают различными видами биологической активности. 6-[3-(1-Адамантил)-4-метоксифенил]нафталин-2-карбоновая кислота (адапален) введена в медицинскую практику в качестве препарата для лечения кожных заболеваний. В настоящей работе осуществлен синтез аминоспиртов каркасного строения на основе 1-ариладамантанов.

Реакции проводили напрямую из 1-ариладамантанов последовательным проведением нитроксилирования исходных соединений в дымящей HNO_3 при комнатной температуре, аминирования промежуточно образующихся нитроксипроизводных мочевиной при 120°C и окисления аминов путем добавления концентрированной серной кислоты при 90°C . Продукты были выделены в виде гидрохлоридов с выходами 26–31%.



Мы предполагаем, что стадии нитроксилирования исходных субстратов предшествует начальное нитрование ароматического остатка субстрата, приводящее к введению двух нитрогрупп, что резко снижает реакционную способность С-Н связей адамантанового каркаса.

Полученные аминоспирты каркасного строения, содержащие ароматические фрагменты, могут быть использованы в синтезе веществ с широким спектром биологической активности.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-20103) (спектры ЯМР ^{13}C зарегистрированы с использованием научного оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского).

СИНТЕЗ НЕПРИРОДНЫХ НУКЛЕОЗИДОВ НА ОСНОВЕ ТРИАЗОЛО[1,5-*a*]ПИРИМИДИНОВ И ИХ ДАЛЬНЕЙШИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

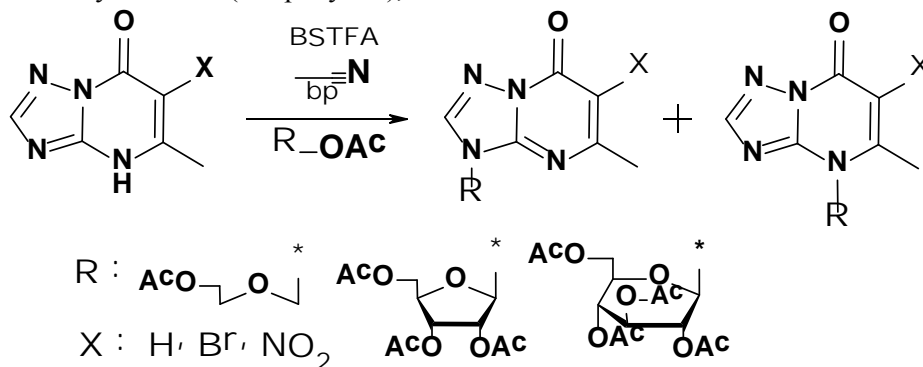
Ишимников В.А., Уломский Е.Н., Федотов В.В., Русинов В.Л.

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

Синтез аналогов природных нуклеозидов является одним из актуальных направлений поиска противовирусных соединений. Особый интерес представляет использование в качестве азотистой компоненты азоло[1,5-*a*]пиримидинов, проявляющих противовирусное действие.

Для получения нуклеозидов на основе пиримидинов алкилированием используют серебряные или ртутные гетероциклические соли. Для 1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидинов такой метод оказался неприемлем из-за слишком низкой растворимости их ртутных и серебряных солей.

Нами был предложен метод синтеза, состоящий в сплавлении гетероциклов с ацетатами углеводов (см. рисунок), выход составляет 55–90%.



Предложенный метод синтеза

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

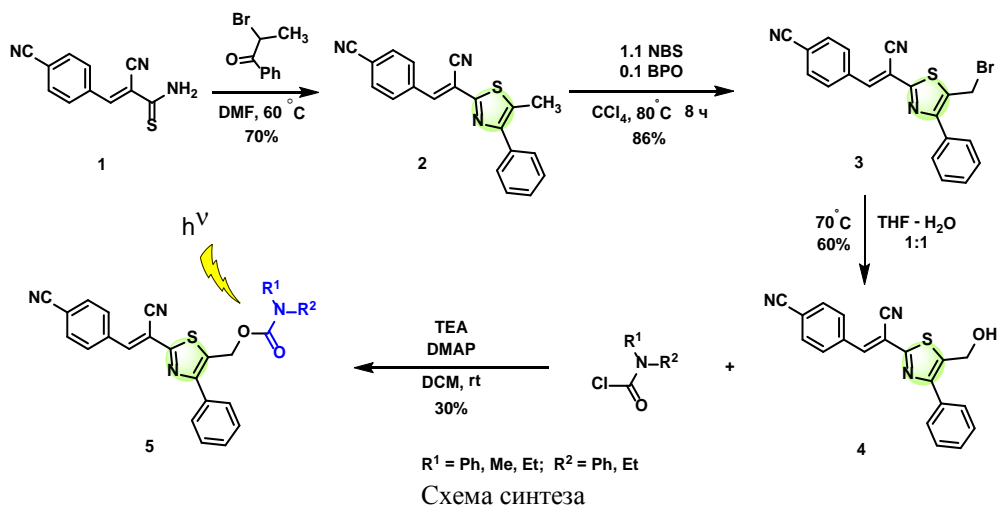
СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ГИБРИДОВ НА ОСНОВЕ 2-АРИЛИДЕН-5-МЕТИЛ-4-ФЕНИЛТИАЗОЛА И БИОМОЛЕКУЛ

Кабакова А.В., Мохнаткин И.В., Гагарин А.А., Бельская Н.П.

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

Гибридные структуры, включающие флуорофор и биомолекулу, представляют большой интерес для биологических и медицинских исследований при адресной доставке лекарств к патогенным тканям. Для объединения таких молекул успешно используется фотолабильный карбаматный линкер. Флуоресцентные гибриды имеют большее преимущество перед нефлуоресцентными, поскольку они не только способны доставлять и высвобождать биомолекулы, но также позволяют количественно оценивать и отслеживать их пространственное распределение [1].

Мы синтезировали новые *N,N* – дизамещенные карбаматы **5** на основе 2-арилиден-5-метил-4-фенилтиазола (см. рисунок). Структура полученных соединений была подтверждена с помощью ^1H , ^{13}C ЯМР и масс-спектрометрии.



Оптические свойства полученных карбаматов **5** были изучены в разбавленных растворах в ДМСО и смесях ДМСО-вода, ДМСО-фосфатный буфер (pH 7.5). Были проведены кинетические исследования фотодиссоциации гибрида с высвобождением биологически активной компоненты.

1. Jana A. et al. 1-Acetylpyrene with dual functions as an environment-sensitive fluorophore and fluorescent photoremovable protecting group // Tetrahedron. 2010. V. 66. №. 52. С. 9798–9807.

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОГЕЛЕЙ ХИТОЗАНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЦЕТАЛЕЙ ГЛИЦИДОЛА

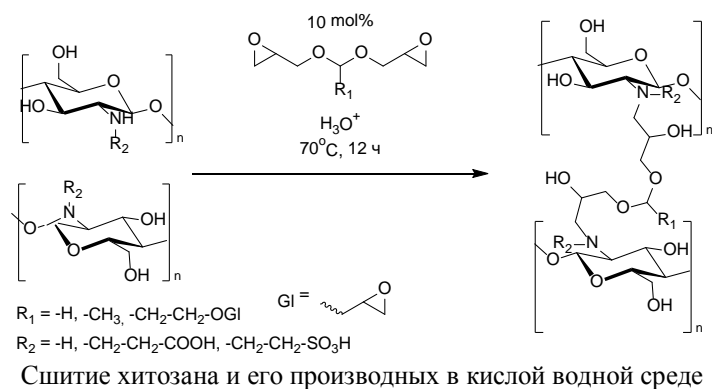
Казанцев Д.А.⁽¹⁾, Пестов А.В.^(1,2)

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

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

Актуальным направлением развития композиционных материалов медицинского назначения является разработка методов получения гидрогелей биосовместимых полимеров, которые могут быть использованы в качестве основы для контактных линз, повязок, биосорбентов, средств доставки лекарственных препаратов. Хитозан является коммерчески доступным природным полимером, структура которого предоставляет широкий спектр возможных химических модификаций.

В настоящей работе предложен новый метод получения гидрогелей хитозана и его производных, основанный на взаимодействии полимера в кислой водной среде с ацетальми глицидола: диглицидосиметаном, 1,1-диглицидоксиэтаном и 1,1,3-триглицидоксипропаном (см. рисунок).



Состав и строение промежуточных и конечных соединений подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектроскопии. Степень модификации полимеров ацетальми глицидола рассчитана на основании данных элементного анализа (см. таблицу).

Степени модификации хитозана и его производных ацетальми глицидола, %

R ₁ \R ₂	-H	-CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -OGI
-H	100	100	100
-CH ₂ -CH ₂ -COOH	95	91	82
-CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ H	93	86	74

**СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ЭФИРОВ 6-АРИЛ-5-ГИДРОКСИКОМАНОВЫХ КИСЛОТ***Каурова А.В., Степарук Е.В., Обыденнов Д.Л., Сосновских В.Я.*

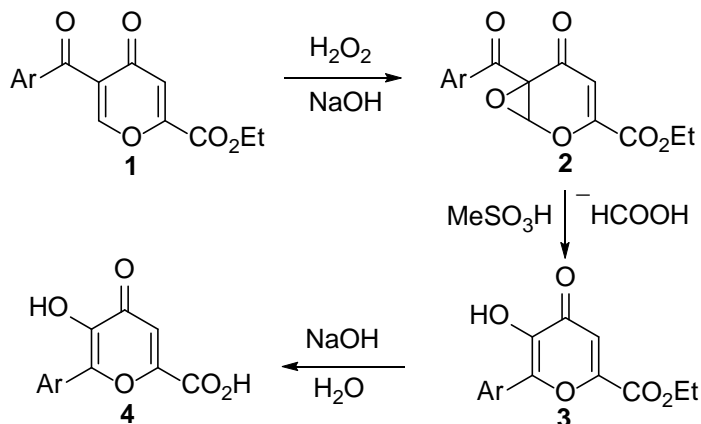
Уральский федеральный университет

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

3-Гидрокси-4-пироны являются важными гетероциклическими соединениями, которые представляют интерес как биологически активные вещества, лиганды и субстраты для органического синтеза. При этом методы получения таких молекул являются довольно ограниченными.

В данной работе было осуществлено эпоксидирование 5-ацил-4-пирона **1** пероксидом водорода в основных условиях, в результате чего был осуществлен синтез оксиранов **2**. Обработка соединений **2** метансульфокислотой привела к реакции раскрытия бициклической системы и отщеплению муравьиной кислоты с образованием эфиров 6-арилкомановых кислот **3**. Омыление эфиров **3** селективно дало карбоновые кислоты **4**.

Полученные в работе новые 3-окси-4-пироны представляют дальнейший интерес как полифункциональные молекулы для конструирования гетероциклических структур.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №22-73-10236.

ВЛИЯНИЕ КАТИОННОГО ПАВ – ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЙ БРОМИДА НА РАСПАД ГИДРОПЕРОКСИДА α -ФЕНИЛЭТАНА

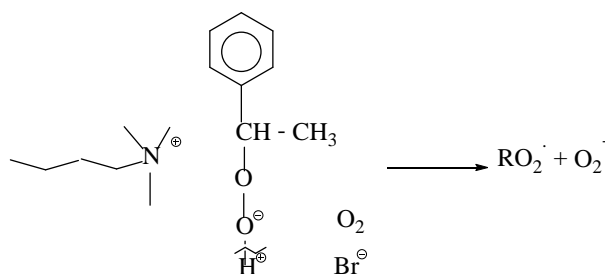
Каишкay А.М.

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

В отсутствие O_2 введение **ЦТАБ** резко увеличивает скорость расходования $ROOH$. При $120\text{ }^\circ\text{C}$ эффективная константа скорости распада $ROOH$ в присутствии 10 мМ ЦТАБ увеличивается более, чем в 500 раз, при $90\text{ }^\circ\text{C}$ – в 1800 раз. Вместе с тем в атмосфере кислорода в присутствии ЦТАБ наблюдается рост концентрации $ROOH$ со значительно большей скоростью, чем при автоокислении этилбензола, в котором изначально содержится такое же количество гидропероксида. Этот результат означает, что в присутствии ЦТАБ ускоряется распад гидропероксида на свободные радикалы, что приводит к увеличению скорости инициирования цепей и процесса в целом.

Поскольку количество распавшегося гидропероксида более, чем на порядок, превышает количество ПАВ, ЦТАБ можно отнести к катализаторам разложения гидропероксида α -фенилэтана и окисления этилбензола.

Добавки тетраэтиламмоний бромида (ТЭАБ), не имеющего длинноцепочечного алкильного заместителя, практически не оказывают влияния на распад $ROOH$ в атмосфере N_2 и его накопление в условиях окисления. Это означает, что ион Br^- непосредственно не участвует в восстановлении $ROOH$, и позволяет предположить, что каталитический эффект ЦТАБ связан с его коллоидными свойствами. Анализ продуктов окисления этилбензола методом ГХ-МС показал, что в присутствии ЦТАБ образуются практически те же продукты, что и без добавок ПАВ: гидропероксид, ацетофенон и метилфенилкарбинол. Предположительная схема распада $ROOH$ в атмосфере O_2 имеет вид:



Катионный ЦТАБ, вероятно, способствует разделению зарядов и разложению гидропероксида по связи $ROO^{\delta-} - H^{\delta+}$. В атмосфере кислорода такой распад ведет к образованию пероксидных радикалов и ускорению свободно-радикального окисления этилбензола. В инертной атмосфере образуются не анализируемые методом ГХ, по-видимому, полимерные продукты. В качестве мономеров можно предположить стирол или окись стирола.

**ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ К ПЕРОКСИДУ ВОДОРОДА
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КРАСИТЕЛИ**

НА ОСНОВЕ 3-АМИНО-4-ФЕНИЛПИРИДИН-2(1H)-ОНА

Кирнос С.А.⁽¹⁾, Шацаускас А.Л.^(1,2), Железнова Т.Ю.^(1,2), Фисюк А.С.^(1,2)

⁽¹⁾ Омский государственный университет

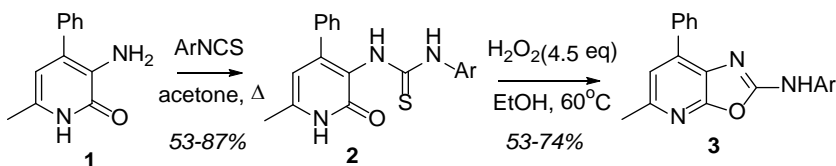
644077, г. Омск, пр. Мира, д. 55а

⁽²⁾ Омский государственный технический университет

644050, г. Омск, пр. Мира, д. 11

Активные формы кислорода (АФК), а также пероксид водорода, играют важную роль в иммунном ответе. Однако образование избыточного количества АФК может привести к состоянию окислительного стресса и спровоцировать такие процессы как воспаление, нейродегенеративные заболевания или старение [1]. Флуоресцентные методы анализа, основанные на применении низкомолекулярных зондов для обнаружения *in vitro* АФК в режиме реального времени, находят широкое применение в клинической диагностике окислительного стресса [2].

Нами предложен люминесцентный краситель **3**, полученный из доступных 3-амино-4-фенилпиридин-2(1H)-она **1** [2] и арилзотиоцианатов. Тиомочевины **2**, не обладающие фотолюминесцентными свойствами, при взаимодействии с пероксидом водорода подвергаются окислительной десульфурации и циклизируются в *N*-арил-7-фенил[1,3]оксазоло[5,4-*b*]пиридин-2-амины **3**, испускающие видимый свет при облучении ультрафиолетом в синей области спектра.



Ar = Ph, C₆H₄-4-OMe, C₆H₃-3,4-(OMe)₂, 2-Py, 2-Th, C₆H₄-4-F

Схема синтеза 4-фенилоксазоло[5,4-*b*]пиридин-2-аминов **3**

Реакция окисления тиомочевин **2** в оксазоло[5,4-*b*]пиридин-2-амины **3** может являться основой для дизайна новых люминесцентных зондов на активные формы кислорода.

1. Tauffenberger A., Magistretti P. // *J. Neurochem. Res.* 2021. V. 46. P. 77–87.

2. Zhang Y., Teng H., Gao Y., Afzal M.W., Tian J., Chen X., Tang H., James T.D., Guo Y. // *Chin. Chem. Lett.* 2020. V. 31. P. 2917–2920.

3. Shatsauskas A.L., Abramov A.A., Chernenko S.A., Kostyuchenko A.S., Fisyuk A.S. // *Synthesis.* 2020. V. 52. P. 227–238.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект №22-13-00356).

**РАЗРАБОТКА И ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ
ОЛИГОНУКЛЕОТИДНЫХ ПРАЙМЕРОВ И ДНК-ЗОНДА,
СПЕЦИФИЧНЫХ К МЕТАПНЕВМОВИРУСУ ЧЕЛОВЕКА**

Клементьева С.Ю.⁽¹⁾, Мочульская Н.Н.⁽¹⁾, Чуб Е.В.⁽²⁾, Поздняков П.И.⁽²⁾

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ ФБУН ГНЦ ВБ «Вектор» Роспотребнадзора
630559, Новосибирская область, р. п. Кольцово

Метапневмовирус человека, впервые идентифицированный в 2001 г., является одним из самых частых вирусных агентов, вызывающих ОРВИ у детей раннего возраста. Большинство случаев инфицирования метапневмовирусом человека приходится на детей в возрасте до 5 лет, при этом наиболее тяжелые инфекции возникают у детей грудного возраста, включая симптоматические и бессимптомные инфекции. Стабильно высокий уровень госпитализации новорожденных с острыми инфекциями нижних дыхательных путей, ассоциированными с метапневмовирусом человека, подчеркивает важность разработки диагностических тест-систем для специфической идентификации данного вируса.

Метод полимеразной цепной реакции в режиме реального времени (ПЦР-РВ) – распространенный метод, используемый в лабораторной практике для дифференциальной диагностики инфекционных заболеваний. Для проведения ПЦР-РВ используется реакционная смесь, основными компонентами которой являются праймеры – олигонуклеотидные молекулы, комплементарные участкам исследуемой НК, служащие затравкой и отправной точкой для начала синтеза новой цепи ДНК ферментом ДНК-полимеразой. Также в реакционной смеси для ПЦР-РВ присутствует ДНК-зонд – олигонуклеотид, модифицированный молекулами флуоресцентного красителя и «тушителя», и, обеспечивающий детекцию продуктов амплификации в ходе проведения реакции. Качество праймеров и зонда имеет решающее значение для получения высокоточных, воспроизводимых и достоверных данных ПЦР-анализа как при научно-исследовательской работе, так и при проведении медицинских диагностических исследований.

В представленной работе осуществлен дизайн и синтез праймеров (прямого и обратного) зонда *TaqMan* для обнаружения РНК метапневмовируса человека.

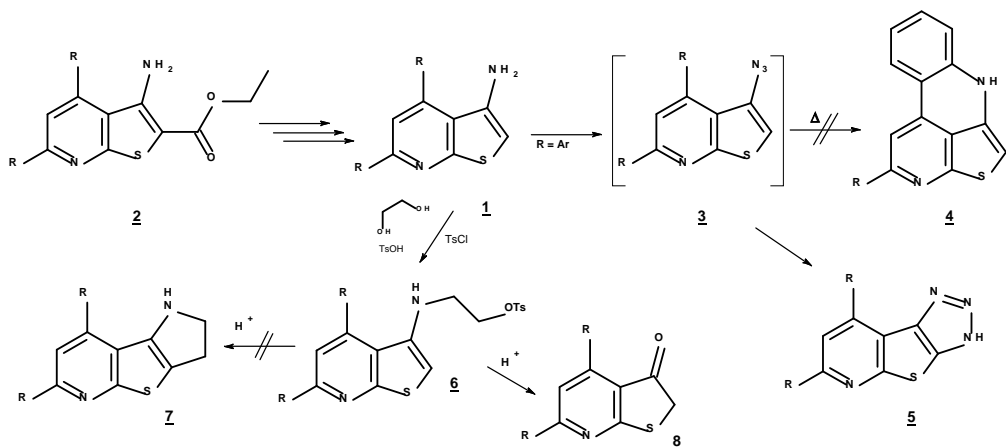
Последовательности олигонуклеотидов сконструированы *in silico* и нацелены на специфичное обнаружение метапневмовируса человека. В дизайне праймеров использованы биоинформационные инструменты: таксономический классификатор вирусов *ICTV*, базы данных нуклеотидных последовательностей *NCBI Virus* и *Virxicon*, программы *MEGA 7* и *GeneDoc*. Синтез олигонуклеотидов осуществлен на автоматическом синтезаторе ДНК/РНК «БИОССЕТ» *ASM-800 ET*. Очистка продуктов синтеза проведена методами обращено-фазовой хроматографии низкого давления и гель-фильтрации. Очищенные олигонуклеотиды могут быть использованы в дальнейшем в экспериментах по разработке диагностической тест-системы для обнаружения РНК метапневмовируса человека.

НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ 3-АМИНОТИЕНО[2,3-*b*]ПИРИДИНА

Кобзарева А.А., Канищева Е.А., Василин В.К., Строганова Т.А.

Кубанский государственный технологический университет
350072, г. Краснодар, ул. Московская, д. 2

3-Аминотиено[2,3-*b*]пиридины на протяжении многих лет востребованы как удобные исходные вещества для получения сопряженных и конденсированных гетероциклических систем. Ранее мы разработали подход к синтезу производных тиенопиридина на основе внутримолекулярных гетероциклизаций 2,4-дизамещенных 3-азидотиенопиридинов. Показано, что на направление гетероциклизации влияет природа заместителей в положениях 2 и 4 тиенопиридина. Настоящие исследования посвящены изучению реакционной способности 3-аминотиенопиридинов, незамещенных по положению 2 (см. схему).



Из амина **1** предполагалось синтезировать азид **3** и изучить его превращения в условиях термолита. Однако, вместо ожидаемого азида уже при диазотировании получено производное триазола **5**. Поскольку тиофеновое кольцо оказалось восприимчивым к атаке электрофила, мы предприняли попытку алкилирования по положению 2. Для этого из амина **1** получен тозилат **6**. Однако попытки циклизации последнего оказались безуспешными: вместо трициклической системы **7** в качестве единственного продукта выделен кетон **8**.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки (проект FZEZ-2023-0004). Исследования проводились на оборудовании Научно-исследовательского центра пищевых и химических технологий КубГТУ (ЦКП_3111), разработка которого поддерживается Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (договор № 075-15-2021-679).

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО СЕНСОРА НА ОСНОВЕ 4-ГИДРОКСИ-3-МЕТОКСИБЕНЗАЛЬДЕГИД-ЗАМЕЩЕННОГО КОМПЛЕКСА BODIPY

Кокурина Т.В., Меркушев Д.А.

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

В настоящее время борфторидные комплексы дипирролилметена (BODIPY) представляют особый интерес. Так, например, BODIPY можно использовать для маркировки белков, определения pH среды, в качестве сенсора на ионы тяжелых металлов, в частности, ртути Hg^{2+} , а также в качестве молекулярного ротора. Стоит отметить, что BODIPY отличаются простотой модификации, что позволяет создавать разнообразные сенсоры.

В данной работе был проведен синтез комплекса BODIPY с заместителем (4-гидрокси-3-метоксибензальдегид – ванилин) в мезо-положении (см. рисунок). Синтез поэтапно проводился в инертной атмосфере азота, вещество очищалось после каждой стадии методами колоночной хроматографии. Структура борфторидного комплекса была подтверждена методами масс-спектрометрии, были получены спектры ЯМР 1H , ^{13}C , инфракрасной спектроскопии.

Для синтезированного BODIPY на основе ванилина были зафиксированы электронные спектры поглощения и флуоресценции в растворителях различной природы для изучения сольватохромного эффекта с применением эмпирических параметров полярности Камлета-Тафта и Каталана.

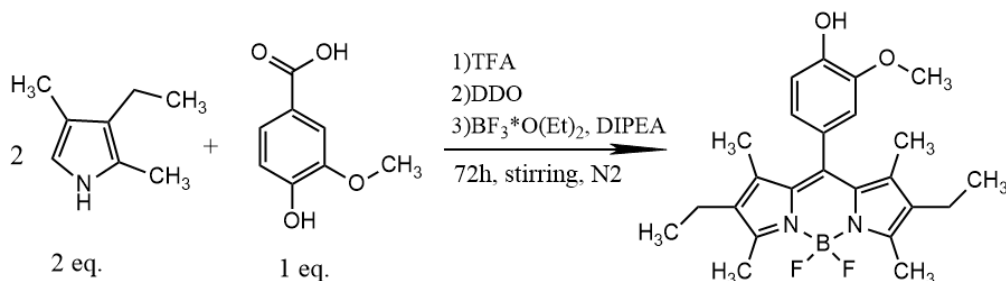


Схема синтеза рассматриваемого мезо-замещенного комплекса BODIPY

Синтезированный борфторидный комплекс имеет перспективы для дальнейшего изучения его свойств в качестве флуоресцентного pH-сенсора.

Для этого были получены спектральные характеристики при титровании раствора, изучена зависимость интенсивности и положения пиков от pH, демонстрирующие обратимый отклик соединения на изменения pH-среды.

ИЗУЧЕНИЕ НОВЫХ ДВУМЕРНЫХ НАНОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЫ F4-TCNQ

Коровина А.В.^(1,2), Квашин Д.Г.^(1,2)

⁽¹⁾ Московский физико-технический институт

141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок, д. 9

⁽²⁾ Институт биохимической физики

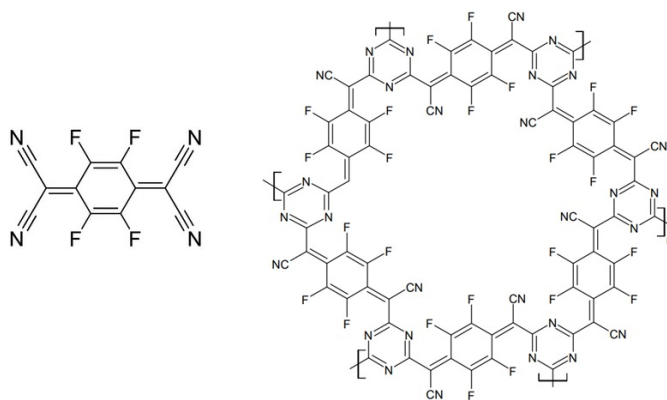
119334, г. Москва, ул. Косыгина, д.4

Многообразие форм и составов полупроводниковых органических молекул в сочетании с быстроразвивающимися технологиями синтеза двумерных материалов приводят к возможности использования отдельных органических молекул в качестве строительных блоков для создания новых двумерных материалов на их основе.

Каркасы на основе триазина имеют такие преимущества, как возможность настройки размера пор и однородность их распределения в материале. Благодаря разнообразию молекул, имеющих от двух и более циановых групп, возможно получение огромного количества трехмерных и двумерных материалов. Однако модифицированная фторами молекула F4-TCNQ еще не была рассмотрена в качестве основы для двумерного слоя.

В данной работе с помощью теории функционала электронной плотности (DFT) исследованы возможные пути получения мономолекулярного (двумерного) слоя, состоящего из молекул F4-TCNQ. С помощью DFT и метода молекулярной динамики была оценена температурная стабильность полученных слоев, рассчитаны электронные и механические свойства. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования молекул F4-TCNQ для получения новых стабильных двумерных материалов

Работа была выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 21-73-10238).



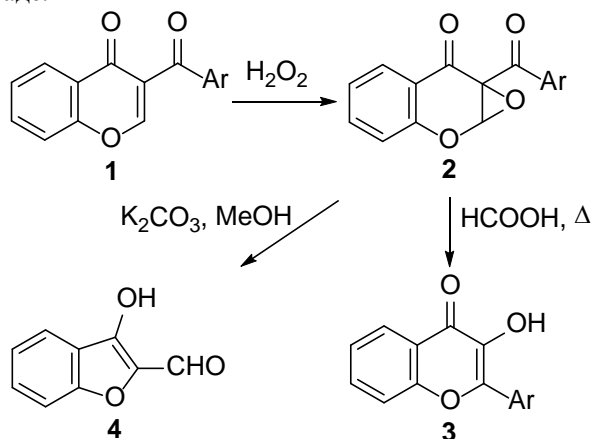
Молекула F4-TCNQ (слева) и слой, полученный на ее основе (справа)

СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИХРОМАНОНОВ*Корчагина А.П., Аликин Н.А., Степарук Е.В., Обыденнов Д.Л., Сосновских В.Я.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Оксираны являются привлекательными молекулами, нашедшими широкое применение в органическом синтезе благодаря многогранной реакционной способности. При этом бициклические системы, эпоксихроманоны, являются редкими и неизученными субстратами, которые способны вступать в трансформации с одновременным раскрытием оксиранового и пиранового колец.

Эпоксирирование 3-ароилхроманов **1** пероксидом водорода в основных условиях приводит селективно к оксиранам **2**. Соединения **2** в зависимости от условий способны вступать в рециклизации с образованием флавонолов **3** или бензофурана **4**, что связано с протеканием реакции деформирирования и дебензоилирования соответственно.

Более детальные данные по взаимодействию эпоксихроманов **2** с нуклеофильными реагентами и конструированию разнообразных циклических систем будут приведены в докладе.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №22-73-10236.

СИНТЕЗ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ СОЛЕЙ N-МЕТИЛМОРФОЛИНИЯ И ИЗМЕРЕНИЕ ИХ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

Кофейникова А.М.

Тверской государственный университет
170002, г. Тверь, Садовый переулок, д. 35.

Известно, что четвертичные соли морфолина широко применяют как бактерициды, ингибиторы коррозии, фармацевтические препараты. Соли с длинноцепочечными радикалами являются поверхностно-активными веществами (ПАВ), а также перспективными ионными жидкостями.

В настоящей работе были получены четвертичные соли N-метилморфолина с длинноцепочечными радикалами, принадлежащие к классу катионных ПАВ. Исходный N-метилморфолин получен путем алкилирования морфолина с метилйодидом в соотношении реагентов 2:1, выход составил 50–60%. На его основе реакцией нуклеофильного замещения получены четвертичные соли морфолина при кипячении в абсолютном ацетоне в течение 8–10 часов. Выходы составили 40–70%. Чистота продуктов была подтверждена данными тонкослойной хроматографии, строение данными ИК-спектроскопии, наличие галогенидов – пробой Бейльштейна. Продукты после перекристаллизации представляют собой белые кристаллические вещества. Сняты изотермы поверхностного натяжения водных растворов синтезированных соединений, рассчитаны ККМ и проведено сравнение данных с величинами σ и ККМ солей аммония (см. таблицу).

Значение ККМ (моль/л) четвертичных солей морфолина

№	R	$\sigma \cdot 10^3$, мН/м	ККМ $\cdot 10^2$, моль/л	ККМ солей аммония (литературные данные) [1]
1	C ₁₀ H ₂₁	50	1,68	-
2	C ₁₂ H ₂₅	46	1,35	$1,2 \cdot 10^{-2}$
3	C ₁₆ H ₃₃	45	0,20	$6 \cdot 10^{-4}$

Соли с радикалами C₁₀, C₁₂ и C₁₆ снижают поверхностное натяжение до 46 мН/м. В отличие от плоской полярной головной группы аммония, у солей морфолина головная группа имеет форму кресла, что может представлять трудности упаковки в мицелле, из-за чего значения ККМ солей морфолина выше по сравнению с солями аммония.

1. Поверхностно-активные вещества. Справочник под редакцией А.А. Абрамзона / Л.: Химия. 1979. 194 с.

**НОВЫЕ КИСЛОТНО-КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ
РЕАКЦИИ 2-МЕТИЛПИРИДИНА
С ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫМИ 1,2-БЕНЗОХИНОНАМИ**

Красникова Т.А., Саятин Ю.А., Тупаева И.О., Гусаков Е.А.

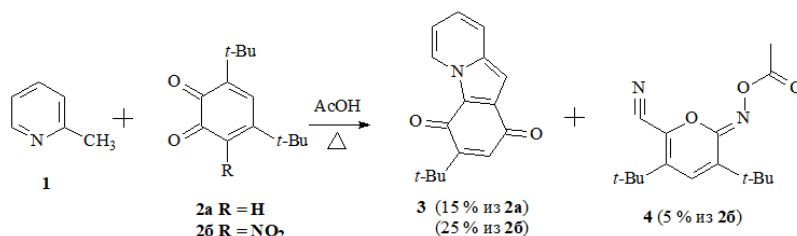
Южный федеральный университет

344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки 194/2

Хиноны представляют собой обширный и реакционноспособный класс органических соединений, включающий в свой состав важные для жизни природные вещества – биологические пигменты, антибиотики, противораковые и противовирусные препараты.

Особенности строения хинонов открывают широкие возможности в синтетической химии новых биологически значимых веществ. Ранее было установлено, что реакция хинальдина с 3,5-ди(*трет*-бутил)-1,2-бензохиноном протекает преимущественно с образованием 1,3-трополона и производного индоло[1,2-*a*]хинолина.

При изучении реакции 2-метилпиридина с пространственно-затрудненными 1,2-бензохинонами был получен неожиданный результат. Нами найдено, что реакция 2-метилпиридина **1** с хинонами (**2a,б**) в обоих случаях приводит к образованию продукта пара-хинонового типа – 3-*трет*-бутилпиридо[1,2-*a*]индол-1,4-диона **3**, а также неизвестного ранее (*Z*)-6-(ацетоксиимино)-3,5-ди-*трет*-бутил-6*H*-пиран-2-карбонитрила **4** в качестве побочного продукта реакции взаимодействия пиколина с нитрохиноном **2б** (см. рисунок). Выходы соединений **3, 4** варьируются в зависимости от условий проведения реакции.



Взаимодействие 2-метилпиридина с хинонами

Предложены механизмы образования новых гетероциклических соединений **3, 4**. Строение соединений подтверждено методами ЯМР ^1H , ^{13}C , ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии, а также рентгеноструктурным анализом. Было обнаружено, что соединение **3** обладает сольватохромией.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание в сфере научной деятельности, проект № FENW-2023-0017).

СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ [1,2,5]ХАЛЬКОГЕНОДИАЗОЛО[3,4-*b*]ХИНОКСАЛИНОВ

Крынина Е.М.⁽¹⁾, Квашин Ю.А.^(1,2), Русинов Г.Л.^(1,2), Вербицкий Е.В.^(1,2)

⁽¹⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

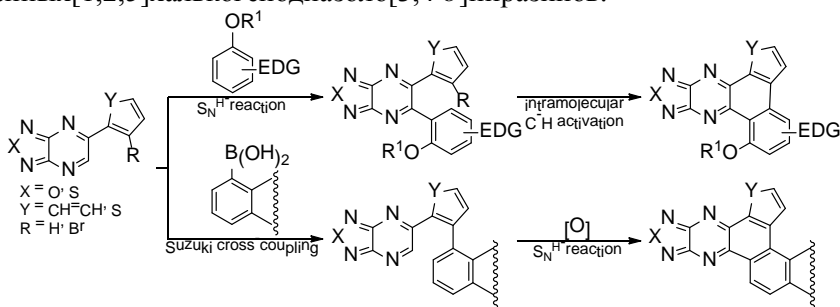
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

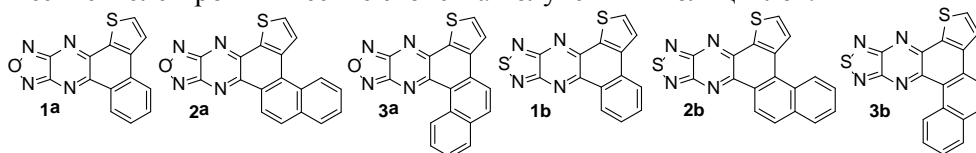
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Полициклические гетероароматические соединения все чаще рассматриваются в качестве фундаментальной основы органических функциональных материалов. Например, их рассматривают в качестве полупроводников как *p*-, так и *n*-типа.

В данной работе рассматривается изучение реакционной способности 5-замещенных [1,2,5]халькогенодиазоло[3,4-*b*]пиазинов.



Синтез бензо[*f*][1,2,5]халькогенодиазо[3,4-*b*]тиено[3,2-*h*]хиноксалинов и их бензоаннелированных производных был осуществлен в две стадии. На первой стадии были получены соответствующие пиазины с использованием реакции кросс-сочетания по Сузуки. Затем целевые продукты **1–3** были получены с использованием внутримолекулярных $\text{S}_{\text{N}}^{\text{H}}$ -реакций. Также были изучены фотофизические и электрохимические свойства полученных полициклов.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 19-13-00234П.

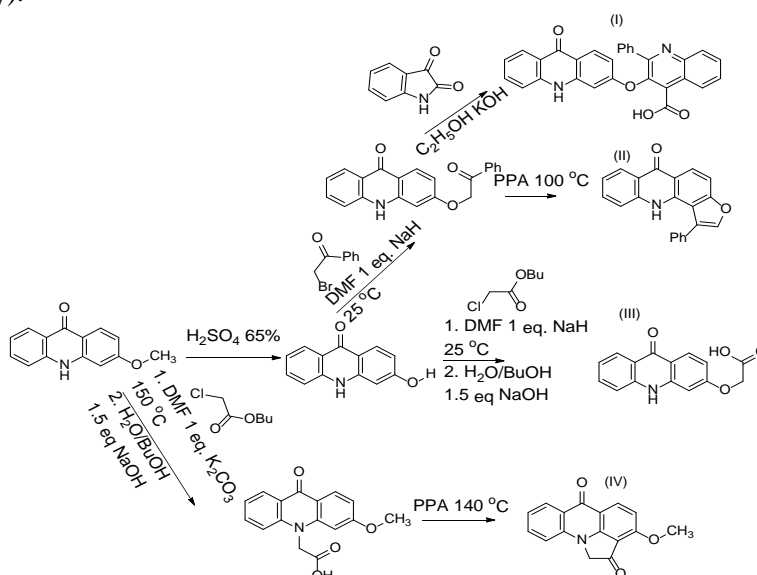
СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АКРИДОНА И ИХ БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Кудрявцева Ж.В.⁽¹⁾, Мельниченко В.Э.⁽¹⁾, Кудрявцева Т.Н.⁽²⁾, Климова Л.Г.⁽²⁾

⁽¹⁾ Курский государственный университет
305000, г. Курск, ул. Радищева, д. 33

⁽²⁾ Курский государственный медицинский университет
305000, г. Курск, ул. Карла Маркса, д. 3

В продолжение наших исследований по синтезу новых биологически активных соединений в ряду акридона был произведен синтез различных его производных (см. схему).



Биологическая активность полученных соединений

№	Pass online	<i>in vitro</i>	Зона задержки роста, мм
I	Противоопухолевая (глиома)	не проводилось	-
II(2% DMSO)	Ингибитор гистидинкиназы	<i>Candida ablicans</i>	14±0,2
III(2% DMSO)	Агонист целостности мембран	<i>E. coli</i>	15±0,2
IV(2% DMSO)	Противоэкзаематическая	<i>B. subtilis</i>	20±0,5

Таким образом, показана принципиальная возможность синтеза новых биологически активных соединений производных акридона.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АЗОМЕТИНОВ НА ОСНОВЕ 3-(4-МЕТОКСИФЕНИЛ)-6-ФОРМИЛПИКОЛИНОНИТРИЛА

Кудряшова Е.А., Валиева М.И., Шарафиева Э.Р.,

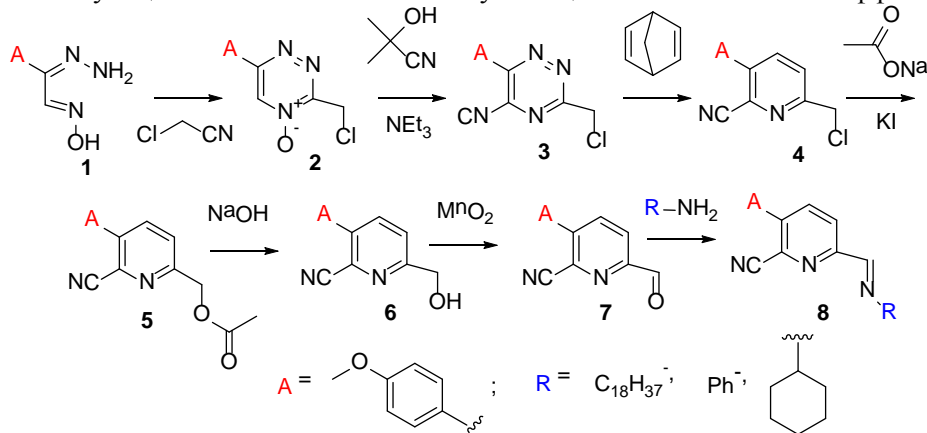
Криночкин А.П., Копчук Д.С., Зырянов Г.В.

Уральский федеральный университет

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

Азометины и их металлокомплексы представляют значительный интерес благодаря их биологической активности, включая противоопухолевую, антиоксидантную, антибактериальную и др. Также азометины используются в качестве лигандов для катионов переходных металлов. Кроме этого, они являются ценными синтонами в реакциях гетероциклизации (например, реакция Поварова), гетарилирования и т.д.

Нами предложен синтетический подход к новым азометинам на основе 3-арил-6-формилпиколинонитрила. Для их получения мы использовали описанную ранее гетероциклизацию гидразона изонитрозоацетофенона **1** с иминоэфиром, полученным на основе монохлорацетонитрила. Полученный таким образом *N*-оксид **2** далее был модифицирован по известному подходу с использованием методологии S_N^H . На последующей стадии 1,2,4-триазиновый цикл соединения **3** был превращен в пиридиновый в результате реакции *aza*-Дильса-Альдера с 2,5-норборнадиеном как диенофилом. Последующие модификации хлорметильной группы (нуклеофильные замещение атома хлора на ацетоксигруппу, снятие ацетильной защиты и окисление спирта **6** активированным оксидом марганца(IV)) позволили получить пиколинальдегид **7**. Его последующее взаимодействие с соответствующим амином позволило получить целевые основания Шиффа **8**.



Соединения **8** люминесцируют в ацетонитрильных растворах, значения квантовых выходов при этом достигают 15.4%. Также нами зафиксирован люминесцентный отклик на добавление катионов цинка.

Исследование выполнено при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант № НШ-1223.2022.1.3).

СТРАТЕГИИ С-Н ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ В РЯДУ 2H-, 4H-ИМИДАЗОЛ-N-ОКСИДОВ

Кузнецов Е.С.⁽¹⁾, Васькина Н.Ф.⁽¹⁾, Никифоров Е.А.⁽¹⁾, Мосеев Т.Д.⁽¹⁾,
Вараксин М.В.^(1,2), Мажужин Д.Г.⁽³⁾, Тихонов А.А.⁽³⁾,
Чарушин В.Н.^(1,2), Чупахин О.Н.^(1,2)

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

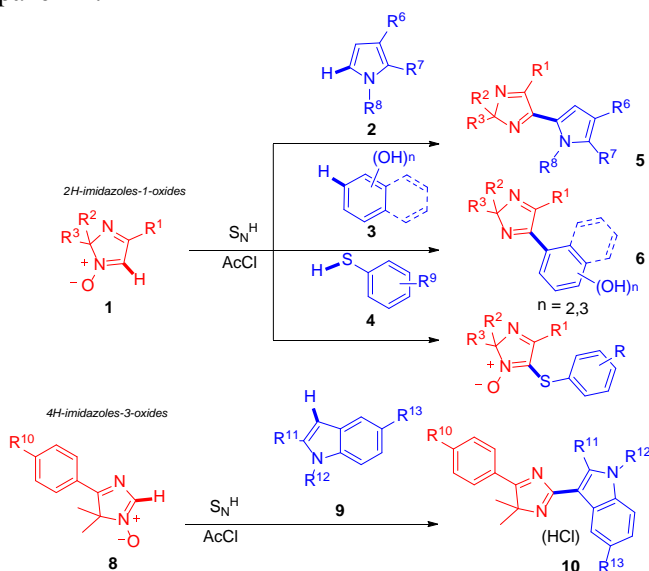
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

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

В настоящее время реакции С-Н функционализации, протекающие в отсутствие переходных металлов, обретают все большую популярность в синтезе сложных азагетероциклических ансамблей. Нуклеофильное замещение водорода (S_N^H) является одним из вариантов реализации данной стратегии, которая широко применяется для модификации гетероароматических соединений, однако на сегодня ее применение к неароматическим азагетероциклическим субстратам мало изучено. В то же время производные имидазола представляют особый интерес для медицины, т.к. обладают широким спектром физиологической активности.

Представляемые исследования заключаются в направленном синтезе различных производных имидазола (пирролов, индолов, фенолов) посредством использования S_N^H стратегии.



С-Н функционализация в ряду 2H-, 4H-имидазол-N-оксидов

Исследование проводилось при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 20-73-10077.

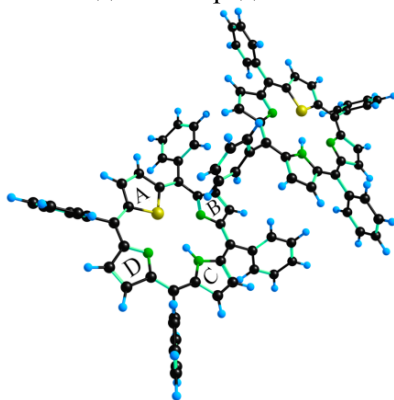
ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОАТОМНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В МОЛЕКУЛЕ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА НА ЭНЕРГИЮ СВЯЗИ ДИМЕРНОЙ ФОРМЫ

Кузьмин И.А.

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

Подбор основных параметров моделей и минимального базисного набора в квантово-химических расчетах для наиболее полного описания объектов реального мира – важная задача современной науки.

В данной части работы, объектами были выбраны гетеропорфирины, полученные путем замены одного или нескольких центральных атомов N в молекуле 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина на гетероатом O или S. Предметом исследования была прочность связи димерной формы в зависимости от сопряжения двух молекул как элемента кристалла (см. рисунок). В данном случае рассматривались три возможных ориентации. Прочность связи вычисляли как разность энергии между оптимизированными структурами свободных молекул и димера с учетом ошибки суперпозиции базисного набора (BSSE). Расчет проводился методом теории функционала плотности (функционал CAM-B3LYP) с базисным набором 6-31G**. Полученные данные представлены в таблице.



Предполагаемая димерная форма молекулы 21-тия-5.10.15.20-тетрафенилпорфирина

Энергии перехода, кДж/моль

	HSPP	HOPP	S ₂ PP
A	5.0	5.6	3.9
B,D	7.9	8.6	10.6
C	6.1	7.2	3.9

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 21-73-10126).

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ФОРМЫ БЕНЗИМИДАЗОАЗАПУРИНОВ: СИНТЕЗ И ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ

Култышев А.С., Федотов В.В., Уломский Е.Н., Русинов В.Л.

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

Азоло[1,5-*a*]пиримидины обладают практической значимостью и обуславливают повышенный интерес к таким гетероциклическим системам. Поэтому поиск новых способов получения азолопиримидинов и их полициклических аналогов – актуальная задача создания би-, три- и полициклических азотсодержащих систем как с предсказуемыми, так и с необычными свойствами. Еще одной актуальной задачей является получение водорастворимых форм целевых соединений, поскольку они обеспечивают не только повышенную усваиваемость, но и биологическую доставку соединений к целевым объектам клетки.

Нами предложен способ получения водорастворимых форм бензимидазо-8-азапуринов внедрением гидрофильных функциональных групп. Были синтезированы азолопиримидины **3**, содержащие группы – предшественники триазольного цикла, с последующим окислением в присутствии ионов меди для получения целевых бензимидазо-8-азапуринов **4**:

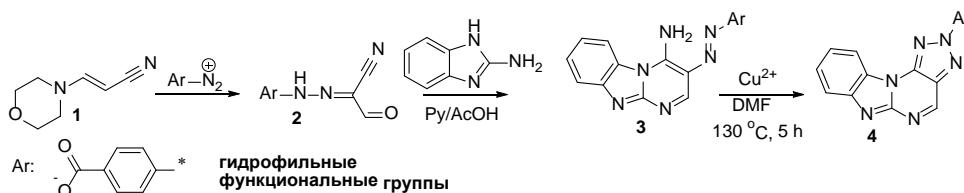


Схема 1. Синтез бензимидазоазапуринов

На следующей стадии была проведена функционализация полученных соединений с целью дальнейшего исследования биологических свойств:

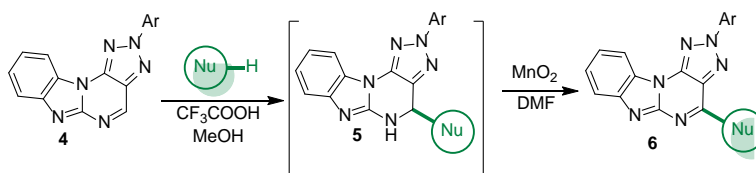


Схема 2. CН-функционализация бензимидазоазапуринов

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Государственный контракт № FEUZ-2023-0021 (H687/42Б.325/23).

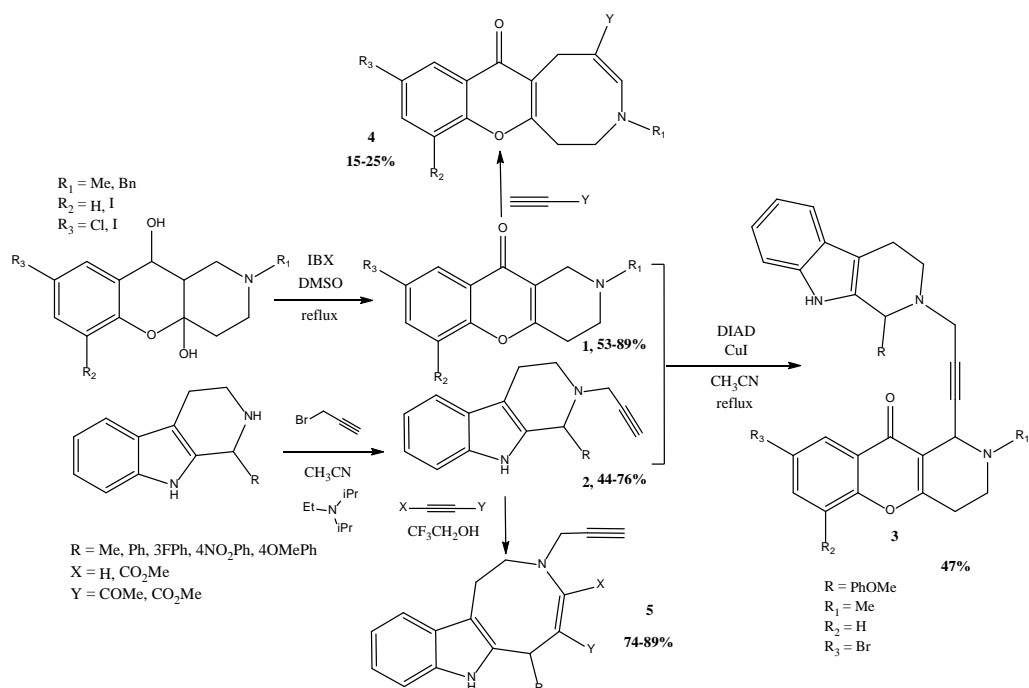
СИНТЕЗ МУЛЬТИТАРГЕТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ β -КАРБОЛИНОВ И ХРОМЕНОПИРИДИНОВ

Левицкая Д.Д., Селютина А.Е., Шерчалова А.А., Куликова Л.Н.

Российский университет дружбы народов

117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6

Известно, что соединения, имеющие в своей структуре индольный фрагмент, обладают высоким потенциалом в лечении и терапии нейродегенеративных заболеваний. Также была показана способность хроменопиридинов и их производных ингибировать ферменты, которые участвуют в патогенезе болезни Альцгеймера. Синтез молекул, содержащих в своей структуре два этих фармакофорных фрагмента, может привести к полифункциональным мультитаргетным гетероциклическим соединениям (см. схему).



Синтез полифункциональных гетероциклических соединений

Хроменопиридины **1** были получены в результате двухстадийного синтеза конденсацией альдегидов салицилового типа и *N*-алкилпиперидонов с образованием гексагидрохроменопиридинов с последующим окислением. β -Карболины **2** были получены из триптамина по реакции Пикте-Шпенглера с дальнейшим алкилированием пропаргилбромидом. Показана возможность получения «гибридного» соединения **3** и продуктов расширения тетрагидропиридинового фрагмента – хромено[2,3-*d*]азицинов **4** и азицино[5,4-*b*]индолов **5**.

ХИРАЛЬНЫЕ АТРОПИНИЙ ДИТИОФОСФАТЫ И ДИТИОФОСФОНАТЫ НА ОСНОВЕ ДИАЦЕТОНИДОВ D-ГЛЮКОФУРАНОЗЫ И D-ГАЛАКТОПИРАНОЗЫ

Левченко Д.А.⁽¹⁾, Шуматбаев Г.Г.⁽²⁾, Уразбахтин В.Р.⁽¹⁾,
Низамов И.Д.⁽¹⁾, Батыева Э.С.⁽²⁾, Низамов И.С.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Казанский федеральный университет

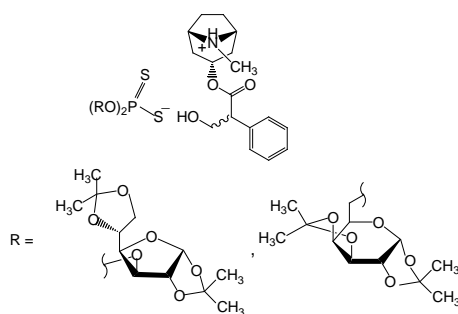
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

⁽²⁾ Институт органической и физической химии КазНЦ РАН

420088, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8

Среди природных алкалоидов одним из ключевых является атропин (тропиновый эфир *D,L*-троповой кислоты), который используется в качестве антидота при отравлениях фосфор- и мышьякорганическими соединениями, ингибирующие холинэстеразу при передаче нервного импульса между нейронами. Атропин проявляет антивирусное действие против ДНК вируса герпеса, гепатита А и ингибирует рост пневмококковых колоний. С целью установления антимикробной активности получена серия дитиофосфатных и дитиофосфонатных производных рацемического атропина при использовании моносахаридов.

Моносахариды, такие как α -D-глюкофураноза и α -D-галактопираноза, содержащие несколько гидроксильных групп, частично защищены ацетоновой защитной группой и в виде диацетонидов введены в реакции с сульфидами фосфора. Этот подход позволил синтезировать оптически активные дитиофосфорные и дитиофосфоновые кислоты с O-глюкофуранозными и O-галактопиранозными заместителями. Атропин в реакциях с дитиофосфорными и дитиофосфоновыми кислотами на основе α -D-глюкофуранозы и α -D-галактопиранозы образует оптически активные атропиний дитиофосфаты и дитиофосфонаты в виде смеси диастереомеров, содержащих хиральные центры как в анионе, так в катионе.

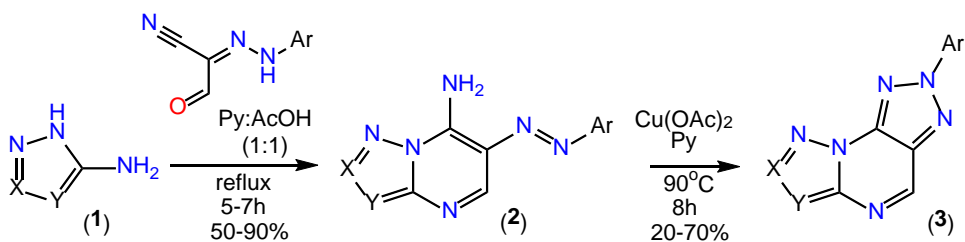


Полученные атропиниевые соли обладают антимикробной активностью в отношении *Bacillus cereus* и *Candida albicans*.

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»).

ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ АЗОЛО[1,2-*a*][1,2,3]ТРИАЗОЛО[4,5-*e*]ПИРИМИДИНОВ В КАЧЕСТВЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ*Леоновец А.А., Саватеев К.В., Федотов В.В., Русинов В.Л.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Синтез и изучение свойств азотсодержащих гетероциклических соединений одно из динамически развивающихся направлений современной органической химии. Наиболее актуальными гетероциклами, привлекающими внимание исследователей, являются имидазолы, бензимидазолы 1,2,3-триазолы и пиримидины. С этой точки зрения, перспективным представляется создание конвергентных систем, объединяющих в своем составе несколько гетероциклических фрагментов. К таким системам можно отнести азоло[1,2-*a*][1,2,3]триазоло[4,5-*e*]пиримидины, которые сочетают в своем составе азольный, пиримидиновый и триазольный фрагменты. Нами разработана синтетическая стратегия получения азоло[1,2-*a*]пиримидин-4-аминов (**2**) путем конденсации производных 2-аминоазолов (**1**) с 2-[2-(4-*R*-фенил)гидразинилиден]-3-оксо-пропионитрилами при нагревании в эквимолярной смеси уксусной кислоты и пиридина. Последующая окислительная циклоконденсация гетероциклов (**2**) с помощью ацетата меди (II) позволяет получать конденсированные производные (**3**) с хорошими выходами.



Двухстадийный синтез азоло[1,2-*a*][1,2,3]триазоло[4,5-*e*]пиримидинов (**3**)

Полученные гетероциклы (**2**) и (**3**) были охарактеризованы с помощью ряда современных физико-химических методов анализа, включая ^1H , ^{13}C ЯМР спектроскопию, ИК спектроскопию, масс-спектрометрию и элементный анализ. Было обнаружено, что азоло[1,2-*a*][1,2,3]триазоло[4,5-*e*]пиримидинов (**3**) обладают люминесцентными свойствами в растворах, что позволяет рассматривать их в качестве перспективных объектов для применения в медицине, экологии и фотонике.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Государственный контракт № FEUZ-2023-0021 (H687/42Б.325/23).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-ОКСАЗОЛИДИНОНОВ С ИМИДАЗОЛАМИ*Маленьких Н.А.^(1,2), Пестов А.В.^(1,2)*⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

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

Потенциально, имидазол и его производные могут применяться в качестве лекарственных соединений с высокой селективностью. Перспективными соединениями для модификации имидазольного кольца по атому азота являются 2-оксазолидиноны.

Целью данной работы было сравнение реакционной способности 2-оксазолидинона и 3-метил-2-оксазолидинона в реакциях N-алкилирования имидазолов.

Взаимодействие проводили путем кипячения с обратным холодильником в *o*-ксилоле. В качестве катализатора использовали основание 1,5-диазабицикло(4.3.0)нон-5-ен (ДБУ).

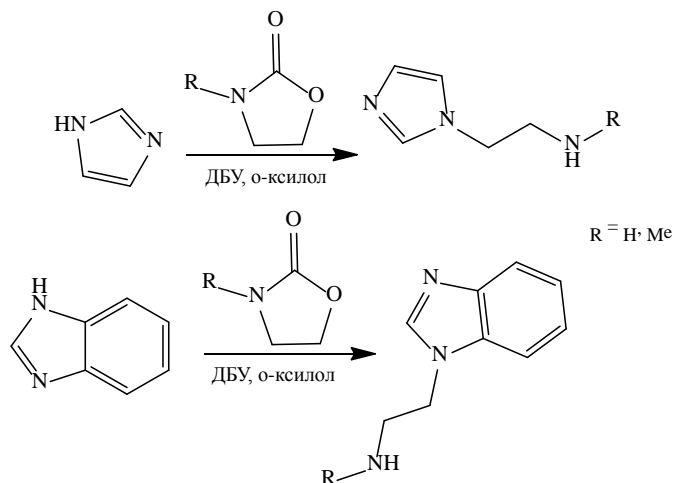


Схема взаимодействия 2-оксазолидинона и 3-метил-2-оксазолидинона с имидазолами

Строение и состав полученных продуктов охарактеризованы данными элементного анализа, ИК-Фурье спектроскопии, ЯМР ¹H спектроскопии и рентгеноструктурного анализа для соответствующих гидрохлоридов. Как следует из полученных данных, наибольшую реакционную способность демонстрирует 3-метил-2-оксазолидинон. Конверсия имидазолов в соответствующие N-(2-(метиламино)этил)имидазолы составила 70–90%.

НОВЫЙ СПОСОБ ВОССТАНОВЛЕНИЯ α -БЕНЗАМИДОКОРИЧНЫХ КИСЛОТ

Мартьянов Г.С.⁽¹⁾, Барабанов М.А.⁽¹⁾, Пестов А.В.^(1,2)

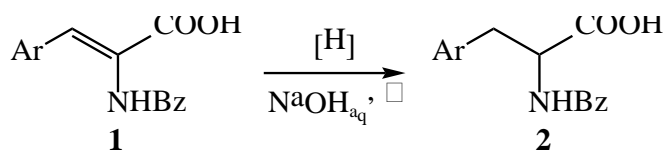
⁽¹⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

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

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

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

Восстановление непредельной связи в α -бензамидокоричных кислотах **1** является ключевым этапом синтеза жирноароматических аминокислот. Разработано множество методов гидрирования данных субстратов, например, с использованием амальгамы Na [1] или Zn [2], P в H_{aq} [3], H_2 на Pt-содержащем катализаторе [4] и др. Однако, все эти методы не лишены недостатков, среди которых дороговизна реагентов, опасность проведения синтеза, необходимость использования сложного оборудования. Поэтому нами предложен новый способ восстановления α -бензамидокоричных кислот:



Ar = 3,4-диметоксифенил- (a);
2-нитро-4,5-диметоксифенил- (b)
Схема реакции восстановления

Выходы кислоты **2a**

[H]	η , %
Ni/Al	87
Al, Ni _{Ra}	84
Zn, Ni _{Ra}	89
Al, Ni/Al	79
Zn, Ni/Al	88

Процесс осуществляли следующим образом. К нагретому водному раствору Na соли кислоты **1** и NaOH при перемешивании добавляли катализатор, а затем металл небольшими порциями. По окончании выделения водорода раствор отфильтровывали, фильтрат охлаждали и подкисляли. В указанных условиях сплав Реня самостоятельно способен селективно восстанавливать непредельную связь в кислотах **1**. Сплав Реня также использовали для генерации *in situ* каталитических количеств активного Ni, с последующим добавлением Zn или Al. Применение представленных в таблице 1 восстановителей позволяет получать гидрированные α -бензамидокоричные кислоты с выходом 79–89% (**2a**) и 20% (**2b**).

1. Butterick J., Unrau A. Synthesis of O-Methylated Analogs of Catecholamine Neurotransmitters and Metabolic Precursors // Canadian Journal of Chemistry. 1974, V. 52, P. 2873–2879.

2. Wong H., Xu Z., Chang H., Lee C. A Modified Synthesis of (\pm)- β -Aryllactic acids // Synthesis. 1992, №8, P. 793–797.

3. Патент СССР 422727.

4. US Pat. 4005127.

МОДИФИКАЦИЯ [1,2,4]ТРИАЗОЛО[4,3-*b*][1,2,4,5]ТЕТРАЗИНОВ И ПИРИДАЗИНОВ В РЕАКЦИЯХ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ

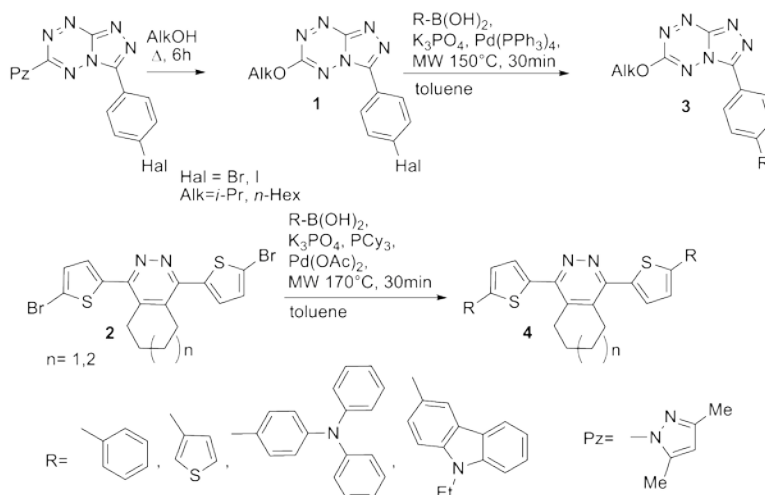
Мишина А.П.⁽¹⁾, Толщина С.Г.⁽²⁾, Коротина А.В.⁽²⁾,
Степарук А.С.⁽²⁾, Русинов Г.Л.⁽²⁾

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

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

Данная работа направлена на получение новых сопряженных систем, включающих акцепторные фрагменты [1,2,4]триазоло[4,3-*b*][1,2,4,5]тетразина или пиридазина и представляющих интерес как компоненты материалов для органической электроники, в том числе как органические полупроводники, красители-сенситизаторы для солнечных батарей, материалы для органических светодиодов.

Проведена отработка условий получения продуктов реакции Сузуки на основе галогенарильных производных триазоло[4,3-*b*][1,2,4,5]тетразина **1** и пиридазинов **2**. Синтезированы новые триазолотетразины **3** и пиридазины **4** с расширенной системой π -сопряжения, в том числе пуш-пульные молекулы типа D- π -A и D- π -A- π -D (см. рисунок). Изучены фотофизические свойства полученных соединений.



Взаимодействие галогенсодержащих производных [1,2,4]триазоло[4,3-*b*][1,2,4,5]тетразина и пиридазина с арилбороновыми кислотами

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственные задания АААА-А19-119012290116-9, АААА-А19-119012290117-6, АААА-А19-119012490006-1).

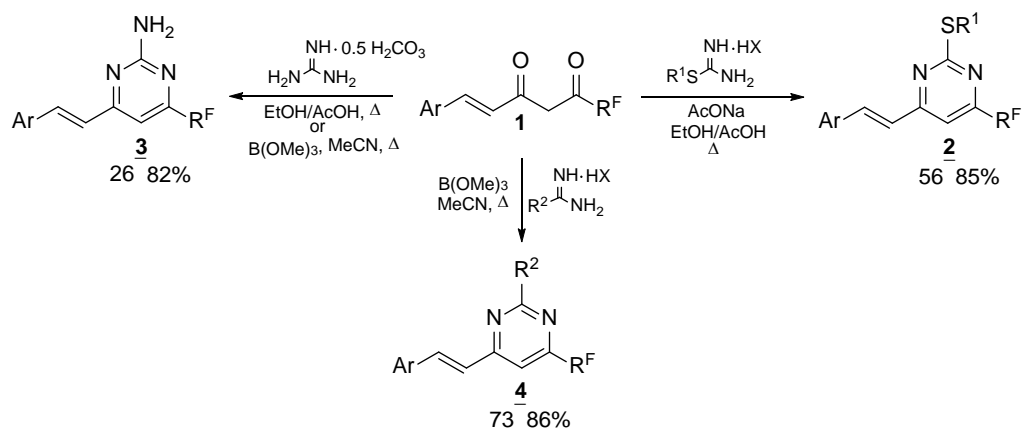
1-ПОЛИФТОРАЛКИЛ-3-СТИРИЛ-1,3-ДИКЕТОНЫ В СИНТЕЗЕ 4-ПОЛИФТОРАЛКИЛ-6-СТИРИЛПИРИМИДИНОВ

Мищенко М.А., Кочнев И.А., Барков А.Ю.,
Зимницкий Н.С., Кортаев В.Ю., Сосновских В.Я.

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

Фторсодержащие пиримидины проявляют различные виды биологической активности, а некоторые из них, такие как 5-фторурацил, флуридин и гемиглиптин, уже используются в качестве противоопухолевых, противовирусных и антидиабетических препаратов. С другой стороны, стирилпиримидины также представляют несомненный интерес для медицинской химии, поскольку обладают различным биологическим действием.

В настоящей работе исследовано взаимодействие доступных 1-полифторалкил-3-стирил-1,3-дикетонов **1** с 1,3-ди-*N,N'*-нуклеофилами (*S*-алкилизотиомочевины, гуанидин, амидины), ведущее к образованию 4-полифторалкил-6-стирилпиримидинов **2–4**.



R^F = CF₃, CF₂H, CF₂CF₂H, C₃F₇

Ar = Ph, 4-MeOC₆H₄, 4-Me₂NC₆H₄, 4-O₂NC₆H₄, 3-O₂NC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 2,4-Cl₂C₆H₃, 2-furyl

R¹ = Me, Et, Bn; R² = H, Ph; X = Cl, Br, I, AcO

Строение полученных соединений подтверждено данными спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии высокого разрешения.

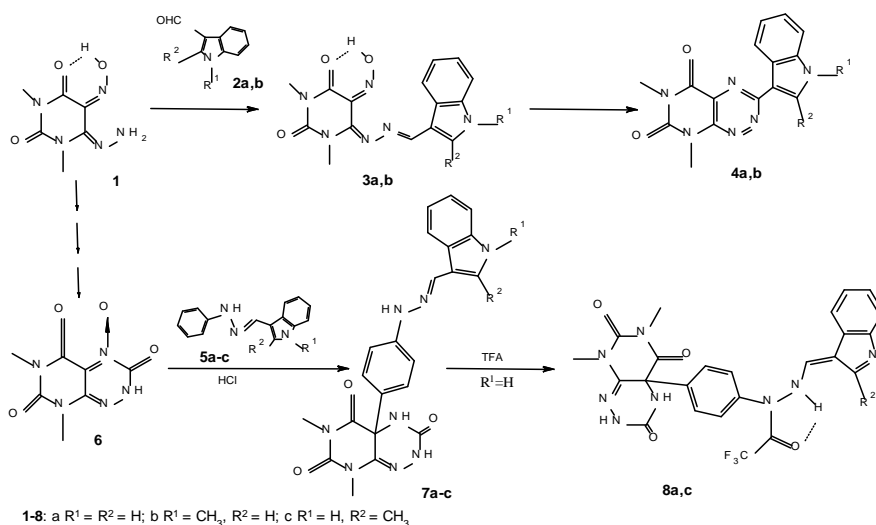
Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект 123031300049-8).

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПИРИМИДОТРИАЗИНОВЫХ АНТИБИОТИКОВ ИНДОЛИЛ-СОДЕРЖАЩИМИ ФРАГМЕНТАМИ

Мкртчян А.А., Коптяева О.С., Цмокалюк А.Н., Поспелова Т.А., Азев Ю.А.

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

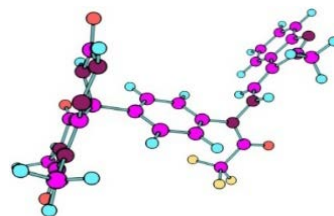
Для получения индолил-содержащих пиримидотриазинов нами были использованы гидразоны **3**, полученные при взаимодействии гидразиноурацила **1** с индольными альдегидами **2**. При нагревании в диметилформамиде происходит циклизация гидразонов **3** с образованием индолилсодержащих фервинулинов **4**.



Оригинальное С-С сочетание фервинулин-3-он-4-оксида **6** с индолил-содержащими гидразонами **5a-c** осуществлено при нагревании в присутствии кислоты. В результате реакции получены устойчивые σ -аддукты **7a-c**.

Необычные превращения обнаружены нами при нагревании аддуктов **7** в трифторуксусной кислоте. В результате реакции в этом случае были получены трифторацетильные производные **8a,c**. Установлено, что трифторацетильные производные **8** существуют в виде энгидразинов, стабилизированных пятичленным псевдоциклом с водородной связью.

По расчетным данным пространственное строение соединений **8** напоминает конформацию ванны, в которой при отклонении одной из стенок (фрагменты индольного ядра) от центрального фенильного цикла вследствие уменьшения отталкивания протонов снижается внутренняя энергия и увеличивается стабильность молекулы.



ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ *o*-КАРБОРАНЫ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КАНДИДАТЫ ДЛЯ БОР-НЕЙТРОНОЗАХВАТНОЙ ТЕРАПИИ

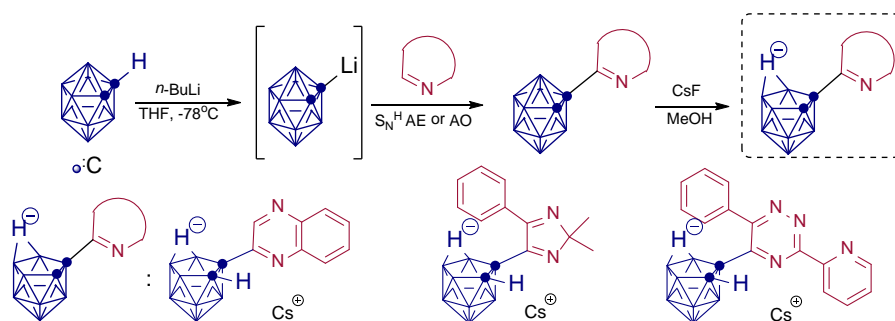
Мосеев Т.Д.⁽¹⁾, Идрисов Т.А.⁽¹⁾, Вараксин М.В.^(1,2),
Чарушин В.Н.^(1,2), Чупахин О.Н.^(1,2)

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

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

Бор-нейтронозахватная терапия (БНЗТ) является одним из перспективных методов лечения онкологических заболеваний. Она основана на свойстве изотопа ^{10}B захватывать тепловые нейтроны с последующей реакцией деления и образованием частиц с высокой линейной передачей энергии (ЛПЭ), что в конечном итоге приводит к избирательному разрушению этих борсодержащих клеток. Основным ограничением для применения терапии повсеместно является отсутствие бор-содержащих фармпрепаратов, которые могут доставлять бор в раковые клетки. Благодаря сродству с биологическими основаниями, азагетероциклы привлекают особое внимание как в области разработки новых лекарств, так и их систем доставки.

Была разработана последовательная стратегия получения цезиевых солей азагетероциклических производных *o*-карборана посредством серии последовательных реакций. На первом этапе *in situ* генерируется литиевое производное карборана под действием *n*-BuLi в ТГФ. Данная высокорекреационная частица легко нуклеофильно замещает водород ($\text{S}_\text{N}^\text{H}$) в ароматических и неароматических азагетероциклических системах пяти- и шестичленного ряда (азины, азолы). Полученное производное в дальнейшем деборируется под действием солей цезия с образованием водорастворимых солей.



Стратегия получения водорастворимых форм *o*-карборана для БНЗТ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Государственный контракт № FEUZ-2023-0021 (H687/42Б.325/23).

СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АМИДОВ***N,N*-ДИАЛКИЛ- β -АЛАНИНА**Мосеева В.В.^(1,2), Габов И.С.⁽²⁾, Пестов А.В.^(1,2)⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

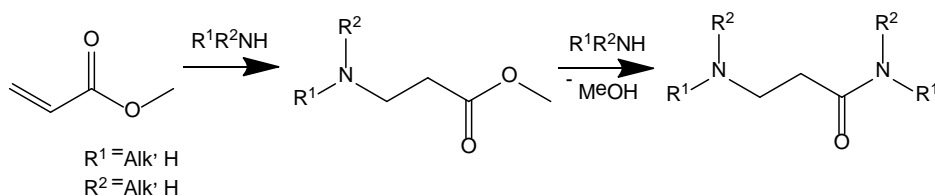
⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

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

Реакция аза-Михаэля является важным методом органического синтеза. Одним из возможных ее применений является синтез эфиров и амидов *N,N*-диалкил- β -аланина. Последние являются перспективными биологически активными соединениями, а также прекурсорами для синтеза мономеров для *N*-замещенных полиакриламидов.

Целью данной работы является разработка методов синтеза *N*-алкил-3-(алкиламино)пропанамидов и *N*-алкиламидов 3-(диэтиламино)пропионовой кислоты с использованием метилакрилата и метилового эфира *N,N*-диэтил- β -аланина в качестве исходного сырья.

Взаимодействие метилакрилата с аминами проводили путем нагревания на глицериновой бане с обратным холодильником. Взаимодействие метилового эфира *N,N*-диэтил- β -аланина с аминами проводили при нагревании как в реакторе высокого давления, так и с обратным холодильником.



Как следует из полученных данных, взаимодействие пропиламина и бутиламина с метилакрилатом и метиловым эфиром *N,N*-диэтил- β -аланина приводит к образованию *N*-алкил-3-(алкиламино)пропанамидов и *N*-алкиламидов 3-(диэтиламино)пропионовой кислоты соответственно. Реакции протекают количественно. В случае использования диэтиламина было зафиксировано образование только метилового эфира *N,N*-диэтил- β -аланина. Взаимодействие полученного метилового эфира *N,N*-диэтил- β -аланина диэтиламино, анилином и морфолином в исследованных условиях не приводит к образованию целевых продуктов.

Состав и строение полученных продуктов подтверждены данными элементного анализа, ИК-Фурье и ЯМР ¹H спектроскопии.

**УТИЛИЗАЦИЯ ГЕПТИЛА
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ПРОДУКТА КОНДЕНСАЦИИ
ЕГО ГЛИОКСАЛЕВОГО ПРОИЗВОДНОГО С ИЗОНИАЗИДОМ**

Насакин О.Е., Иванова Е.С., Яшкильдина С.П.

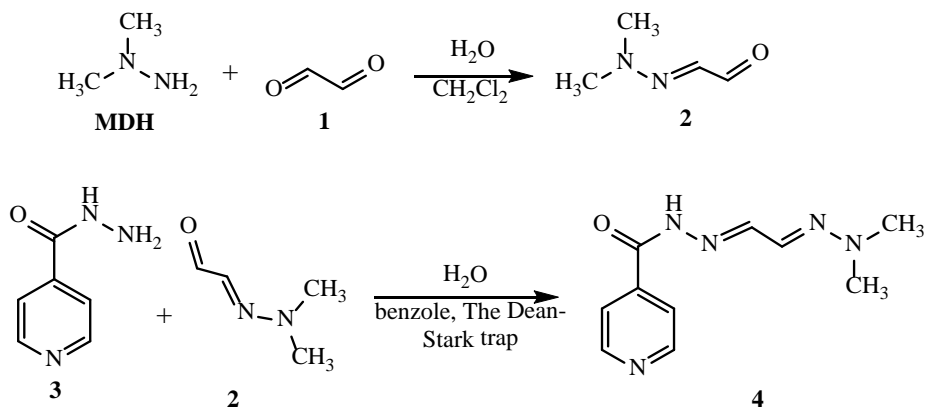
Чувашский государственный университет
428015, г. Чебоксары, Московский пр-т, д. 15

Шестичленные гетероциклы (пиридин, пириимидин), содержащие в своем составе амидную, тиаамидную и гидразидную группировку, являются эффективными противотуберкулезными субстанциями. Нами, с целью утилизации ракетного топлива гептила (несимметричного диметилгидразина), изучены реакции конденсации или реакции Манниха с аддуктами глиоксаля с гептилом (несимметричным диметилгидразином).

Получение нового потенциального противотуберкулезного препарата осуществляли в две стадии:

-конденсация несимметричного диметилгидразина **MDH** с глиоксалем **1** (см. рисунок). Реакция была проведена в воде в течение часа, целевой продукт **2** был трижды экстрагирован дихлорметаном, выдержан над безводным сульфатом натрия и перегнан под вакуумом;

-конденсация диметилгидразона глиоксаля **2** с изониазидом **3**. Выход целевого продукта **4** составил 80%.



Синтез аддукта Изониазида

Синтезированное соединение по результатам предварительного анализа имеет выраженное противотуберкулезное действие (ингибирует еноил-[ацилпереносящий белок] редуктазу InhA).

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду № 23-23-00656 за поддержку этой работы.

СИНТЕЗ ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ ТРИС(4-ФТОРФЕНИЛ)ФОСФИНА И НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Нафикова А.В., Моряшева А.Д., Романов С.Р., Галкина И.В., Бахтиярова Ю.В.

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

Фосфониевые соли имеют широкую область применения. Они используются в катализе, в качестве лигандов в металлокомплексах, а также в качестве активных веществ в антимикробных и антимикотических препаратах.

Ранее в нашей группе были получены фосфониевые соли на основе трифенилфосфина (схема 1).

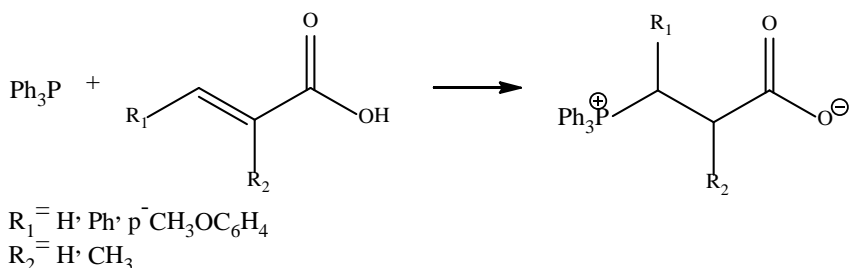


Схема 1.

Для нас было интересно получить новые фосфониевые соли на основе трис(4-фторфенил)фосфина, обладающего менее выраженными нуклеофильными свойствами. Данные реакции требуют увеличения времени синтеза, нагревания реакционной смеси, а в случае с тиенилакриловой кислотой необходимо добавление донора протонов (соляная кислота) (схема 2).

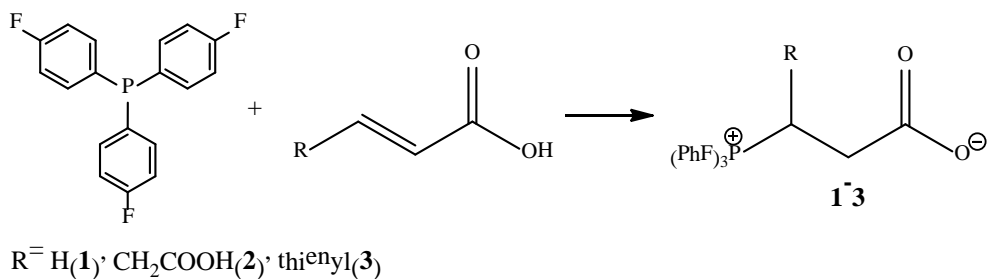


Схема 2.

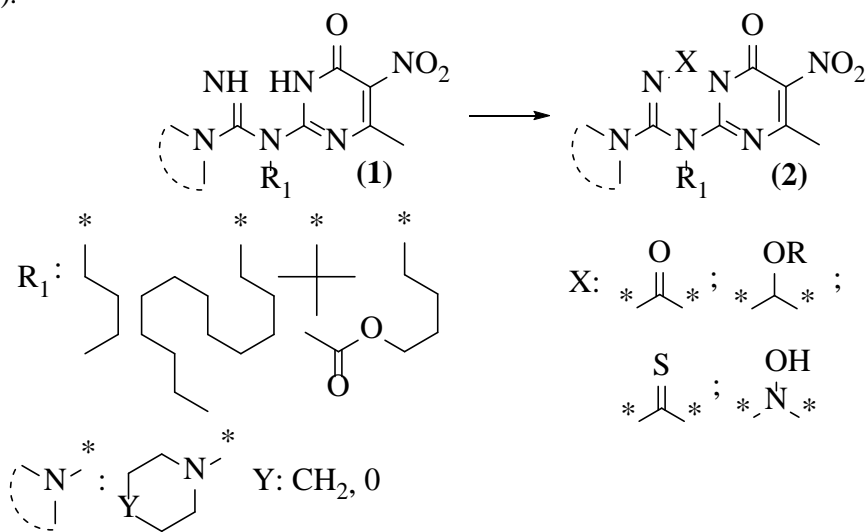
Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»).

СИНТЕЗ ПИРИМИДИНОАЗИНОВ ИЗ ТРИАЗОЛО[1,5-*a*]ПИРИМИДИНОВ

Неймаш А.О., Уломский Е.Н., Федотов В.В., Русинов В.Л.

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

Пиримидиновые азотистые гетероциклы актуальны в качестве как самостоятельных средств достойных внимания в области органического синтеза, так и в качестве структурной основы для создания новых гетероциклических структур. Нами разработан новый принцип конструирования пиримидиноазинов (**2**) – структурных аналогов птеридинов исходя из триазоло[1,5-*a*]пиримидинов (см. схему).



Этот принцип имеет общее значение для соединения типа (**1**) вне значимости фрагментов пиримидинового цикла. Особую синтетическую ценность создает возможность достройки гуанидилпиримидинового фрагмента до новых азинов при помощи производных угольных кислот.

Таким образом, нами получены новые производные пиримидиноазинов (**2**) при участии производных угольных кислот.

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

СТРУКТУРНО-ГРУППОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АСФАЛЬТЕНОВ НУРЛАТСКОЙ НЕФТИ ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ ПУЧКОМ ЭЛЕКТРОНОВ

Нейфельд А.Л., Савиных Ю.В.

Институт химии нефти СО РАН

634055, г. Томск, Академический проспект, д. 4

В качестве источника электронного пучка для обработки углеводородов использовали импульсный сильноточный электронный ускоритель «Астра». Параметры ускорителя: кинетическая энергия электронов 90 кэВ, плотность тока пучка 65 А/см^2 , энергия в пучке 0,2 Дж за импульс, длительность импульса выведенного тока 60 нс (на полувысоте), частота следования импульсов 4 имп./сек. Исследуемый образец облучали в кювете из нержавеющей стали с внутренним диаметром 40 мм и глубиной 15 мм. Облучение образцов проводили в одинаковых условиях при стандартной дозе в 448 кГр.

Был проведен расчет структурно-групповых параметров исходных асфальтенов Нурлатской нефти и после их обработки пучком электронов в атмосфере воздуха, аргона и водорода.

Структурно-групповые параметры асфальтенов

Показатель	Исходные	Атмосфера		
		воздух	аргон	водород
m_a	3,52	3,5	3,58	3,54
K_o	25,06	26,79	26,32	27,03
K_a	12,18	12,09	12,5	12,32
$K_{нас}$	12,88	14,71	13,83	14,7
f_a	39,55	39,19	40,68	40,03
C_a	46,21	45,76	47,38	46,75
C_n	52,45	60,27	56,42	60,19
C_p	18,18	10,75	12,65	9,83
σ_a	0,64	0,63	0,64	0,62

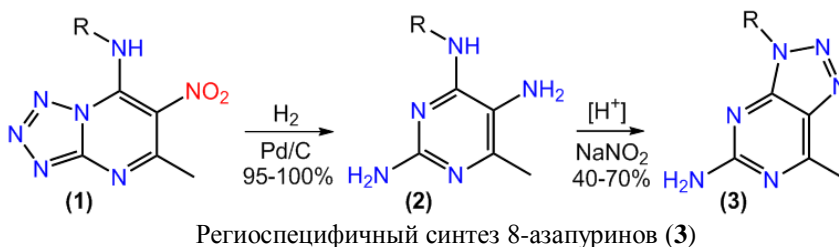
СГА анализ показал, что среднее число структурных блоков (m_a), общее число колец, количество ароматических и нафтеновых циклов (K_o , K_a , $K_{нас}$), доля атомов углерода в ароматических структурах (f_a), количество атомов углерода в ароматических и нафтеновых структурах (C_a , C_n), а также степень замещенности ароматических колец (σ_a), существенно не изменились. Стало известно, что для однозначных изменений, в структурно-групповых параметрах, пучка электронов с энергией 90 кэВ, недостаточно. Однако, во всех атмосферах отмечается снижение количества атомов углерода в парафиновых структурах (C_p), что может быть вызвано деструкцией алкильных цепей.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

РЕГИСПЕЦИФИЧНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 8-АЗАПУРИНОВ*Непрокина У.Е., Саватеев К.В., Уломский Е.Н., Русинов В.Л.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Пурины являются одним из двух гетероциклических scaффолдов, представленных в природных нуклеозидах, которые сами по себе и в виде нуклеотидов играют важную роль в энергетических и информационных процессах жизнедеятельности клеток. Синтетические производные пуринов, благодаря схожести с природными нуклеозидами химическому строению, способны вместо них встраиваться во внутриклеточные процессы, изменяя или ингибируя их. Изучение подобных аномальных нуклеозидов представляет значительный интерес для медицинской химии с точки зрения борьбы с вирусными и онкологическими заболеваниями.

Одна из перспективных химических модификаций пуринового scaффолда для создания аномальных нуклеозидов – замена одного из атомов углерода гетероциклического скелета на атом азота с получением азапуринов. В данной работе предложен метод синтеза 8-азапуринов, исходя из полученных нами ранее 6-нитро-7-алкиламинотетразоло[1,5-*a*]пиримидинов (**1**). Оказалось, что восстановление водородом на палладиевом катализаторе приводит к деструкции тетразольного фрагмента и конверсии нитрогруппы в первичный амин с получением триаминопиримидинов (**2**). Дальнейшая обработка гетероциклов (**2**) раствором нитрита натрия в кислой среде позволила выделить целевые 9-*R*-8-азапурины (**3**) с хорошими выходами. Была проведена оптимизация условий диазотирования и выделения пуринов (**3**) из реакционной массы.



Структура и чистота синтезированных гетероциклов (**2**) и (**3**) была доказана с помощью ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии, ИК спектроскопии, масс-спектрометрии, а также элементного анализа.

Стоит отметить, что существующие на сегодняшний день в научной литературе методы синтеза пуриновых нуклеозидов не являются региоспецифичными и приводят к образованию смеси N7- и N9-замещенных пуринов, что является их существенным недостатком. Преимуществом предложенного нами подхода является возможность получать N9-замещенные 8-азапурины региоспецифично.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №22-23-00282.

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 2-(4-ДИЭТИЛАМИНО-2-ГИДРОКСИБЕНЗОИЛ)БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Нургалиев А.М.^(1,2), Патрина А.Н.⁽¹⁾, Пестов А.В.^(1,2)

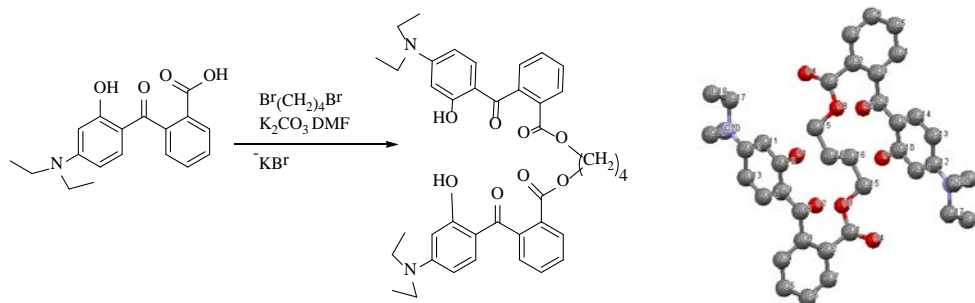
⁽¹⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

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

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

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

Производные 2-(4-диэтиламино-2-гидроксибензоил)бензойной кислоты образуют широкий ряд практически полезных соединений, таких как органические красители, флюорофоры, фотосенсибилизаторы и хелатирующие лиганды. В данной работе рассмотрена реакция алкилирования 2-(4-диэтиламино-2-гидроксибензоил)бензойной кислоты 1,4-дибромбутаном с целью получения нового хелатирующего лиганда, способного формировать координационные соединения.



Молекулярное строение хелатирующего лиганда по данным РСА.

Атомы водорода не указаны.

Взаимодействие проводили в ДМФА с использованием K_2CO_3 в качестве основания в течение 12 ч при 60 °С. Как следует из полученных данных, реакция алкилирования эффективно протекает, образуя бис-продукт с выходом 96%. При этом алкилированию подвергаются карбоксильные группы, а не гидроксильные группы фенольного фрагмента. Состав и строение полученного хелатирующего лиганда подтверждено данными элементного анализа, ИК- и ЯМР ^1H спектроскопией. Молекулярное строение установлено методом рентгеноструктурного анализа.

СИНТЕЗ ПОЛИТРИМЕТИЛЕНКАРБОНАТА, ИНИЦИИРОВАННЫЙ КОМПЛЕКСАМИ ОЛОВА

Осипов Н.Г.^(1,2), Кузнецов В.А.⁽²⁾, Пестов А.В.^(1,2)

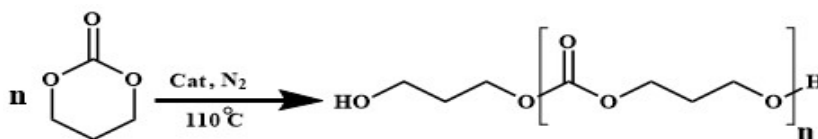
⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

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

Полимеры на основе триметиленкарбоната способны подвергаться биоразложению за счет гидролиза сложноэфирных связей, а отсутствие кислых продуктов разложения позволяет использовать политриметиленкарбонат в регенеративной медицине и в системах доставки лекарств. Скорость биоразложения зависит от молекулярной массы политриметиленкарбоната, которая определяется условиями его синтеза, в том числе и природой инициатора полимеризации. Октаноат (2-этилгексаноат) олова(II) является одним из самых изученных и применяемых инициаторов полимеризации сложных эфиров, однако он требует длительного времени реакции, поэтому синтез новых иницирующих систем на основе соединений олова является актуальной задачей.



Работа направлена на разработку новых эффективных иницирующих систем полимеризации на основе комплексных соединений олова(II) и (IV) с последующим их сравнением с коммерчески доступными системами.

Для этого был синтезирован ряд хлорокомплексов олова(II) и (IV) с 1,4-диоксаном и тетрагидрофураном следующего состава: $\text{SnCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, $(\text{SnCl}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_3$, $\text{SnCl}_4 \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_2$. Состав полученных комплексных соединений подтвержден данными элементного анализа.

Полимеризацию триметиленкарбоната проводили в массе мономера при 110°C в токе инертного газа, $C_{\text{инициатор}} = 0.1$ мол% при отсутствии гидроксилсодержащего фрагмента в структуре инициатора, добавляли додеканол-1 в качестве со-инициатора в двукратном количестве по отношению к инициатору.

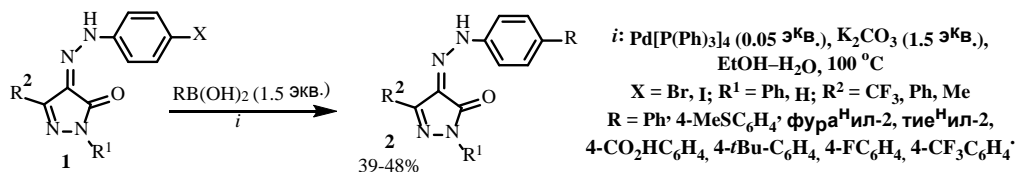
Способности комплексов иницировать полимеризацию оценены построением кинетических кривых полимеризации с расчетом констант скорости реакции. Конверсию мономера и степень полимеризации на разных этапах синтеза определяли с помощью ^1H ЯМР-спектроскопии. Установлено, что полученные комплексы обладают большей активностью в сравнении с коммерчески доступными дигидратом дихлорида олова(II) и октаноатом олова(II). Обнаружено, что синтезированный аква-гидрокси-комплекс хлорида олова(IV) с 1,4-диоксаном обладает наибольшей активностью среди всех исследуемых комплексов.

4-АРИЛГИДРАЗИНИЛИДЕНПИРАЗОЛ-3-ОНЫ В РЕАКЦИЯХ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ СУЗУКИ

Осминин А.Э.^(1,2), Елькина Н.А.⁽¹⁾, Щегольков Е.В.⁽¹⁾,
Бургарт Я.В.⁽¹⁾, Салютин В.И.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Институт органического синтеза УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22
⁽²⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Современным методом модификации органических соединений являются реакции Pd-катализируемого кросс-сочетания. Нами показано, что реакции кросс-сочетания по Сузуки могут использоваться для модификации 4-арилгидразинилиден-3-онов. Так, 4-бром- и 4-йодфенилгидразинилиденпиразолы **1** в реакциях кросс-сочетания с (гет)арилбороновыми кислотами под действием тетраакс(трифенилфосфин)палладия в присутствии K₂CO₃ образуют соответствующие 4-[(гет)арилфенилгидразинилиден]пиразол-3-оны **2**.



Как известно, 4-арилгидразинилиденпиразолы обладают красящими свойствами, благодаря чему они находят различное применение, в том числе они могут быть использованы для визуализации биообъектов [1]. Удлинение цепи сопряжения в пиразолонах за счет введения еще одного (гет)ароматического цикла приводит к повышению их коэффициентов экстинкции, что подтверждено нами экспериментально для новых пиразол-3-онов **2** (R² = CF₃, R¹ = Ph, R = Ph, фуранил-2, тиенил-2) в сравнении с пиразолоном **1** (R² = CF₃, R¹ = Ph, X = H) в растворах хлороформа с помощью спектроскопии в УФ и видимой области. При этом наибольший коэффициент экстинкции был зафиксирован для тиенилзамещенного пиразолона **2** (ε = 29400 л × моль⁻¹ × см⁻¹). Введение дополнительного π-донорного заместителя в фенилгидразонный остаток приводит к батохромному сдвигу длинноволновой полосы поглощения (π–π* переход) на 33–67 нм в спектрах поглощения пиразолонов **2** (440, 470, 465 нм соответственно) по сравнению с **1** (407 нм).

1. Powerful Potential of Polyfluoroalkyl-Containing 4-Arylhidrazinylidene-pyrazol-3-ones for Pharmaceuticals // *Molecules*. 2023. V. 28, № 1. P. 59.

Работа выполнена в рамках государственного задания АААА-А19-119012490007-8.

СИНТЕЗ 1,2,4-ТРИАЗОЛФТАЛАЗИНОВ – ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ АГЕНТОВ

Пазникова Ю.А.⁽¹⁾, Серебrenникова П.О.^(1,3), Утепова И.А.^(1,2,3), Чупахин О.Н.^(1,2)

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

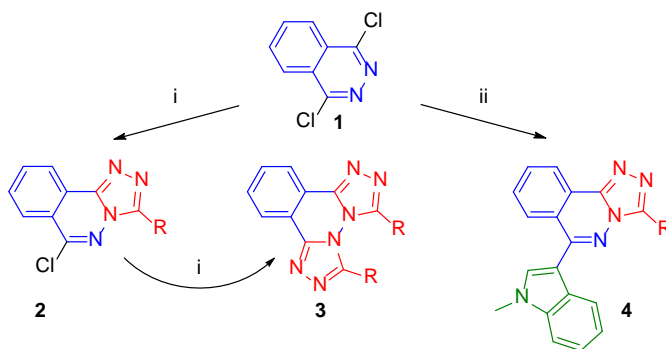
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

⁽³⁾ Южно-Уральский государственный университет

454080, г. Челябинск, пр. Ленина, д. 76

Производные фталазина представляют собой перспективный класс физиологически активных гетероциклических соединений, которые могут служить структурными фрагментами для разработки противоопухолевых, противомикробных, противовирусных и противотуберкулезных лекарственных средств. Введение в структуру фталазина 1,2,4-триазольного фрагмента, за счет их биологических свойств, приводит к увеличению физиологической активности этих соединений.

В ходе исследований были разработаны 2 подхода к синтезу моно- **2** и бис-1,2,4-триазоло[4,3-*a*:3,4-*c*]азинов **3,4**. Первый основан на внутримолекулярной окислительной циклизации в присутствии PIDA, второй – на TFA-прототируемом гетероарилировании 1,4-дихлорфталазина **1** (см. схему).



(i) 1. $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/24 \text{ ч}$; 2. $\text{RCHO}/\text{EtOH}/2 \text{ ч}$; 3. $\text{PIDA}/\text{DCM}/1 \text{ ч}$;

(ii) 1. 1-метил-1Н-и¹⁸Дол/TFA/1ч; 2. $\text{RC=N-NH}_2/\text{EtOH}/24 \text{ ч}$; 3. $\text{RCHO}/\text{EtOH}/\text{TK}/2 \text{ ч}$; 3. $\text{PIDA}/\text{DCM}/1 \text{ ч}$

Синтез производных моно- **2** и бис-1,2,4-триазолафталазина **3,4**

В результате проведенных исследований было показано, что предложенные подходы является удобными методами синтеза моно- **2** и бис-1,2,4-триазоло[4,3-*a*:3,4-*c*]азинов **3,4**. Полученные соединения были переданы в Институт цитологии РАН (г. Санкт-Петербург) для исследований противоопухолевой активности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 22-13-00298.

ОСОБЕННОСТИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НИТРОЗАМЕЩЕННЫХ АКРИДОНОВ

Парфенова В.В., Мельниченко В.Э., Кудрявцева Т.Н.

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

Значительный практический интерес представляет синтез производных акридо-на (акридин-9(10H)-она), а также совершенствование уже известных методов синтеза, так как ранее изученные соединения данного ряда обладают различной биологической активностью (антимикробной, противоопухолевой, противовирусной, иммуномодулирующей и т.д.). В частности, аминозамещенные акридоны могут выступать прекурсорами различных биологически активных соединений. Основным способом их получения является восстановление соответствующих нитросоединений.

В качестве восстановителя часто применяется хлорид олова (II), однако в случае акридонов, обладающих крайне низкой растворимостью в воде, можно ожидать сложностей с разделением органических и неорганических продуктов реакции. Поэтому представлялось интересным использовать в качестве восстановителя гидразин гидрат в присутствии катализатора – палладия на угле. Реакцию вели в среде ДМФА с 10-кратным мольным избытком гидразин гидрата. Состав продуктов реакции анализировали методом хромато-масс-спектрометрии.

Установлено, что в таких условиях 4-нитроакридон восстанавливается достаточно легко и полностью до амина, кроме того, для успешного протекания реакции достаточно даже 7-кратного мольного избытка гидразин гидрата; 2-нитроакридон в таких условиях не подвергается восстановлению. При восстановлении в указанных условиях смеси 1- и 3-нитроакридонов восстановление останавливается на стадии образования промежуточных продуктов – соответствующих гидразосоединений и производных гидросиламина, что было подтверждено методом хромато-масс-спектрометрии.

Исследование восстановления нитроакридонов с помощью хлорида олова (II) реакцию вели в среде ДМФА и концентрированной соляной кислоты с использованием 3-кратного мольного избытка хлорида олова (II).

Установлено, что при температуре 50–60 °С в течение 1 ч при восстановлении 3-нитроакридо-на и смеси 1- и 3-нитроакридонов в составе продуктов реакции присутствуют промежуточные продукты восстановления, однако при повышении температуры до 100 °С исследованные соединения восстанавливаются полностью практически с количественным выходом.

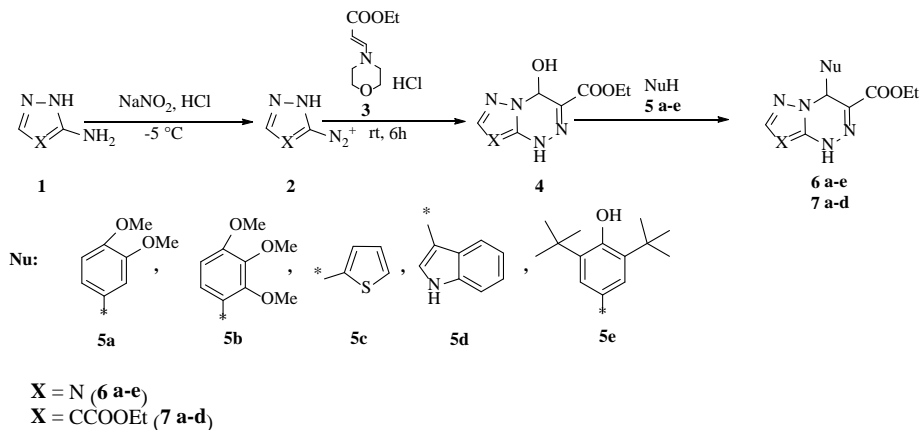
СИНТЕЗ 3-ЭТОКСИКАРБОНИЛ-4-ГИДРОКСИ-1,4-ДИГИДРО-1,2,4-ТРИАЗОЛО[5,1-с][1,2,4]ТРИАЗИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ С ПОСЛЕДУЮЩИМ НУКЛЕОФИЛЬНЫМ ЗАМЕЩЕНИЕМ ГИДРОКСИЛЬНОЙ ГРУППЫ

Пархамович В.Д., Дрокин Р.А., Русинов В.Л.

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

Азоло[1,2,4]триазины успешно зарекомендовали себя как класс соединений, обладающих противовирусной, противомикробной, противоопухолевой и антиоксидантной активностью. Такое разнообразие биологической активности обусловлено наличием большого количества заместителей в азольном и в 1,2,4-триазиновом цикле.

Нами был проведен синтез и функционализация 3-этоксикарбонил-4-гидрокси-1,4-дигидро-1,2,4-триазоло[5,1-с][1,2,4] триазинов. В реакции азосочетания был использован 3-морфолинакрилат, ранее не использовавшийся в данных реакциях, позволяющий сделать синтез более экономичным и простым.



Синтез 3-этоксикарбонил-4-гидрокси-1,4-дигидро-1,2,4-триазоло[5,1-с][1,2,4]триазинов с последующим нуклеофильным замещением гидроксигруппы

В ходе работы выполнено замещение гидроксильной группы на нуклеофильные фрагменты, такие как 1,2-диметоксибензол, 1,2,3-триметоксибензол, тиофен, индол, а для триазоло[5,1-с][1,2,4]триазина также на 2,6-ди-*tert*-бутилфенол. В дальнейшем планируется исследование значимости полученных соединений для медицинской химии, а также замещение на другие активные группы с целью расширения активности и открытия новых векторов действия.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Государственный контракт № FEUZ-2023-0021 (H687/42Б.325/23).

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
С КОЛЛАГЕНОМ ТРЕСКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСНЫХ
ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ β -ПИРОХЛОРА**

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

Нижегородский государственный университет,
603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23

Создание материалов нового поколения с требуемыми эксплуатационными характеристиками и высокой надежностью неразрывно связано с использованием новых подходов. Активно разрабатываемой стратегией в данном направлении является разработка композиций на основе синтетических полимеров и полимеров природного происхождения. Одним из важнейших потребителей таких материалов является регенеративная медицина.

Целью данного исследования является выявление причин изменения параметров M_w при ферментативном гидролизе графт-сополимеров метилметакрилата с коллагеном трески, а также сравнение их с таковыми коллагена трески с целью выявления условий получения на их основе скаффолдов.

Фотокаталитическую сополимеризацию проводили с использованием комплексных оксидов $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$, $CsTeMoO_6$ и $RbNbTeO_6$ с β -пирохлоровой структурой. Показано, что $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$ и $CsTeMoO_6$ способны фотокатализировать с образованием графт-полимеров ПММА–коллагена из смеси коллагена и ММА при облучении видимым светом ($\lambda = 400\text{--}700$ нм) при 20–25 °С. Это было подтверждено ГПХ и элементным анализом. Применение комплексного оксида $RbNbTeO_6$ не позволило получить заметного количества привитого ММА на коллаген в условиях реакции.

Был проведен ферментативный гидролиз полученных графт-сополимеров. Показано, что графт сополимеры ПММА–коллаген быстро подвергаются гидролизу до пептидов с M_w около 20 кДа и преимущественно с M_w около 10 кДа. В отличие от коллагена, который разлагается преимущественно на пептиды с M_w около 10 кДа, содержание полимера с M_w более 20 кДа составляет около 70% через 1 ч в случае графт сополимера. Мониторинг процесса ферментативного гидролиза в течение 3 суток свидетельствует о постепенном снижении содержания полимера с M_w более 20 кДа до почти нулевых значений и снижении M_w до 20 и 10 кДа. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что синтетические фрагменты, привитые к макромолекуле коллагена, не препятствуют гидролизу макромолекул пептида, а изменяют скорость деградации полимера.

СОРБЦИЯ ИОНОВ МЕДИ (II) НА ШЕРСТЯНОМ ВОЛОКНЕ*Переpletчиков К.О., Клоков И.Д.*Российский государственный университет
117997, г. Москва, ул. Садовническая, д. 33, стр. 1

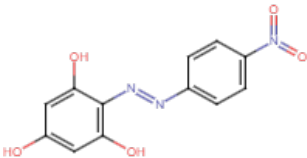
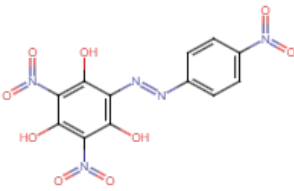
Процесс адсорбции является одним из малозатратных среди методов очистки сточных вод, высокоэффективным и выгодным методом удаления тяжелых металлов.

Целью работы является увеличение эффективности сорбции за счет крашения шерсти красителем с сорбционными свойствами.

Навеску красителя массой 5% от массы волокна растворяют в дистиллированной воде. Красильную ванну нагревают до 40°C. К красителю добавляют 1 мл 25% раствора аммиака. Перемешивают. В красильную ванну кладут шерстяное волокно. Доводят до кипения в течении 30 минут и выдерживают в течении 20 минут. Затем охлаждают до 60°C в течении 10 минут. После шерсть промывают в горячей воде, затем в холодной воде. Наносят закрепляющий агент. Модуль ванны 50.

Нами были выбраны 2 красителя (см. таблицу) для последующего крашения шерстяного волокна и сорбции ионов меди (II).

Название и структурные формулы красителей

Краситель № 1	Краситель № 2
2-[(E)-(4-nitrosophenyl)diazenyl]benzene-1,3,5-triol	2,4-dinitro-6-[(E)-(4-nitrophenyl)diazenyl]benzene-1,3,5-triol
	

Окрашенное волокно массой 3 гр. плотно набивали в бюретку. Через бюретку пропускали 15 мл раствора Cu^{2+} концентрацией 100 ppm, отбирали аликвоту.

Аликвоты исследовали рентгенофлуоресцентным методом для измерения концентрации ионов меди. Для волокна, окрашенного красителем №1, сорбция составила 45.4 ppm, для волокна, окрашенного красителем №2, сорбция составила 39.7 ppm. Таким образом, можно сделать вывод, что введение в молекулу дополнительных нитрогрупп уменьшило сорбционную способность красителя.

МЕТОДЫ МОДИФИКАЦИИ 4-АМИНО-3-ТРИФТОРМЕТИЛПИРАЗОЛОВ

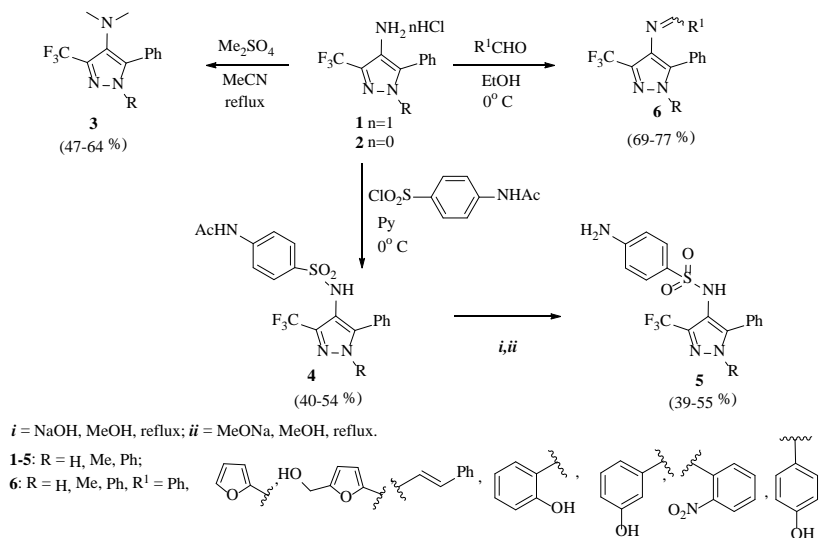
Перминова А.Н.^(1,2), Малкова Н.А.⁽²⁾, Щегольков Е.В.⁽²⁾,
Бургарт Я.В.⁽²⁾, Салоутин В.И.⁽²⁾

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

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

В докладе рассматриваются методы модификации 4-амино-3-трифторметилпиразолов **2** и их гидрохлоридов **1** [1]. Установлено, что как 4-аминопиразолы **2**, так и их гидрохлориды **1** легко вступают в реакции с различными альдегидами с образованием азометиновых производных пиразолов **6**. Реакция 4-аминопиразолов **2** с диметилсульфатом приводит к образованию диметиламинозамещенных пиразолов **3**.

Сульфаниламидные производные аминопипразолов **4** получены реакцией 4-ацетамидобензолсульфонилхлорида с гетероциклами **2** в пиридине при 0 °С. Деацилирование гетероциклов **4** происходит в кипящем метаноле в присутствии щелочи или метилата натрия с образованием аминов **5**.



В ряду синтезированных азометиновых производных пиразолов **6** найдены анальгетически активные соединения с низкой острой токсичностью.

1. Burgart Y.V., [et. al] // Eur. J. Med. Chem. 2020. V. 208. 112768.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 21-13-00390.

НОВЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ 2-АРИЛ-1,2,3-ТРИАЗОЛКАРБОКСАМИДОВ

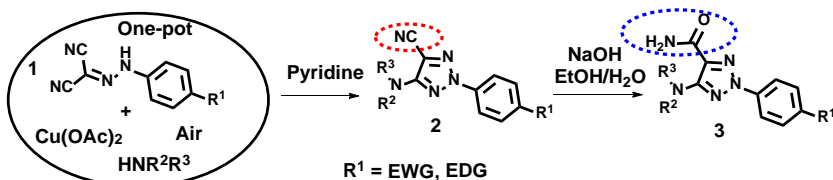
Самойленко Э.А., Сафронов Н.Е., Бельская Н.П.

Уральский федеральный университет

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

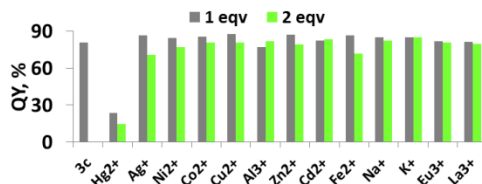
Новые гетероциклические сенсоры с преимуществами высокой селективности, предела обнаружения, простоты эксплуатации могут быть применены в областях химического, экологического и биологического обнаружения.

2-Арил-1,2,3-триазолы, содержащие карбоксамидную группу, были синтезированы по методике, представленной на схеме, и охарактеризованы с помощью комплекса спектральных данных.



Синтез карбоксамидов 2-арил-1,2,3-триазолов **3**

Изучение фотофизических свойств триазолкарбоксамидов **3** смеси ДМСО-вода (v/v, 2:98) в присутствии различных ионов металлов показало их способность избирательно обнаруживать Hg^{2+} (см. рисунок).



Зависимость квантового выхода флуоресценции от количества различных ионов металлов для соединения **3c**

Высокая селективность, предел обнаружения и константа связывания позволяют сделать вывод, что данные соединения могут применяться для определения содержания ртути в питьевой воде.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства "Приоритет-2030".

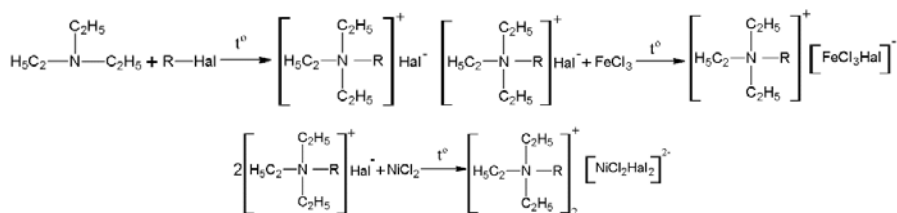
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ СОЛЕЙ АММОНИЯ С МЕТАЛЛ-СОДЕРЖАЩИМИ АНИОНАМИ

Самойлова Н.О.

Тверской государственной университет
170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33

Ионные жидкости находят применение как термически устойчивые растворители, экстрагенты и со-растворители. Недавно японские ученые сообщили о новых свойствах ионных жидкостей, полученных ими на основе 1-бутил-3-метилимидазолий хлорида, 1-бутиронитрил-3-метилимидазолий хлорида и хлорида железа (III) [1]. Авторы этой работы упоминали об аномально сильной магнитной восприимчивости полученных солей к небольшому постоянному магниту, таким образом, имея сходство с классическими магнитными жидкостями с частицами магнетита.

Нами были синтезированы четвертичные соли аммония, с различной длиной алкильного заместителя и на их основе получены парамагнитные ионные жидкости с металлсодержащими анионами, содержащими железо и никель. Полученные соединения были охарактеризованы по данным спектроскопии в видимой области для подтверждения наличия комплексных неорганических анионов в структуре. Данными ИК-спектроскопии была подтверждена структура органического катиона. На рисунке изображена схема получения четвертичных солей аммония и ионных жидкостей на их основе. Все полученные соединения являются твердыми легкоплавкими или жидкими при комнатной температуре окрашенными веществами. Для всех соединений определены основные физико-химические константы.



где R: CH₃; C₄H₉; CH₂C₆H₅; C₈H₁₇ и Hal: Cl; Br; I.

Значения магнитной восприимчивости солей близка к магнитной восприимчивости водных растворов соответствующих хлоридов никеля и железа. Отклик на магнит качественно была такой же, как и в работе [1], однако такая магнитная восприимчивость на несколько порядков меньше, чем у классических магнитных жидкостей.

СИНТЕЗ α -ГИДРОКСИФOSФОНАТОВ В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОЙ АКТИВАЦИИ

Седов А.Н., Давлетиин Р.Р., Давлетишина Н.В., Соловьева А.А.

Казанский федеральный университет

420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

В настоящей работе был осуществлен синтез по реакции Абрамова двух серий α -гидроксифосфонатов в растворителях различной природы в условиях микроволновой активации с участием 3-метокси-4-гидроксибензальдегида (серия I) и 4-бромбензальдегида (серия II). В качестве катализаторов использовали триэтиламин и *p*-толуолсульфокислоту (*p*-TolSO₃H). Реакции серии I проводили в течение 10 мин при 120 °С, с 10 мол.% катализатора, для серии II время проведения синтеза составило 5 мин, температура 110 °С с тем же содержанием катализатора (см. рисунок).

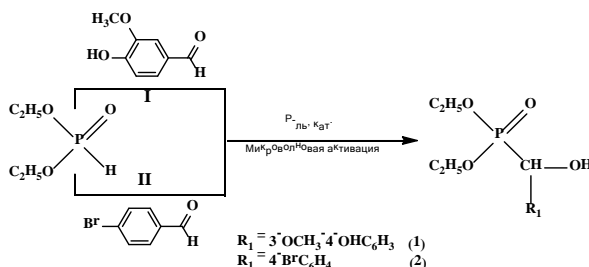


Схема реакции получения α -гидроксифосфонатов

Степень превращения продуктов определяли методом ЯМР ³¹P по возрастной интенсивности сигнала продукта (см. таблицу).

Степень превращения продуктов реакции серии I и II

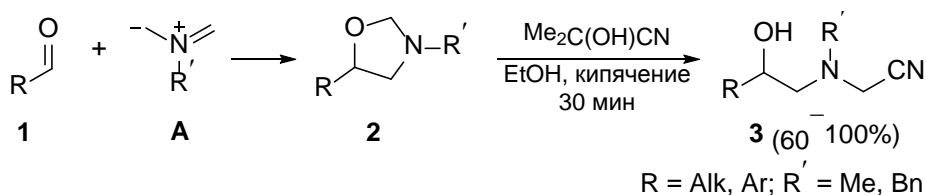
Катализатор \ P-ль	C ₆ H ₆		<i>i</i> -PrOH		CH ₃ CN	
	I	II	I	II	I	II
Et ₃ N	2.0	23.7	4.8	63.6	3.8	19.3
<i>p</i> -TolSO ₃ H	13.8	17.4	18.0	24.5	9.1	18.7

Установлено, что в пропанол-2 для серии α -гидроксифосфонатов на основе 3-метокси-4-гидроксибензальдегида (серия I) наибольшая степень превращения диэтилфосфита наблюдалась в условиях кислотного катализа, в то время как для серии на основе 4-бромбензальдегида (серия II) более благоприятен основной катализ триэтиламином.

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»).

**СИНТЕЗ 2-((2-ГИДРОКСИЭТИЛ)АМИНО)АЦЕТОНИТРИЛОВ
ИЗ ОКСАЗОЛИДИНОВ***Смородина А.А., Бувев Е.М., Мошкин В.С., Сосновских В.Я.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Оксазолидины **2**, легко синтезируемые из ароматических и алифатических альдегидов **1** по реакции [3+2] циклоприсоединения нестабилизированных азометин-илидов **A**, способны вступать в реакцию циклораскрытия цианид-анионом, давая аминонитрилы **3**. Нами был предложен простой и эффективный метод синтеза 2-((2-гидроксиэтил)амино)ацетонитрилов **3**, заключающийся в реакции оксазолидинов **2** и ацетонциангидрина (кипячение в этаноле в течение 30 минут) и приводящий к желаемым продуктам с выходами от 60% до количественных.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-73-10008.

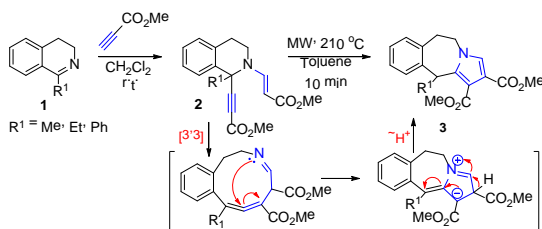
**ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ 1-ЗАМЕЩЕННЫХ
3,4-ДИГИДРОИЗОХИНОЛИНОВ С МЕТИЛПРОПИОЛАТОМ.
ТЕРМИЧЕСКИЕ ТРАНСФОРМАЦИИ
ПОЛУЧЕННЫХ ВИНИЛЭТИНИЛИЗОХИНОЛИНОВ.
СИНТЕЗ ПИРОЛЛО[2,1-*b*][3]БЕНЗАЗЕПИНОВ**

Соколова И.Л., Обыденник А.Ю., Титов А.А., Листратова А.В., Варламов А.В.

Российский университет дружбы народов
117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6

Электронодефицитные алкины обладают большим синтетическим потенциалом и широко используются в качестве синтонов для построения конденсированных гетероциклических соединений [1–3]. Среди данных превращений наиболее эффективными являются тандемные и многокомпонентные реакции. Ранее было продемонстрировано использование метилпропиолата в синтезе оксоланов [4] из соответствующих альдегидов и кетонов. Мы, в свою очередь, изучили псевдотрехкомпонентные реакции метилпропиолата с 1- R^1 -3,4-дигидроизохинолинами в CH_2Cl_2 , целевыми продуктами которых, как мы и предполагали, оказались соединения **2** – продукты сопряженного присоединения молекул алкина.

2-Винил-1-этинилзамещенные изохинолины **2** могут быть использованы в дальнейшем, например, при синтезе N-содержащих гетероциклов [5]. Осуществленные термические трансформации аддуктов **2** при микроволновом облучении при 210 °C в толуоле приводили к образованию соединений **3**. Таким образом, нами впервые было описано формирование пирроло[2,1-*b*][3]бензазепиновой системы из 2-винил-1-этинилзамещенных 1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов.



1. Ershova A.A., Zinoveva A.D., Borisova T.N., Titov A.A. et al. // *Tetrahedron Lett.* 2019. V. 60. P. 151264.

2. Miftyakhova A.R., Borisova T.N., Titov A.A., Sidakov M.B. et al. // *Chem. Biodiversity.* 2022. V. 19. P. e202100584.

3. Titov A.A., Purgatorio R., Obydennik A.Y., Listratova A.V. et al. // *Molecules.* 2022. V. 27. P. 6276.

4. Tejedor D., García-Tellado F., Marrero-Tellado J.J., de Armas P. // *Chem. Eur. J.* 2003. V. 9. P. 3122–3131.

5. Listratova A.V., Titov A.A., Obydennik A.Y., Varlamov A.V. // *Tetrahedron.* 2022. V. 121. P. 132914.

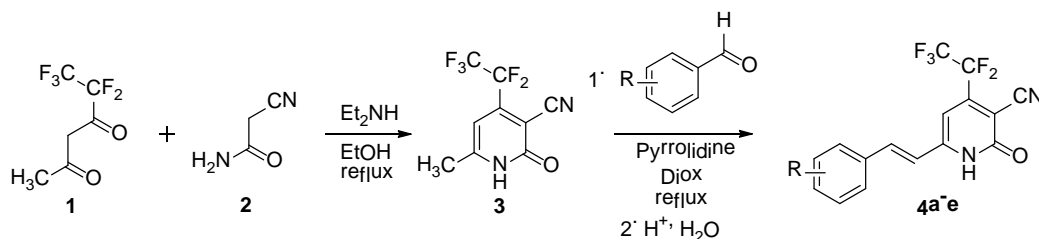
СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА (*E*)-6-СТИРИЛ-2-ОКСО-4-(ПЕРФТОРЭТИЛ)-1,2-ДИГИДРОПИРИДИН-3-КАРБОНИТРИЛОВ

Сорокин С.П., Ершов О.В.

Чувашский государственный университет
428015, г. Чебоксары, пр. Московский, д. 15

Молекулярный каркас 2- и 4-стильбазолов, обладая $n-p^*$ возбужденным состоянием, ответственным за внутримолекулярный перенос заряда, является перспективным объектом исследования для солнечной энергетики, нелинейной и квантовой оптики, органической электроники и многого другого.

В работе синтезированы и изучены фотофизические свойства донорно-акцепторных 2-стильбазолов **4a-e**. Получение целевых структур основано на первоначальном синтезе пиридона **3** из кетона **1** и цианоацетамида **2** и последующей конденсации **3** с ароматическими альдегидами (см. рисунок).



Синтез (*E*)-6-стирил-2-оксо-4-(перфторэтил)-1,2-дигидропиридин-3-карбонитрилов **4a-e**

Синтезированные стильбазолы имеют максимумы поглощения и флуоресценции в видимой области. Среди изомеров **4b**, **4c**, **4d** при близких значениях $\lambda_{\text{погл}}(\text{макс})$ значение $\lambda_{\text{флуо}}(\text{макс})$ возрастает в ряду **4c**<**4b**<**4d** в соответствии с правилами сопряжения заместителя с $+M$ -эффектом (см. таблицу).

Фотофизические свойства соединений **4a-e** в ДМСО (10^{-5} М)

Соединение	R	$\lambda_{\text{погл}}$ (макс), нм	$\epsilon_{\text{макс}}$, л×моль ⁻¹ ×см ⁻¹	$\lambda_{\text{флуо}}$ (макс), нм	Φ_F , %
4a	H	420	12500	471	8,5
4b	2-MeO	423	15900	505	4,4
4c	3-MeO	420	18100	473	7,9
4d	4-MeO	423	17200	518	4,4
4e	4-N(Me) ₂	509	31800	645	1,3

Соединение **4e**, замещенное сильной хромофорной диметиламиновой группой, обладает выраженным сольвато(флуоро)хромизмом с максимумами поглощения от 403 нм до 514 нм и максимумами испускания от 475 нм до 645 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 22-13-00157.

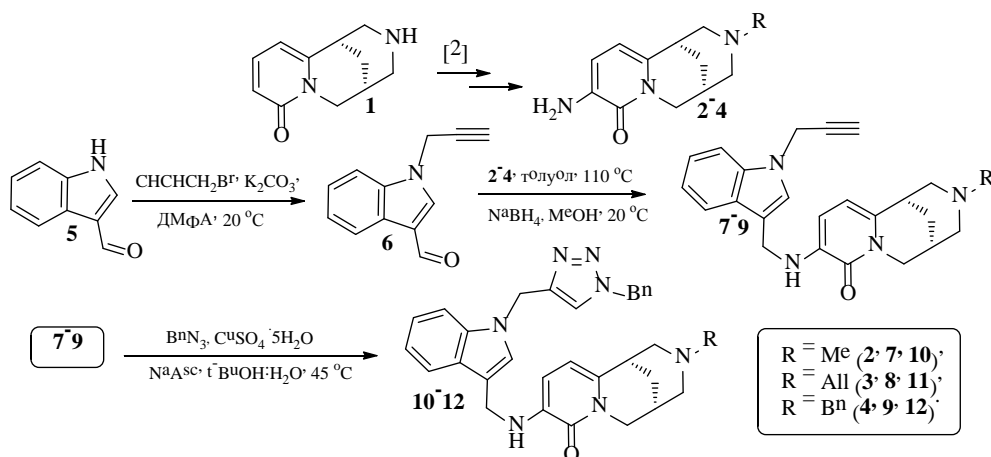
НОВЫЕ КОНЬЮГАТЫ АЛКАЛОИДА (–)-ЦИТИЗИНА С ПРОТИВООПУХОЛЕВЫМИ СВОЙСТВАМИ

Сорокина В.А., Цыпышева И.П.

Уфимский институт химии УФИЦ РАН

450054, г. Уфа, пр. Октября, д. 71

Природные соединения традиционно используются в лечении разнообразных заболеваний, а отдельные их классы, в том числе, алкалоиды, в настоящее время стали избранными платформами для создания новых биологически активных веществ [1]. С целью синтеза новых производных хинолизинового алкалоида (–)-цитизина **1** с потенциальной противоопухолевой активностью предпринята его конъюгация с индольным и триазольным фармакофорными фрагментами согласно синтетическому маршруту, представленному на рисунке.



Химические трансформации (–)-цитизина **1**

Синтез 9-аминопроизводных **2–4** описан нами ранее [2]; вовлечение **2–4** в конденсацию с *N*-пропилилиндол-3-карбальдегидом **6** дало производные **7–9** с выходами от 58 до 77%. Катализируемое Cu(I) 1,3-диполярное циклоприсоединение бензилазида к **7–9** привело к целевым конъюгатам **10–12**; выходы **10–12** составили 72, 44 и 75% соответственно.

1. Amirikia V., Heinrich M. Alkaloids as drug leads – a predictive structural and biodiversity-based analysis // *Phytochem. Lett.* 2014. V. 10. P. xlvii–liii.

2. Tsypysheva I.P., Petrova P.R. et al. Synthesis and Cytotoxic Activity of Conjugates of (–)-Cytisine and Thermopsin Amine Derivatives with 1,3-Dimethyl-5-Formyluracil // *Chem. Nat. Compd.* 2018. V. 54. P. 936–946.

Работа выполнена в рамках Государственного задания УФИХ УФИЦ РАН «Синтез биологически активных веществ на основе природных соединений. Создание экологически чистых материалов и технологий» № 122031400260-7.

**СТРУКТУРА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ,
ПОЛУЧЕННЫХ ТОРРЕФИКАЦИЕЙ ДРЕВЕСИНЫ
В ПРИСУТСТВИИ ЭТОКСИСИЛАНОВ**

Степачёва А.А., Луговой Ю.В., Кулебакина Е.Б., Терешина Е.Д., Бойко Н.О.

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

Углеродные материалы, такие как графит, графен, активированный уголь, углеродные нанотрубки, нанопленки, нановолокна и т.д., широко используются в катализе. Такие материалы считаются перспективными каталитическими носителями из-за их высокой удельной поверхности, стойкости к кислотным или щелочным средам, амфотерного характера, стабильности при высоких температурах, уникального распределения пор по размерам, способности к модификации и дешевизны. Углеродные носители могут быть получены из угля, органических предшественников, биомассы, биомассовых и полимерных отходов с помощью различных технологий, которые в основном основаны на методах термохимического разложения.

Торрефикация – термический процесс преобразования биомассы в биоуголь, который происходит при температурах от 200 до 300 °С в инертных условиях в течение 0,5–2 ч. Параметры процесса торрефикации, такие как температура, время выдержки, скорость нагрева, содержание влаги в биомассе, размер частиц, оказывают прямое влияние на конечные свойства торрефицированной биомассы.

В данной работе изучены структура, состав и адсорбционные характеристики материалов, полученных путем торрефикации древесных отходов в присутствии этоксисиланов. В качестве сырья использовались березовые опилки. Торрефикация проводилась в реакторе трубчатого типа в атмосфере азота при температуре 200–350 °С в течение 1–5 часов. Перед торрефикацией образцы березовых опилок пропитывались спиртовыми растворами тетраэтоксисилана и 3-аминопропилтриэтоксисилана. Пропитка этоксисиланами проводилась с целью формирования углеродных материалов, содержащих оксид кремния для формирования более жесткой пористой структуры. Полученные образцы исследовались методами низкотемпературной адсорбции азота, хемосорбции аммиака, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгенофлуоресцентного анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 22-79-10096).

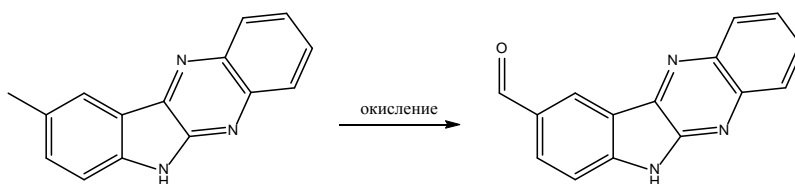
ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ 6*H*-ИНДОЛО[2,3-*b*]ХИНОКСАЛИН-9-КАРБАЛЬДЕГИДА

Суржикова К.Д., Мельниченко В.Э., Кометиани И.Б.

Курский государственный университет

305000 г. Курск, ул. Радищева, д. 33

В продолжение наших исследований по поиску новых биологически активных соединений в ряду производных 6*H*-индоло[2,3-*b*]хиноксалина, нами был осуществлен синтез 6*H*-индоло[2,3-*b*]хиноксалин-9-карбальдегида из исходного 9-метил-6*H*-индоло[2,3-*b*]хиноксалина (см. схему).



Окисление проводили в различных условиях, представленных в таблице.

Условия реакции окисления

№ п/п	Условия реакции	Содержание целевого продукта, %
1	DMCO, NBS, 120 °С	12,37
4	CrO ₃ (2 экв.), пиридин, 70 – 75 °С	3,22
2	CrO ₃ (1 экв.), CH ₃ COOH/H ₂ O (1:1), 70 – 75 °С	-
3	CrO ₃ (5 экв.), CH ₃ COOH/H ₂ O (1:1), 70 – 75 °С	47,54

Как видно из данных, представленных в таблице, наибольший выход целевого продукта реакции наблюдается при использовании пятикратного избытка хромового ангидрида в смеси уксусной кислоты и воды.

Полученные результаты были подтверждены методами ИК-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии.

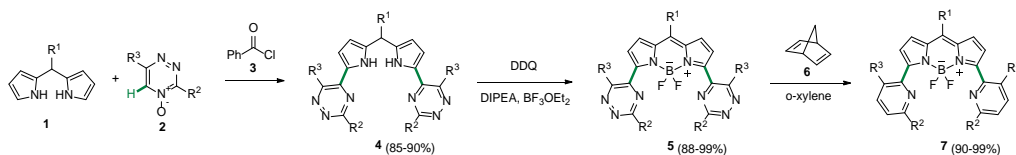
СИНТЕЗ АЗИНИЛЗАМЕЩЕННЫХ BODIPY ФЛУОРОФОРОВ

Тагильцева А.С.⁽¹⁾, Мусихина А.А.^(1,2), Тресцова М.А.⁽¹⁾,
Утепова И.А.^(1,2,3), Чупахин О.Н.^(1,3)

- ⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
⁽²⁾ Южно-Уральский государственный университет
454080, г. Челябинск, пр. Ленина, д. 76
⁽³⁾ Институт органического синтеза УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

4,4-Дифторо-4-бор-3а,4а-диаза-*s*-индаценовые (BODIPY) красители являются известными органическими флуорофорами. Повышенное внимание к ним обусловлено химической, фотохимической и термической стабильностью их бордипириинового фрагмента, а также способностью хромофорного ядра вступать во множество химических реакций. Благодаря этому производные BODIPY нашли свое применение в качестве фотосенсибилизаторов, биологических *in vivo* сенсоров, противоопухолевых препаратов.

Было установлено, что введение триазинового фрагмента в структуру BODIPY приводит к увеличению квантового выхода флуоресценции и батохромному сдвигу полос поглощения и излучения. Так, производные дипирилметана **1** региоселективно вступают в реакцию функционализации С-Н связи в 1,2,4-триазин-*N*-оксидах **2** в присутствии бензоилхлорида **3** с образованием исключительно дизамещенного дипирилметана **4** (см. рисунок). Последующая окислительная циклизация полученного азинилпроизводного **4** в присутствии 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинона (DDQ) приводит к соединениям BODIPY **5**. Дальнейшее взаимодействие **5** с норборнадиеном **6** по реакции Дильса–Альдера дает производные пиридина **7** с практически количественным выходом.



Синтез азинилпроизводных BODIPY **6** и **7**

Строение азинилпроизводных BODIPY **6** и **7** было подтверждено данными ЯМР ¹H, ¹³C и ИК спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного анализа.

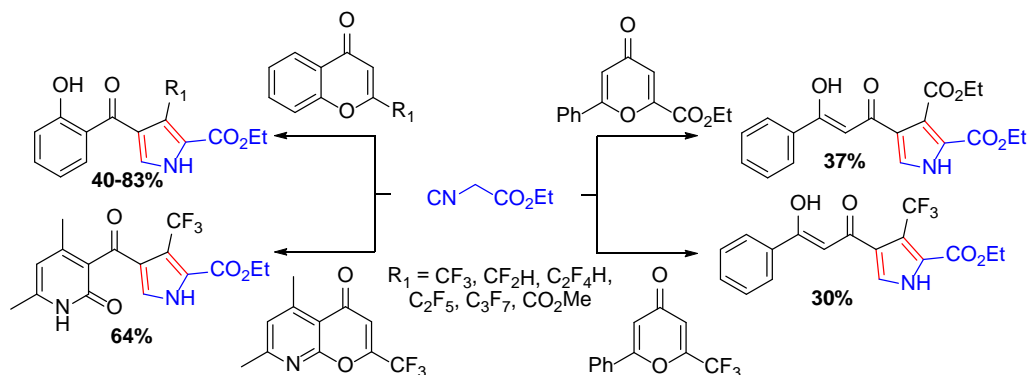
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 22-13-00298.

**РЕАКЦИЯ [3+2] ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ МЕТИЛЕНАКТИВНЫХ
ИЗОНИТРИЛОВ И 2-ПОЛИФТОРАЛКИЛХРОМОНОВ
В СИНТЕЗЕ ФТОРАЛКИЛСОДЕРЖАЩИХ ПИРРОЛОВ**

Твердохлебов Н.А., Завьялова Л.С., Авхадиева А.И., Кочнев И.А., Барков А.Ю.

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

Функционализированные пирролы представляют собой важный структурный элемент многих природных соединений и биологически активных молекул. Известно, что производные пиррола проявляют разнообразную биологическую активность, такую как антибактериальную, анальгетическую, противовирусную и инсектицидную. Они также находят широкое применение в качестве интермедиатов в синтезе природных соединений и материаловедении. В последние годы уделяется большое внимание разработке методов синтеза различных пирролсодержащих каркасов. Стоит также отметить, что введение в ароматическое ядро пиррола трифторметильной группы оказывает существенное влияние на важные физиологические свойства, такие как биодоступность, метаболическую стабильность и липофильность.



В данной работе нами предложен атом-экономный подход к синтезу фторалкилсодержащих пирролов на основе катализируемой иодидом меди реакции [3+2] циклоприсоединения этилизоцианоацетата с 2-фторалкилхромонами или их аналогами. Выходы целевых продуктов составили 30–83%.

СИНТЕЗ НЕСИММЕТРИЧНЫХ 1,1'-ДИЗАМЕЩЕННЫХ АЗИНИЛФЕРРОЦЕНОВ

Терехова А.К.⁽¹⁾, Зырянова Е.Ю.⁽¹⁾, Мусихина А.А.^(1,2),
Утепова И.А.^(1,2,3), Чупахин О.Н.^(1,3)

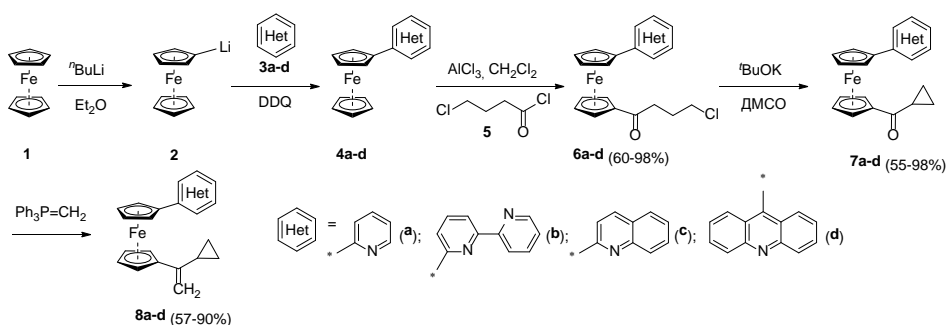
⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Южно-Уральский государственный университет
454080, г. Челябинск, проспект Ленина 76

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

Сочетание в структуре ферроцена одновременно олефинового фрагмента и электронодефицитного азотсодержащего гетероцикла открывает возможность для получения практически полезных материалов как для материаловедения, так и для медицинской химии. Обусловлено это способностью таких молекул к образованию высоко сопряженной двумерной системы p -электронов.

Было обнаружено, что азинилферроцены **4a-d**, полученные в результате прямой функционализации С-Н связи гетероаренов **3a-d** литийферроценом как нуклеофильным реагентом (S_N^H реакции), региоселективно вступают в реакцию ацилирования по Фриделю-Крафтсу 1,4-дихлор-2-бутаном **5** в присутствии хлорида алюминия в качестве кислоты Льюиса до продуктов **6a-d** (см. рисунок). Последующее взаимодействие ферроценов **6a-d** с t -BuOK в ДМСО приводит к продуктам циклопропанирования **7a-d**, которые вступают в реакцию Виттига до целевых винилферроценов **8a-d**.



Синтез производных винилферроценов **8a-d**

Полученные производные представляют интерес в качестве противоопухолевых агентов в отношении клеток рака молочных желез MCF-7.

Строение 1,1'-дизамещенных гетарилферроценов **7a-d**, **8a-d** было подтверждено данными ЯМР 1H , ^{13}C и ИК спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 22-13-00298.

**ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ
N-(2-КАРБОКСИЭТИЛ)ХИТОЗАНА НА РОСТОРЕГУЛИРУЮЩУЮ
АКТИВНОСТЬ В ОТНОШЕНИИ РАСТЕНИЙ**

Тобышева П.Д.^(1,2), Хамидуллина Л.А.^(1,2), Пузырев И.С.⁽¹⁾, Пестов А.В.^(1,2)

⁽¹⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

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

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

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

N-(2-Карбоксиэтил)хитозан – современный потенциальный претендент на роль росторегулятора растений, превосходящий по биологической активности широко используемый в агробιοтехнологии хитозан.

Полимерная цепь хитозана, обогащенная фрагментами β-аланина, становится более гидрофильной и реакционноспособной по сравнению с нефункционализированным аминополимером. Влияние молекулярной массы хитозана на оказываемую им биологическую активность ставит перед исследователями задачу правильного выбора длины полимерной цепи, что справедливо и в отношении производных хитозана. Известно, что высокогидрофильные и низкоацетилированные хитозаны угнетают процессы прорастания семян. Величина гидрофильности хитозана обратно пропорциональна длине полимерной цепи и степени его ацетилирования. Электростатическое взаимодействие хитозана с другими полярными молекулами среды приводит к формированию протяженных полимерных сетей. Такое интенсивное связывание, например, молекул воды, способствует уменьшению осмотического потенциала среды, а значит, снижению диффузии растворителя через мембраны растительных клеток и ограничению поступления воды в семя растений.

Целью данной работы является анализ влияния молекулярной массы N-(2-карбоксиэтил)хитозана на росторегулирующую активность в отношении растений.

N-(2-карбоксиэтил)хитозан синтезировали путем взаимодействия хитозанов разной молекулярной массы от 100 до 500 кДа с акриловой кислотой в присутствии основания. Росторегулирующую активность исследовали на семенах культурных растений, проращиваемых в чашках Петри в растворах исследуемых соединений. В качестве соединений сравнения использовали ацетаты хитозанов тех же молекулярных масс.

Состав и строение синтезированных соединений подтверждены данными элементного анализа, ЯМР ¹H спектроскопии и ИК спектроскопии. Росторегулирующая активность соединений оценена с помощью индексов прорастания семян, а также морфологических параметров проростков.

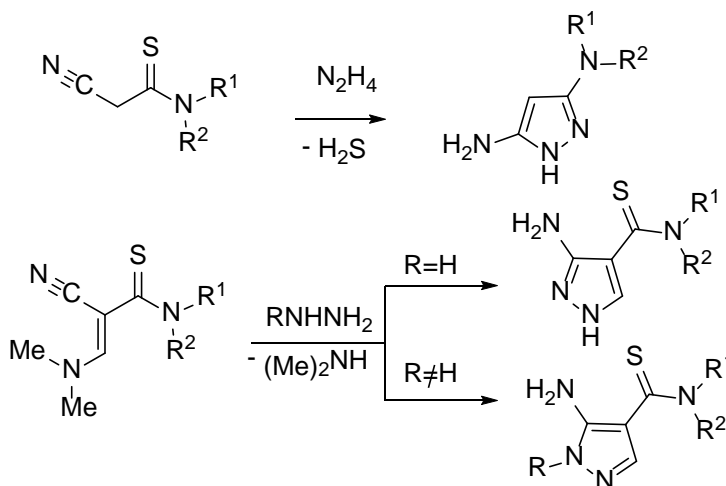
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-26-20068.

**ЦИАНТИОАЦЕТАМИДЫ КАК СИНТЕТИЧЕСКАЯ ОСНОВА
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ АМИНОПИРАЗОЛОВ***Топчий А.И., Филимонов В.О., Илькин В.Г., Березкина Т.В., Бакулев В.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Производные пиразола проявляют широкий спектр биологической активности. Такие препараты как римонабант, целебрекс, аписабан одобрены FDA и применяются в медицинской практике. Пирасульфотол и пираклонил используются в качестве гербицидов в агропромышленности.

Нами предложен синтез 3,5-диаминопиразолов на основе взаимодействия цианотиоацетамидов с гидразином (см. рисунок). Ранее реакции цианотиоацетамидов с гидразинами изучены не были.

Также мы ввели енаминовый фрагмент в структуру 2-цианотиоацетамидов и получили соединения, содержащие помимо циано и тиоамидной енаминовую группу. Их взаимодействие с гидразинами не затрагивает тиокарбамоильную группу и приводит к образованию тиокарбамоилпиразолов (см. рисунок). Осуществлен синтез серии 1-замещенных-4-тиокарбамоилпиразолов.



Реакции цианотиоацетамидов и их производных с гидразинами

Структура продуктов реакции доказана данными ЯМР ¹H, ¹³C, масс-спектрометрией высокого разрешения и РСА.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда No 21-73-00047, <https://rscf.ru/project/21-73-00047/>.

НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ Zn(II), Cd(II), Ni(II) НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ 2-ГИДРОКСИФЕНИЛБЕНЗОКСАЗОЛА

Тушаева И.О.⁽¹⁾, Красникова Т.А.⁽¹⁾, Ветрова Е.В.⁽¹⁾,
Гусаков Е.А.⁽¹⁾, Саяпин Ю.А.⁽²⁾

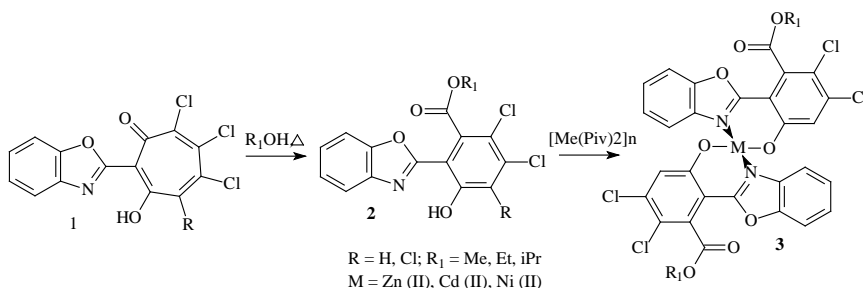
⁽¹⁾ Научно-исследовательский институт физической и органической химии,
Южный федеральный университет

344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, д. 194/2

⁽²⁾ ФИЦ Южный научный центр Российской академии наук
344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, д. 41

Молекулярные системы типа 2-гидроксифенилбензоксазолов привлекают внимание для сборки на их основе различных координационных полимеров, которые наряду с нетривиальными спектрально-люминесцентными свойствами также представляют собой терапевтические агенты с выраженной биологической активностью.

Ранее было показано, что кипячение в спиртах полихлорзамещенных 2-бензоксазол-2-ил-1,3-трополонов **1** сопровождается сужением трополонового цикла и приводит к образованию замещенных 2-гидроксифенилбензоксазолов **2**.



В результате на основе полученных лигандных систем **2** были синтезированы новые металлокомплексные соединения Zn(II), Cd(II) и Ni(II) **3**.

Строение полученных комплексов подтверждено рентгеноструктурным анализом, а также физико-химическими методами ЯМР ¹H, ¹³C, ИК-спектроскопии и элементным анализом.

Синтезированные комплексы Zn(II) и Cd(II) обладают эффективной синей флуоресценцией ($\lambda_{\text{фл}}$ = 445–455 нм, квантовые выходы ϕ = 0.08–0.20) и устойчивостью к фотодеградациии и представляют практический интерес в качестве компонентов OLEDs.

Комплекс Ni(II) (R₁ = Et) обладает умеренной антибактериальной активностью в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий *St. Aureus* и *E.coli*.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-00079, <https://rscf.ru/project/21-73-00079/> в Южном федеральном университете.

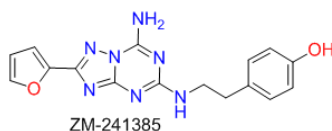
5-АЛКИЛАМИНО-6-ЦИАНО-7-АМИНОАЗОЛО[1,5-а]ПИРИМИДИНЫ – ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ РЕГУЛЯТОРЫ ВОСПАЛИТЕЛЬНОГО ОТВЕТА

Ураков Г.В., Саватеев К.В., Русинов В.Л.

Уральский федеральный университет

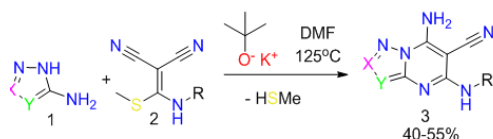
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Как уже известно при активации A_1 , A_{2a} , A_{2b} и A_3 аденозиновых рецепторов запускаются разнообразные физиологические и патологические процессы в организме человека. Так, блокирование рецептора A_1 приводит к снижению воспаления дыхательных путей и ослаблению бронхиальной обструкции. В свою очередь рецептор A_{2a} влияет на воспалительные процессы в тканях и нейродегенеративные заболевания. Исходя из этого, как показывают недавно проведенные исследования, данный A_{2a} рецептор является перспективной мишенью для регуляции воспалительного ответа. Одной из наиболее перспективных молекул селективных ингибиторов A_{2a} аденозинового рецептора является **ZM-241385**:



Можно отметить, что разработка методов синтеза аналогов данного вещества, содержащего в качестве ключевой структуры 1,2,4-триазоло[1,5-а][1,3,5]триазин, весьма перспективна [1].

Нами была предложена схема получения 5-алкиламино-6-циано-7-аминоазоло[1,5-а]пиримидинов **3**, путем классической циклоконденсации с трехуглеродными биелектрофильными синтонами по схеме [3+3]. Нагревание исходных компонентов **1** и **2** в растворителе ДМФА при 125 °С с использованием *трет*-бутилата калия в 1.5 мольном избытке приводит к получению целевых гетероциклов **3** с умеренными выходами.



1. Savateev K.V., Ulomsky E.N., Butorin I.I., Charushin V.N., Rusinov V.L., Chupakhin O.N. Azoloazines as A_{2a} receptor antagonists. Structure–activity relationship // Russian Chemical Reviews. 2018. V. 87, № 7. P. 636–669.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Государственный контракт № FEUZ-2023-0021 (H687/42Б.325/23).

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ СИНТЕЗА БЕНЗОТИАЗОЛОПИРИМИДИНОВ И БЕНЗОТИАЗОЛОПУРИНОВ

Ушакова А.А., Федотов В.В., Уломский Е.Н., Русинов В.Л.

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

Гетероциклы, которые содержат в своем составе атомы азота и серы, широко распространены в натуральных продуктах и биологически активных молекулах. В частности, производные бензотиазолопиримидинов представляют собой актуальный класс соединений в фармацевтической химии. Поэтому существует постоянный исследовательский интерес к разработке методов получения этих соединений и их производных.

В данной работе рассмотрен синтез бензотиазолопиримидинов и бензотиазолпуринов. Синтез состоит из четырех стадий. Первые две включают в себя процессы нитрования и хлордезоксигенирования (схема 1). Соединения получены с хорошими выходами 80% и 92% соответственно.

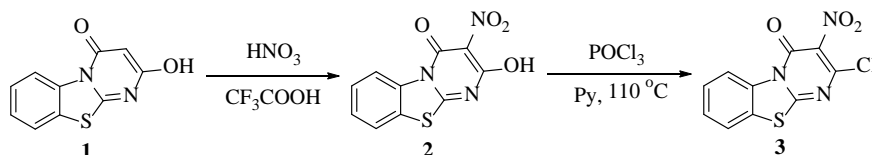


Схема 1. Процессы нитрования и хлордезоксигенирования

Далее полученное хлорпроизводное вступает в реакцию с различными аминами с получением **5**. Затем некоторые из этих соединений были зациклизованы в пурины (схема 2). Выходы по стадиям составили 75–90% и 40–55%.

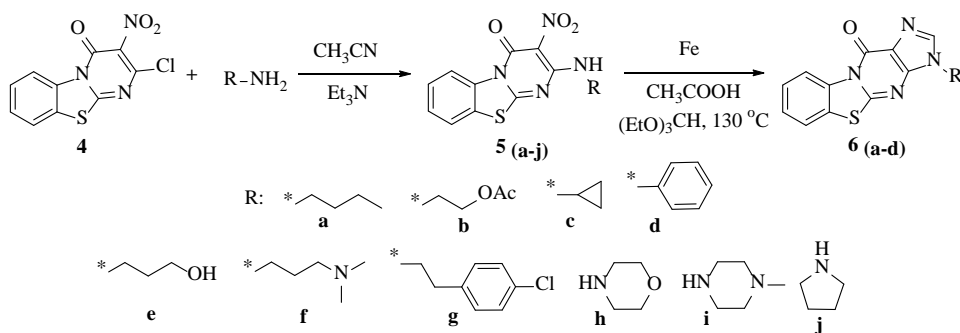


Схема 2. Получение соединений **5(a-j)** и **6(a-d)**

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Государственный контракт № FEUZ-2023-0021 (H687/42Б.325/23).

СИНТЕЗ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫХ ДЕНДРИТНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИАКАЛИКС[4]АРЕНА, СОДЕРЖАЩИХ ФРАГМЕНТЫ ГАЛЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Фатыхова А.М.⁽¹⁾, Вешта Т.А.⁽¹⁾, Бурилов В.А.⁽¹⁾,
Соловьева С.Е.^(1,2), Антипин И.С.^(1,2)

⁽¹⁾ Казанский федеральный университет
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

⁽²⁾ Институт органической и физической химии КазНЦ РАН
420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8

В данном исследовании была разработана стратегия направленного синтеза нового дендрона первого поколения (**4**) с концевыми гидроксипропилтриазольными группами путем постадийной модификации метилового эфира галловой кислоты, и дальнейшее введение соединения (**4**) в (*тиа*)каликсареновые ядра (**5–7**) с использованием конвергентного метода. Таким образом, впервые были получены соединения (**2–4**) с выходами 70–87%, а также дендримеры (**9–11**) с выходами 60–89% (см. рисунок). Структуры всех соединений были подтверждены комплексом физико-химических методов (ЯМР (¹H и ¹³C-¹H}), ИК, масс-спектрометрия высокого разрешения ИЭР).

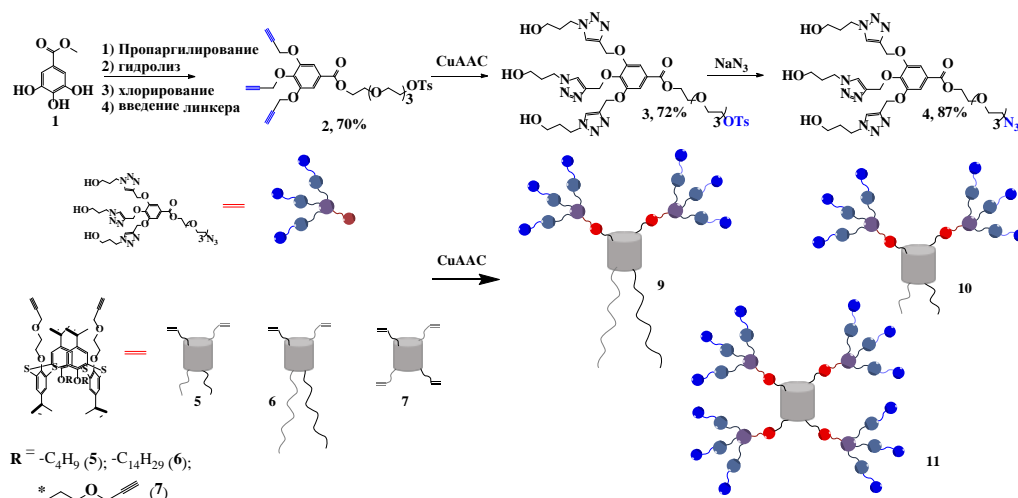


Схема синтеза

Полученные макроциклы благодаря своей регулярной структуре (**9–11**) имеют перспективы в металлокомплексном катализе, выступая своеобразными контейнерами для стабилизации каталитически-активных металлических наночастиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 22-13-00304.

СИНТЕЗ ЭТИЛ 2-(6,7-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСО-4-(ПИРРОЛИДИН-1-ИЛ)-1,3-ДИГИДРО-2H-ПИРРОЛО[3,4-с]ПИРИДИН-2-ИЛ)АЦЕТАТА

Федосеев С.В.

Чувашский государственный университет
428015, г. Чебоксары, Московский пр-т, д. 15

Производные пирроло[3,4-с]пиридина-1,3(2H)-диона характеризуются широким спектром биологической активности. Так, они активны в отношении *Mycobacterium tuberculosis*, *Staphylococcus aureus* и *Candida albicans*, проявляют противоопухолевую и анальгетическую активность и способны снижать уровень глюкозы в крови без изменения концентрации инсулина. Поэтому разработка методов синтеза ранее неизвестных производных пирроло[3,4-с]пиридин-1,3-диона является актуальной задачей современной органической химии.

При взаимодействии 4-хлор-1H-пирроло[3,4-с]пиридин-1,3(2H)-диона **1** с карбонатом калия и этил бромацетатом нами был получен этил 2-(6,7-диметил-1,3-диоксо-4-хлор-1,3-дигидро-2H-пирроло[3,4-с]пиридин-2-ил)ацетат **2** с выходом 79% (схема).

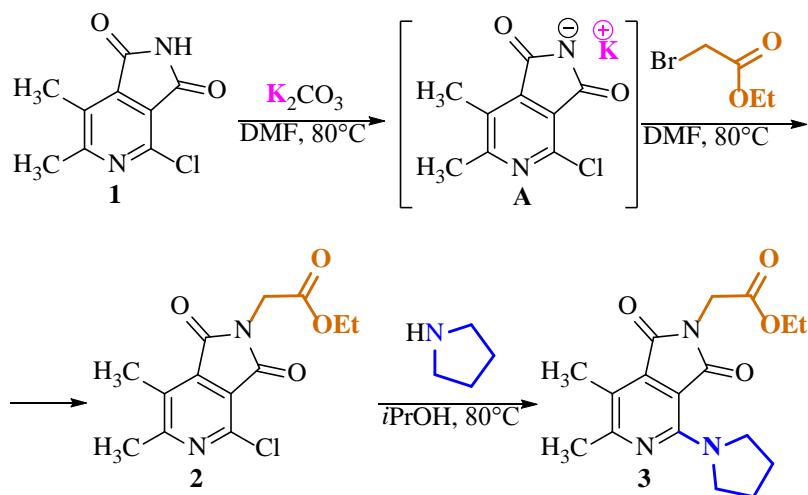


Схема синтеза соединений **2** и **3**

Было обнаружено, что дальнейшее взаимодействие соединения **2** с пирролидином приводит к образованию этил 2-(6,7-диметил-1,3-диоксо-4-(пирролидин-1-ил)-1,3-дигидро-2H-пирроло[3,4-с]пиридин-2-ил)ацетата **3** с выходом 67%.

Структура синтезированных соединений была доказана методами ИК, ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C спектроскопии и масс-спектрометрии.

Исследование проведено в рамках стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам СП-2768.2022.4.

**ПОЛУЧЕНИЕ АДАМАНТИЛ-СОДЕРЖАЩИХ СТРУКТУР
ЗОЛОАЗИНОВОГО РЯДА
С ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ПРОТИВОВИРУСНОЙ АКТИВНОСТЬЮ**

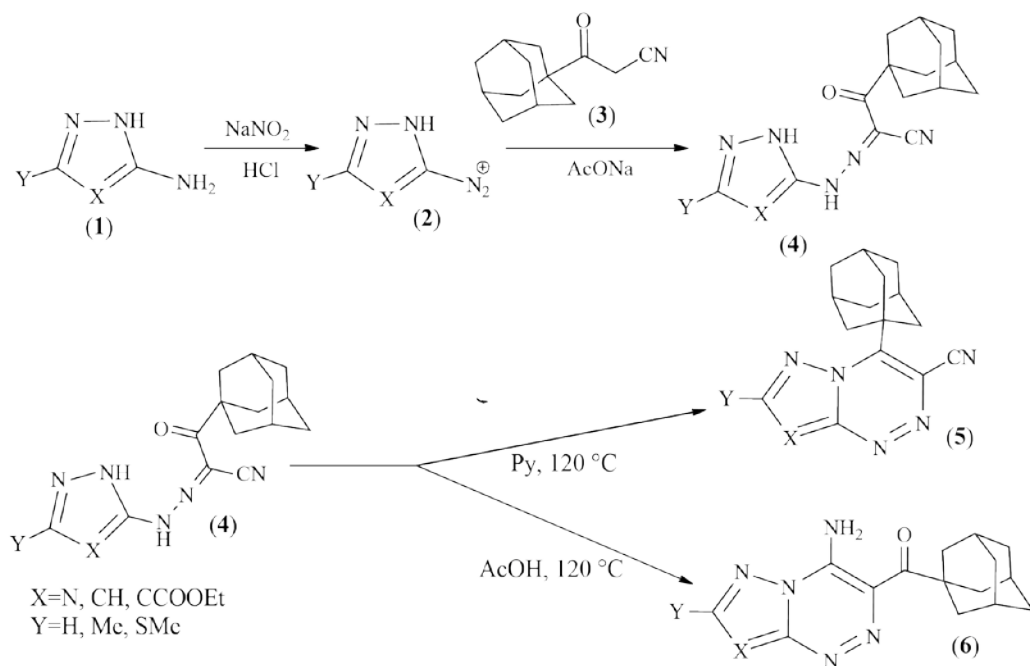
Фесенко Е.А., Дрокин Р.А., Русинов В.Л.

Уральский федеральный университет

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

Проведена модификация известных структур триазолотриазинового и пиразоло-триазинового ряда посредством введения 1-адамантила – фармакофорного фрагмента с противовирусной активностью, способного увеличивать липофильность и, соответственно, проходимость вещества через клеточные мембраны, и повышать сопротивляемость лекарственного вещества биodeградации.

3-амино-1,2,4-триазолы или 3-аминопиразолы (**1**) диазотировали и проводили азосочетание в среде ацетата натрия с 3-оксо-3-(1-адамантил)пропионитрилом (**3**). Полученный гидразон (**4**) циклизовали по двум положениям. Кипячение (**4**) в пиридине приводит к получению 4-(1-адамантил)-3-карбонитрил-азоло[5,1-с]-1,2,4-триазинов (**5**). Кипячение в уксусной кислоте ведет к циклизации (**4**) с образованием 4-амино-3-(1-адамантил)метаноназола[5,1-с][1,2,4]триазинов (**6**).



Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Государственный контракт № FEUZ-2023-0021 (H687/42Б.325/23).

МУЛЬТИКОМПОНЕНТНАЯ ДОМИНО-ЦИКЛИЗАЦИЯ ЭТИЛТРИФТОРПИРУВАТА

С МЕТИЛКЕТОНАМИ И АМИНОСПИРТАМИ

Фефелова О.А.^(1,2), Горяева М.В.⁽²⁾, Бургарт Я.В.⁽²⁾, Салютин В.И.⁽²⁾

(1) Уральский федеральный университет

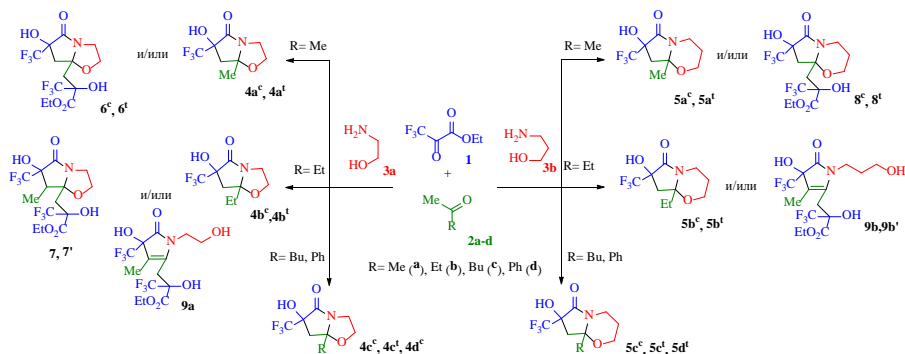
620026, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

(2) Институт органического синтеза УрО РАН

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

Установлено, что трехкомпонентная реакция этилтрифторпирувата **1** с метилкетонами **2a-d** и аминоспиртами **3a,b**, в зависимости от растворителя и соотношения реагентов в мягких условиях позволяет получать разные гетероциклические продукты. Так, при эквимольном соотношении реагентов в 1,4-диоксане в реакциях с алкилметилкетонами **2a-c** образуются пирроло[2,1-*b*][1,3]оксазол-5-оны **4a-c** или пирроло[2,1-*b*][1,3]оксазин-6-оны **5a-c** в виде смеси *цис*- и *транс*-диастереомеров, тогда как аналогичные превращения с ацетофеноном **2d** приводят к формированию одного *цис*- или *транс*-изомера **4d^c**, **5d^t**.

При замене растворителя на тетрагидрофуран, помимо основных продуктов **4**, **5**, формируются пирроло[2,1-*b*][1,3]оксазолы **6**, **7** и пирроло[2,1-*b*][1,3]оксазины **8** или пирролины **9a,b**, функционализированные 2-трифторметил-2-гидроксипропаноатным остатком, которые можно отнести к гетероциклическим альдолям. Использование двухкратного избытка пирувата **1** в этих условиях увеличивает селективность реакций, так как основными продуктами становятся гетероциклические альдоли **6–9**. Реакция двойного избытка пирувата **1** с метилэтилкетонами **2b** и аминоэтанолами **3a** может протекать по двум путям, образуя смесь диастереомеров пирроло[2,1-*b*][1,3]оксазолы **7** и гидроксипропил-*N*-пирролидин **9a**, тогда как с аминопропанолами **3b** образуется только гидроксипропил-*N*-пирролидин **9b** в виде смеси диастереомеров.



Строение гетероциклов **4–9** было подтверждено данными ИК, ЯМР ¹H, ¹⁹F спектроскопии и РСА.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ 21-13-00390.

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ**

Флигинских Д.Е., Плехович С.Д., Бирюкова Т.Ю., Зеленцов С.В.

Национальный исследовательский

Нижегородский государственный университет

603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23

Методом TD - SCF/uB3LYP/6-311G++(d, p) рассчитаны возбужденные состояния нитросоединений, находящихся в синглетном и триплетном состоянии. В качестве примера приведены рассчитанные величины энергии переходов, длины волн поглощения для молекул нитрометана и нитробензола. Установлено, что для синглетного состояния наблюдаются переходы до $S_1, S_2 \dots S_6$ при длинах волн в диапазоне от 167 до 388 нм для нитрометана и от 322 до 421 нм для нитробензола. Обнаружено, что вероятность интеркомбинационной конверсии высока для следующих переходов: с S_1 на T_2 (0,03 эВ), с S_4 на T_3 (0,03 эВ) и с S_6 на T_6 (0,05 эВ) для молекулы нитрометана и с S_1 на T_2 (0,08 эВ) для молекулы нитробензола, что согласуется с данными работы Gorner H., в которой установлена вероятность перехода S_n-T_n в нитросоединениях до 0,3 эВ.

**Рассчитанные данные для нитрометана и нитробензола
в синглетном и триплетном состоянии**

Переход	CH ₃ NO ₂		PhNO ₂	
	ΔE	λ, нм	ΔE	λ, нм
S ₀ →S ₁	3,20	388	2,95	421
S ₀ →S ₂	3,56	348	3,29	377
S ₀ →S ₃	4,00	310	3,37	368
S ₀ →S ₄	4,19	296	3,82	325
S ₀ →S ₅	4,61	269	3,83	324
S ₀ →S ₆	7,42	167	3,85	322
T ₁ →T ₂	0,64	1940	0,51	2411
T ₁ →T ₃	1,63	761	1,61	768
T ₁ →T ₄	3,96	313	1,86	666
T ₁ →T ₅	4,13	300	1,90	652
T ₁ →T ₆	4,78	259	3,37	368
T ₁ →T ₇	5,49	226	3,40	364

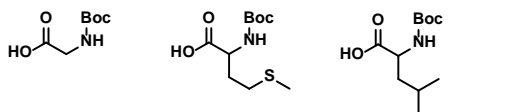
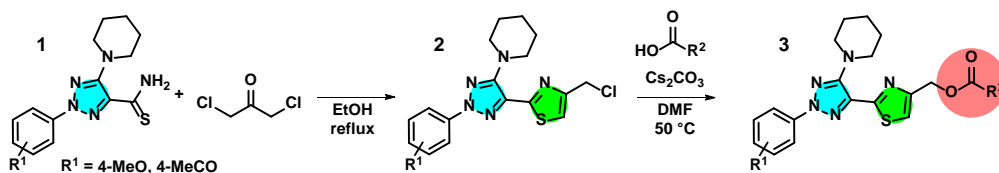
ФЛУОРОФОРЫ НА ОСНОВЕ 1,2,3-ТРИАЗОЛОТИАЗОЛА: УДОБНАЯ ПЛАТФОРМА ДЛЯ ТРАНСПОРТА БИОМОЛЕКУЛ

Фомин Т.О., Красильников В.А., Бельская Н.П.

Уральский федеральный университет

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

Ранее мы показали, что ансамбль 1,2,3-триазола и тиазола представляет собой полезный билдинг-блок с настраиваемыми фотофизическими свойствами. В продолжение этих исследований мы получили 1,2,3-триазолотиазолы **2**, содержащие реакционноспособный функциональный фрагмент $-\text{CH}_2\text{Cl}$, позволяющий проводить дальнейшие химические модификации. С помощью реакции алкилирования производных протеиногенных аминокислот была получена серия новых гибридных молекул **3**, строение которых подтверждено ЯМР (^1H , ^{13}C), масс- и ИК-спектрами.



Синтез 2-(2H-1,2,3-триазол-4-ил)тиазолов

Фотофизические свойства и фотоустойчивость полученных гибридов были изучены в различных органических растворителях, водных средах, буферных растворах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства "Приоритет-2030".

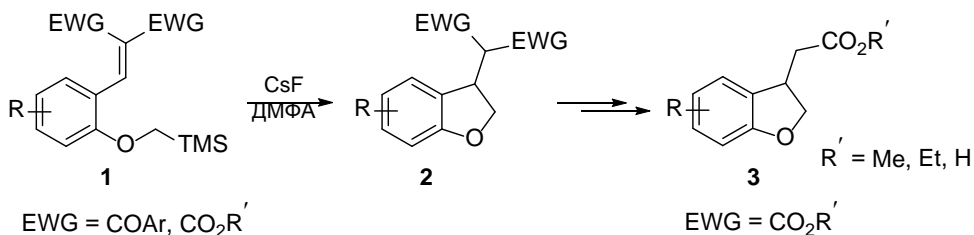
СИНТЕЗ 3-ЗАМЕЩЕННЫХ 2,3-ДИГИДРОБЕНЗОФУРАНОВ

Хардина П.А., Буев Е.М., Мошкин В.С., Сосновских В.Я.

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

Применение бесследных активирующих и направляющих групп является одним из наиболее удобных способов сократить количество стадий в органическом синтезе. В данной работе мы продемонстрировали применение триметилсилильной группы в качестве такой активирующей группы для внутримолекулярного гидроалкоксиметилирования алкенов, альдегидов и иминов.

Так, нагревание раствора *орто*-(триметилсилил)метоксибензилиден малонатов **1** в присутствии фторида цезия в диметилформамиде при 140 °С приводит к *in situ* генерации феноксиметанидов и внутримолекулярной циклизации в 3-замещенные 2,3-дигидробензофураны **2**. Последние также могут быть переведены в производные 2-(2,3-дигидробензофуран-3-ил)уксусной кислоты **3**.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-73-10008.

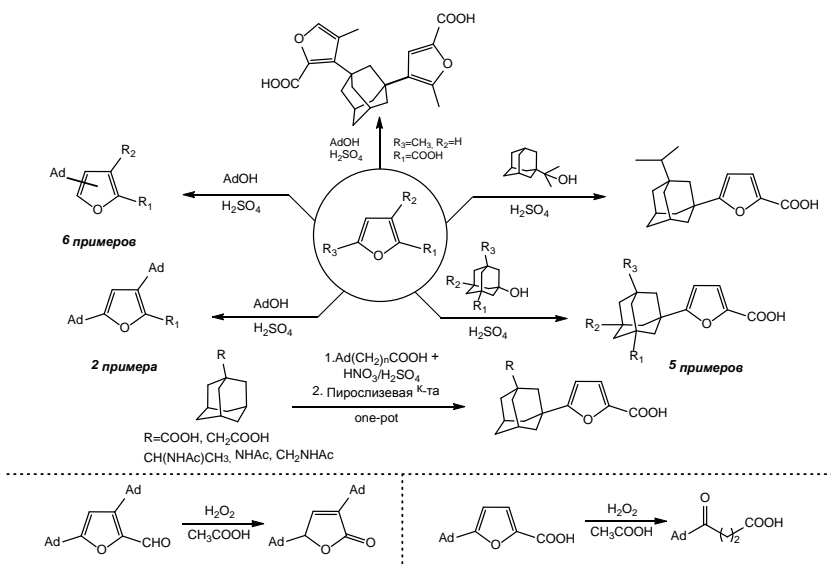
**СИНТЕЗ АДАМАНТИЛИРОВАННЫХ ФУРАНОВ
КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ
ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ТЕРАПЕВТИЧЕСКИХ АГЕНТОВ
ПРОТИВ НЕЙРОДЕГЕНЕРАТИВНЫХ ЗАБОЛЕВАНИЙ**

Храповицкая К.С., Ткаченко И.М., Иванова Н.А., Климошкин Ю.Н.

Самарский Государственный Технический Университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

Поиск новых кандидатов в лекарственные средства против неврологических заболеваний является актуальной и важной задачей. Производные фурана можно рассматривать как синтетический эквивалент замещенных 4-оксобутановых кислот. Последние могут быть использованы в синтезе потенциальных лекарственных препаратов – искусственных аналогов γ -аминоасляной кислоты. Фурановое сырье, в свою очередь, отвечает всем требованиям «зеленой химии».

В настоящей работе представлен метод, позволяющий получать ряд адамантилированных фуранов, а также показана возможность синтеза γ -оксокарбоновых кислот на примере окисления моно- и диадамантилированных фурановых соединений. Выявлен ряд закономерностей протекания реакций алкилирования, а также особенностей окисления полученных продуктов. Полученные предварительные данные указывают на перспективность дальнейших исследований в силу возможностей применения как разработанных методик, так и полученных соединений в синтезе биологически активных соединений.



Строение и индивидуальность синтезированных соединений подтверждены методами ИК-, ЯМР ^1H -, ^{13}C -спектроскопии и масс-спектрами.

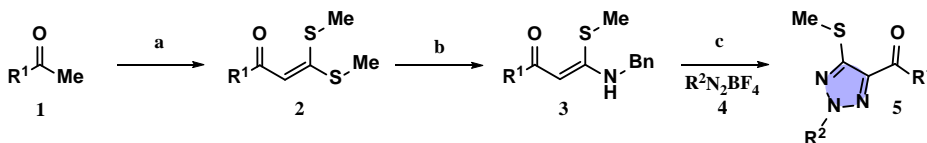
ФЛУОРОФОРЫ НА ОСНОВЕ 4-АРОИЛ-2-АРИЛ-1,2,3-ТРИАЗОЛА: ДИЗАЙН, СИНТЕЗ, ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Цыганенко П.А., Фомин Т.О., Бурмистров К.О., Эфрос К.А., Бельская Н.П.

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

1,2,3-Триазолы используются как инсектициды, фунгициды, регуляторы роста растений, ингибиторы коррозии, фотостабилизаторы, фотографические материалы, при получении органических светодиодов и хемосенсоров, как красители для биовизуализации [1, 2]. Такой широкий спектр применения производных 1,2,3-триазола вызывает необходимость разработки новых методов синтеза этого гетероцикла, совершенствование уже имеющихся, а также различные варианты модификации боковых функциональных групп с целью улучшения их практических свойств.

Мы синтезировали ряд новых соединений **5** на основе 1,2,3-триазольного ядра из коммерчески легкодоступных метилкетонов **1** и солей диазония **4**, используя простые синтетические подходы, исследовали их фотофизические свойства ($\lambda_{\text{abs}} = 340\text{--}364$ нм, $\lambda_{\text{em}} = 425\text{--}531$ нм, QY = до 2%) и изучили перспективы их дальнейшей модификации.



Conditions:

a: CS₂, MeI, NaH, THF, 0°C

b: BnNH₂, EtOH, reflux

c: K₂S₂O₈, K₃PO₄, CuCl₂, O₂, MeCN, 25°C

R¹ = 4-MeOC₆H₄, C₆H₅, 4-ClC₆H₄, Pyridin-3-yl, Pyridin-4-yl,
Furan-2-yl, Thiophen-2-yl, 9-methyl-9H-carbazol-1-yl

R²: Ar = 4-MeOC₆H₄, 3,4-(MeO)₂C₆H₃, 3,4,5-(MeO)₃C₆H₂,
C₆H₅, 4-ClC₆H₄, 4-CF₃C₆H₄

Синтез 4-ароил-5-метилтио-2-арил-1,2,3-триазолов

1. 2-Aryl-5-amino-1,2,3-triazoles: New effective blue-emitting fluorofores / Gavlik K., Sukhorukova E., Shafran Y. [et al.] // *Dyes and Pigm.* 2017. V. 136. P. 229–242.

2. Dehaen W., Bakulev V. *Chemistry of 1,2,3-triazoles* // Springer, Cham. 2015. P. 378.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства "Приоритет-2030".

НОВЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫЕ ДИАРИЛБИПИРИДИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ II

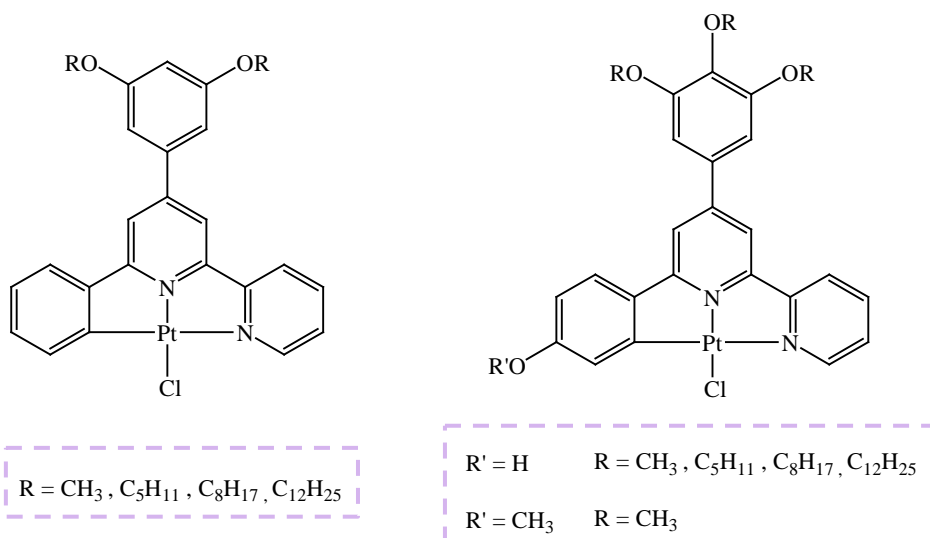
Черемных Л.А., Ельцов О.С.

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

Комплексные соединения платины (II) представляют чрезвычайно интересный класс функциональных материалов. Особенностью этих соединений является прямая взаимосвязь степени агрегации с люминесцентными свойствами. Склонность комплексов Pt (II) к агрегации обусловлена их планарной структурой.

Циклометаллированные комплексы платины перспективны при создании оптических сенсоров, органических светодиодов (OLED), материалов с жидкокристаллическими свойствами. Варьирование заместителей в лиганде позволяет управлять растворимостью, а также комплексом фотофизических свойств.

Целью работы являлся синтез и исследование спектрально-люминесцентных свойств новых арилбипиридиновых комплексов Pt (II), содержащих различные заместители в ароматических циклах (см. рисунок).



Структуры исследованных комплексов платины (II)

Структуры полученных соединений подтверждены методами ЯМР ¹H, ¹³C ¹⁹⁵Pt, ИК и масс-спектрометрии, изучены их фотофизические свойства.

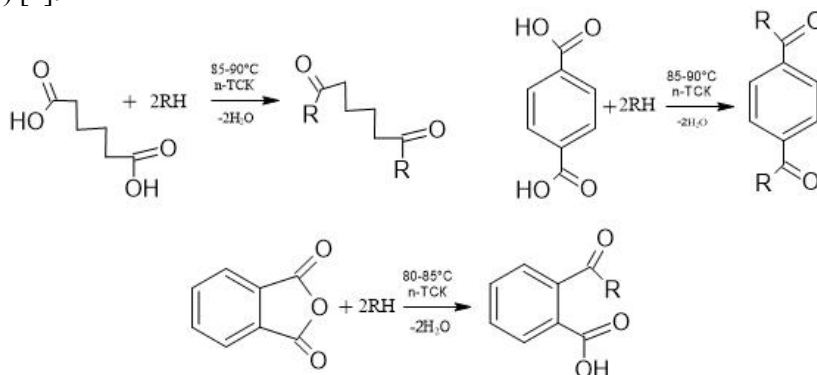
ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ СПЕЙСЕРА НА СВОЙСТВА ДИМЕРНЫХ ПОВЕРХНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Чистякова М.М.

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

В последние десятилетия резко возрос интерес к классу димерных поверхностно-активных веществ (ДПАВ). Димерные ПАВ представляют собой соединения, состоящие из двух гидрофильных головных групп и двух гидрофобных хвостов, соединенных мостиком (спейсером). По сравнению с обычными ПАВ димерные аналоги обладают рядом специфических свойств: высокими и солубилизирующими и антибактериальными свойствами, низкими значениями критической концентрации мицеллообразования (ККМ) и температуры (точки) Крафта.

В данной работе синтезированы димерные ПАВ – диэфиры на основе неионогенных ПАВ – АЛМ-3 и ДС-4 и адипиновой, терефталевой кислот, фталевого ангидрида. В качестве катализатора использовали *n*-толуолсульфокислоту (*n*-ТСК) [2].



где R = C₁₀₋₁₃H₂₁₋₂₇(C₂H₄O)₃O-, C₁₀₋₁₈H₂₁₋₃₇(C₂H₄O)₄O-.
Синтез димерных ПАВ

Строение синтезированных веществ подтверждено данными ИК-спектроскопии. Были исследованы коллоидно-химические свойства водных растворов исходных неионогенных ПАВ и полученных димерных ПАВ.

1. R. Zana, J. Xia Gemini surfactants. Synthesis, interfacial and solution phase behavior, and applications. Surfactant Science Series – Marcel Dekker, 2017 – 331p.

2. Е.А. Ломинога, К.С. Бурмистров, В.С. Гевод. Синтез и свойства продукта ацилирования синтанола АЛМ-10 фталевым ангидридом // Вопросы химии и химической технологии. 2014, Т. 3., С. 52–55.

СИНТЕЗ НОВЫХ 1-[2-(АДАМАНТИЛ-1)-ЭТИЛ-1]-4-АРИЛ-1,2,3,6-ТЕТРАГИДРОПИРИДИНОВ

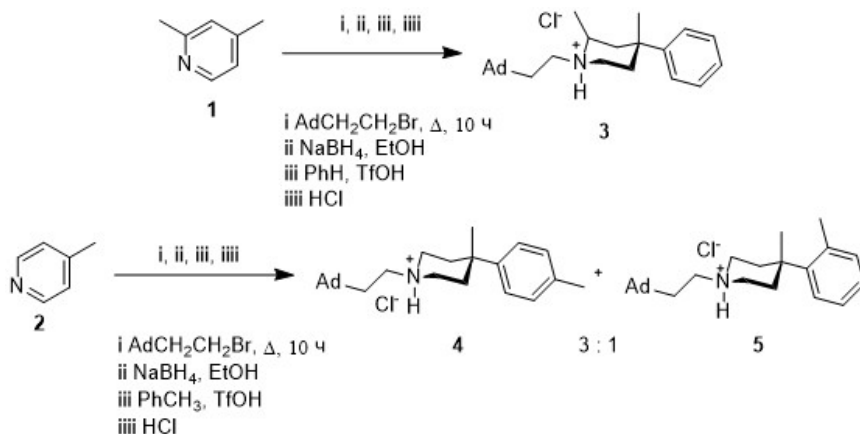
Шадрикова В.А., Михеева М.М., Махно К.М., Климошкин Ю.Н.

Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

Туберкулез – хроническая инфекция, вызываемая бактериями *Mycobacterium tuberculosis complex*. Туберкулез является одной из 10 ведущих причин смерти в мире. За последние 20 лет были обнаружены структуры, ингибирующие ключевой фермент метаболизма микобактерий MmpL3. Обязательными структурными элементами соединений-лидеров оказываются пиперидиновый, полициклический, например, адамантановый, арильный и этилендиаминовый фрагменты.

В продолжение исследований по поиску новых структур, потенциально обладающих противотуберкулезной активностью, нами осуществлено превращение пиридинов **1** и **2** в арилированные тетрагидропиперидины **3–6**.

Первоначально мы провели кватернизацию аминов **1** и **2** 2-(адамантил-1)бромэтаном, затем полученные четвертичные соли восстановили боргидридом натрия до соответствующих 1,2,3,6-тетрагидропиперидинов, которые далее ввели в реакцию электрофильного замещения с бензолом и толуолом в среде TfOH. В результате гидроарилрования 4,6-диметил-1,2,3,6-тетрагидропиперидина бензолом получен **2a,4a**-диметил-4e-фенилпиперидин **3** с выходом 45%. В случае алкилирования 4-метил-1,2,3,6-тетрагидропиперидином толуола получена смесь *para*- и *ortho*-продуктов **4** и **5** в соотношении 3:1 с выходом 85%.



Строение полученных соединений предложены на основании интерпретации спектральных данных (ИК, ГХ-МС, ЯМР ¹H, ¹³C и DEPT).

**IN SILICO ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ИММУНОТРОПНОЙ АКТИВНОСТИ
ЗАМЕЩЕННЫХ 6H-1,3,4-ТИАДИАЗИНОВ***Шадрин И.А., Сидорова Л.П., Цейтлер Т.А., Мочульская Н.Н., Емельянов В.В.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Согласно предшествующим исследованиям, замещенные 6H-1,3,4-тиадиазины в эксперименте снижают продукцию провоспалительных цитокинов, изменяют клеточный состав периферической крови и воспалительных инфильтратов. Это открывает перспективы поиска в данном классе иммунотропных соединений. Исследование 25 структур 6H-1,3,4-тиадиазинов, отличающихся природой заместителя в положениях 2 и 5 тиадиазинового цикла, в веб-сервисе PASS (Prediction of Activity Spectra for Substances) прогнозирует с различной вероятностью наличие у данных соединений иммунотропной активности.

Наибольшую прогнозируемую вероятность наличия (Pa) для большинства исследуемых соединений имеет способность ингибировать эластазу макрофагов. Известно участие этого фермента в развитии бронхиальной астмы, хронической обструктивной болезни и эмфиземы легких. Введение пиридина в положение 5 снижает вероятность проявления данного типа активности ($0,063 < Pa < 0,396$), по сравнению с другими заместителями в данном положении ($0,356 < Pa < 0,802$). Варьирование заместителя в положении 2 также сказывается на прогнозируемой активности исследуемых соединений: вероятность проявления активности для группы этаноламина ($0,396 < Pa < 0,802$), значительно превышает таковую у групп морфолина ($0,079 < Pa < 0,532$) и тиоморфолина ($0,063 < Pa < 0,537$).

Веб-сервис PASS прогнозирует вероятность наличия противовоспалительной активности у рассматриваемых соединений, которая в большинстве случаев зависит от заместителя в положении 2. Наибольшая вероятность наличия у групп морфолина ($0,449 < Pa < 0,660$) и тиоморфолина ($0,456 < Pa < 0,683$) существенно превышала таковую у групп аминоэтилморфолина ($Pa < 0,291$) и аминопропилморфолина ($Pa < 0,299$). Введение пиридина в положение 5 резко снижает вероятность проявления у соединения противовоспалительной активности ($Pa < 0,456$).

Вероятность проявления иммуномодулирующих свойств в основном зависит от заместителя в положении 2 ($0,392 < Pa < 0,471$ для этаноламина и $0,354 < Pa < 0,452$ для аминопропилморфолина, по сравнению с остальными $0,197 < Pa < 0,356$), тогда как прогнозы в отношении групп, объединенных в зависимости от заместителя в положении 5, отличаются мало.

Таким образом, результаты компьютерного прогнозирования биологической активности позволяют считать замещенные 6H-1,3,4-тиадиазины, отличающиеся природой заместителя в положениях 2 и 5 тиадиазинового цикла, перспективными в плане исследования иммунотропных свойств. В качестве вероятного механизма их противовоспалительной активности следует рассматривать ингибирование эластазы макрофагов.

**МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНЫХ ФЕРРИТОВ
КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ, И ИХ ИНИЦИИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ
ПРИ ЖИДКОФАЗНОМ ОКИСЛЕНИИ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ
УГЛЕВОДОРОДОВ**

Гасанкулиева Н.М., Шакунова Н.В., Литвишков Ю.Н., Исмаилова С.З.

Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана

1143, г. Баку, пр. Г. Джавида, д. 113

В последнее время в каталитических процессах жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов все большее распространение получило использование высокодисперсных гетерогенных катализаторов.

Способность приготовленных в условиях микроволновой термической обработки кобальтитов марганца со структурой шпинели инициировать и катализировать свободно-радикальное жидкофазное окисление *m*-ксилола в *m*-толуиловую кислоту была продемонстрирована нами ранее.

В данном сообщении приведены результаты синтеза высокодисперсных ферритов кобальта и никеля в условиях, сочетающих гидротермальный синтез и последующую микроволновую термическую обработку образцов.

Стадия гидротермального синтеза образцов осуществлялась в температурном режиме 200–250 °С, давлении водяного пара 15–30 атм., при варьировании времени реакции в диапазоне 3,0–5,0 ч.

Микроволновую обработку образцов проводили на установке, сконструированной на базе микроволновой печи EM-G5593V (Panasonic) с объемом резонатора 25л при варьировании мощности магнетрона 200–800 Вт с рабочей частотой 2450 МГц.

На основании данных рентгеновской дифракции было установлено, что при продолжительности гидротермального синтеза не менее 3 часов, происходит заметное образование кристаллической фазы бинарных Co-Fe и Ni-Fe оксидов.

Показано, что микроволновая обработка бинарных оксидов при мощности магнетрона 800 Вт и экспозиции 12–15 мин, стимулирует образование практически только однофазных образцов ферритов.

По данным растровой электронной микроскопии линейный размер формирующихся кристаллитов CoFe_2O_4 и NiFe_2O_4 находится в пределах 80–150 нм.

Установлено, что в присутствии синтезированных образцов ферритов скорость поглощения кислорода в стадии гетерогенно-каталитического инициирования цепей превышает таковую в случае гомогенно-каталитического окисления *m*-ксилола в присутствии ацетатов и ацетилацетонатов одноименных металлов.

Полученные результаты дают основание полагать, что предложенный нами гидротермально-микроволновый метод получения наноразмерных образцов ферритов кобальта и никеля, может быть рекомендован для синтеза катализаторов, проявляющих высокую инициирующую активность в реакциях жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов.

СИНТЕЗ АЛЛИЛСОДЕРЖАЩИХ КАРБОНАТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТИТАНА

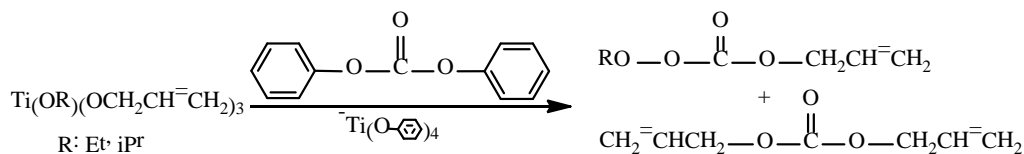
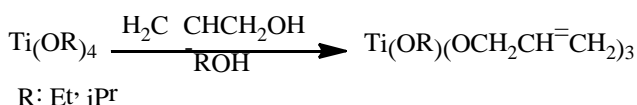
Шамагулова К.А.⁽¹⁾, Махмутова В.П.⁽²⁾, Пестов А.В.^(1,2)

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

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

В настоящее время органические карбонаты – это важный класс производных, который необходим в современном органическом синтезе для получения новых соединений и материалов. Однако для расширения использования органических карбонатов, для изучения их химических, физических и химико-физических свойств необходимы препаративные методы синтеза как новых, так и уже известных производных угольной кислоты. Таким образом, целью работы является разработка синтеза аллилсодержащих карбонатов, как примера непредельных ациклических карбонатов, используя коммерческие алкоксиды титана(IV).

Тетраэтоксититан(IV) и тетраизопропоксититан(IV) обладают высокой реакционной способностью и являются популярными прекурсорами для получения различных титан-содержащих соединений. Реакция взаимодействия титаната с аллиловым спиртом приводит к образованию смешанного алкоксида титана(IV), содержащего остаток аллилового спирта, который может использоваться в дальнейшем органическом синтезе.



Взаимодействие титанатов с аллиловым спиртом и дифенилкарбонатом производили путем нагревания смеси в условиях фракционной перегонки. Состав фракций, расчет конверсии и соотношение продуктов определяли по результатам газо-жидкостной хроматографии и ЯМР ¹H спектроскопии. Из полученных данных следует, что степень переэтерификации тетраэтоксититана(IV) изменяется экстремально с увеличением мольного соотношения спирт : титанат, в то время как степень переэтерификации тетраизопропоксититана(IV) повышается с увеличением этого мольного соотношения.

РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ БЕТАИНОВ

Шиббаева К.О., Романов С.Р., Галкина И.В., Бахтиярова Ю.В.

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

В литературе представлено несколько методов синтеза четвертичных фосфониевых солей из различных реагентов при различных условиях, однако одной из наиболее интересных методик представляется получение путем алкилирования соответствующих бетаинов, так как механизм протекания данной реакции зависит от строения исходного бетаина.

Целью данной работы было установить влияние гетероатома в алкилируемом бетаине на механизм протекания реакции.

На первом этапе нами была разработана простая методика получения фосфониевых солей путем взаимодействия карбоксилатных фосфобетаинов со спиртами с различными углеводородными фрагментами в качестве алкилирующего агента (при этом $R = \text{Me}, i\text{-Pr}$), а также с добавлением небольшого количества соляной кислоты (рисунок 1).

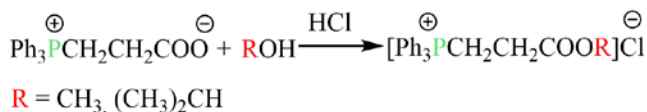


Рисунок 1. Алкилирование фосфобетаинов

В продолжение полученных результатов были проведены реакции в аналогичных условиях, но в качестве исходных реагентов были взяты арсенобетаин и аминокислота (рисунок 2).

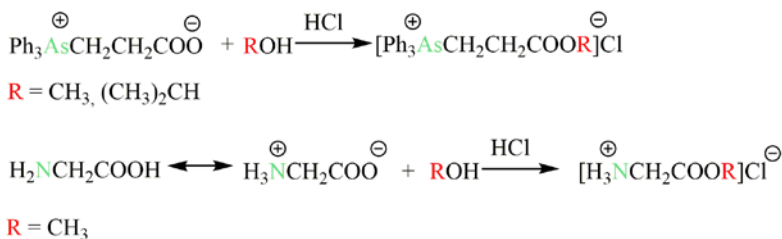


Рисунок 2. Алкилирование арсенобетаинов и аминокислот

Полученные соединения были выделены, очищены и описаны с помощью комплекса спектральных методов (ИК, ЯМР ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$).

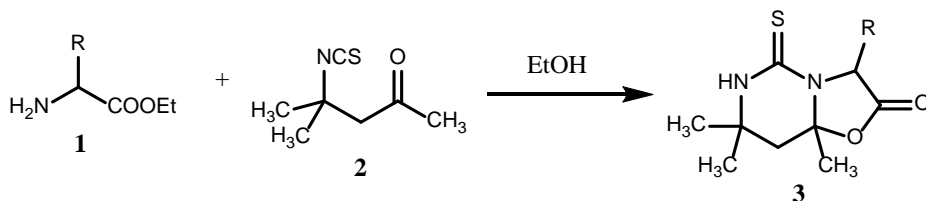
Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»).

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ОКСАЗОЛО[3,2-*c*]ПИРИМИДИНОВ*Ширяев А.К., Аристова У.М.*Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

В данной работе изучена конденсация β -изотиоцианаткетона с природными аминокислотами и найдено, что в результате реакции получают оксазоло[3,2-*c*]пиримидины.

В литературе описано большое количество методов получения высокофункционализированных пиримидинов. Производное оксазоло[3,2-*c*]пиримидина впервые было получено конденсацией глицина с 4-изотиоцианато-4-метилпентан-2-оном [1]. Реакцию проводили в кипящем этаноле, и ее механизм включает присоединение аминогруппы глицина к изотиоцианату с образованием тиомочевины, которая далее взаимодействует с кетогруппой, образуя дигидропиримидиновый цикл, и на финальной стадии карбоксильная группа присоединяется по эндоциклической двойной связи пиримидинового цикла.

Нами был осуществлен синтез оксазоло[3,2-*c*]пиримидинов **3** реакцией этиловых эфиров аминокислот **1** с 4-изотиоцианато-4-метилпентан-2-оном (**2**). Реакция протекает, вероятно, по предложенному ранее механизму [1].



Структура синтезированных соединений подтверждены данными ^1H , ^{13}C ЯМР и ИК-спектроскопии.

1. Singh H., Kumar S. Synthesis of heterocycles via enamines. XIII. Steric control on the mode of reactions of β -isothiocyanatoketones with amino-acids // *Tetrahedron*, 1987, 43 (9), 2177–2180.

**ПРЕВРАЩЕНИЯ АМИДОВ РЯДА 3-АМИНОФУРО[2,3-*b*]ПИРИДИНА
ПОД ДЕЙСТВИЕМ *N*-ХЛОРСУКЦИНИМИДА
И ГИПОХЛОРИТА НАТРИЯ**

Шитиков Н.В., Василин В.К., Строганова Т.А., Крапивин Г.Д.

Кубанский государственный технологический университет
350072, г. Краснодар, ул. Московская, д. 2

Известно, что производные 3-аминотиено- и фуоро[2,3-*b*]пиридинов представляют собой удобные и перспективные предшественники для формирования полициклических систем, проявляющих различные виды биологической активности.

Продолжая изучение синтетических возможностей фуоро[2,3-*b*]пиридинов, мы исследовали взаимодействие амидов ряда 3-аминофуоропиридина с раствором гипохлорита натрия и хлорсукцинимидом (NCS). Ранее установлено, что гетероаналоги указанных соединений – 3-аминотиено[2,3-*b*]пиридина – в зависимости от используемого реагента образуют различные продукты (схема 1).

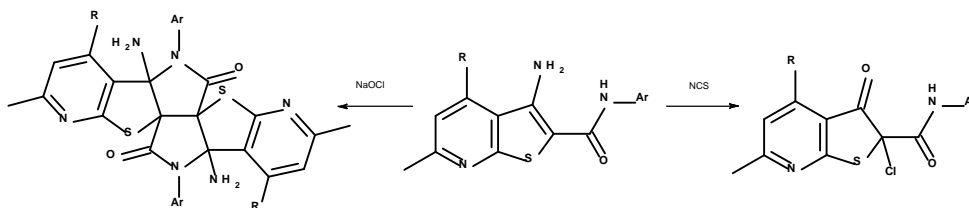


Схема 1.

В отличие от тиенопиридинов, 3-аминофуоропиридины в обоих случаях ведут себя одинаково и дают один и тот же продукт – имины (схема 2).

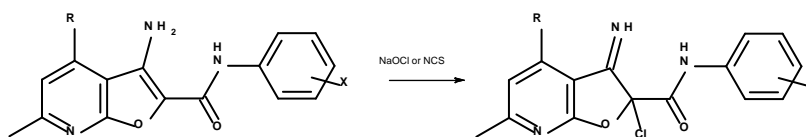


Схема 2.

Показано, что атом галогена в молекулах иминов довольно легко подвергается нуклеофильному замещению. Влияние условий реакции на состав продуктов будет рассмотрено в докладе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки (проект FZEZ-2023-0004). Исследования проводились на оборудовании Научно-исследовательского центра пищевых и химических технологий КубГТУ (ЦКП_3111), разработка которого поддерживается Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (договор № 075-15-2021-679).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОСодержаЩИХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ АЛКИЛПИРИДИНИЕВОВОГО АНИОНА

Юлмасов Г.С.

Тверской государственнЫй университет
170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33

Металлосодержащие ионные жидкости (МИЖ) – это большая группа веществ, которая нашла широкое применение в целом ряде областей. Их применяют в органическом синтезе, для очистки топлив от оксидов серы и азота, в гальванопластике.

В настоящей работе изучались галогенометаллатные ($[MHal_4]$, где M – Ni, Mn, Co, Hal – Cl, Br) ионные жидкости с катионом алкилпиридиния. Вещества были получены реакцией в твердой фазе между соответствующей четвертичной солью (галогенидом) алкилпиридиния и хлоридом металла при нагревании (рисунок 1).

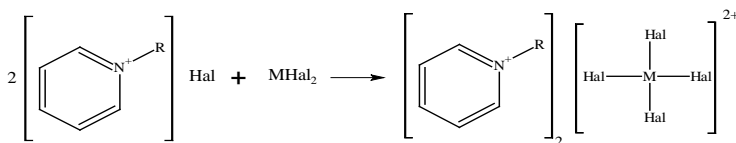


Рисунок 1. Схема синтеза ионной жидкости

Содержание металла и галогена определялось с помощью титрования в водном растворе. Формирование комплексного аниона подтверждали спектроскопией видимой области растворов в ацетонитриле (рисунок 2), а структуру катиона с помощью ИК-спектроскопии.

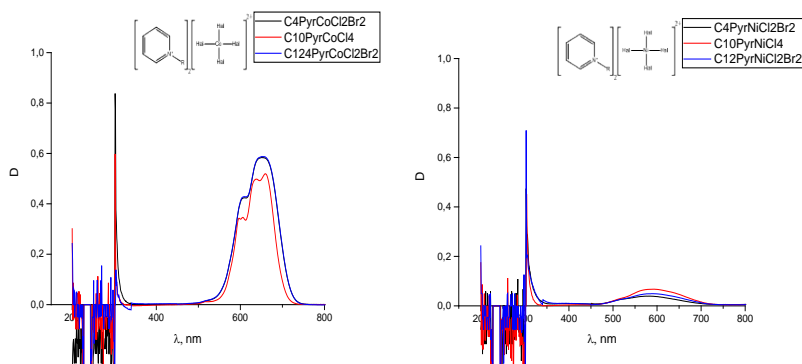


Рисунок 2. Спектры УФ/Видимой области ИЖ с $[CoHal_4]$ и $[NiHal_4]$

В ходе работы были определены коэффициенты молярной экстинкции веществ в растворе ацетонитрила, термические эффекты сгорания веществ в атмосфере, а также электропроводность их растворов в ацетонитриле.

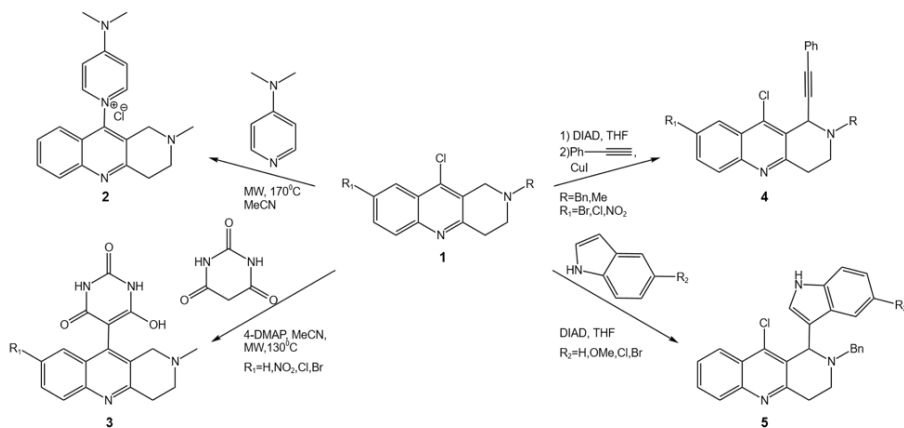
ВВЕДЕНИЕ НОВЫХ ФАРМАКОФОРНЫХ ФРАГМЕНТОВ В 1- И 10- ПОЛОЖЕНИЯ БЕНЗО[*b*][1,6]НАФТИРИДИНОВ

Юрина Е.С., Тумасов В.Н., Черникова С.Л., Куликова Л.Н.

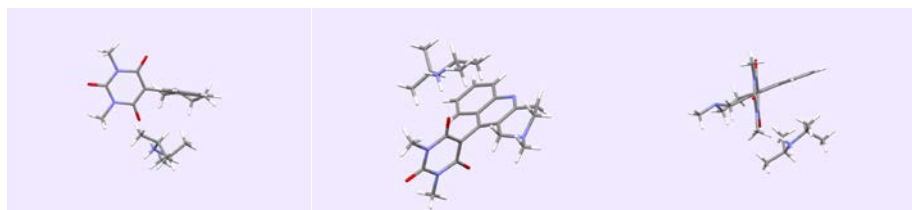
Российский университет дружбы народов
117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6

Интерес к изучению производных бензо[*b*][1,6]нафтиридинов обусловлен их высокой биологической активностью. Введение новых заместителей в 1- и 10- положения позволяет получать большое разнообразие соединений, содержащих различные фармакофорные группы.

Тетрагидробензо[*b*][1,6]нафтиридин **1** был получен по реакции Ниментовского из антраниловой кислоты и *N*-алкилпиперидонов. В результате нуклеофильного замещения хлора были получены соединения **2** и **3**, а введение в первое положение фенилэтинильного или индольного фрагмента приводит к образованию соединений **4** и **5** (см. схему).



Синтез замещенных бензо[*b*][1,6]нафтиридинов



РСА соединения **3**

Полученные соединения **4** проявили способность ингибировать моноаминоксидазы, что позволяет прогнозировать потенциальную эффективность данных молекул и других производных бензо[*b*][1,6]нафтиридинов в лечении болезни Альцгеймера.

СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ ПИРАЗОЛО[5,1-с][1,2,4]ТРИАЗИНОВОГО РЯДА, СОДЕРЖАЩИХ АДАМАНТИЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ

Яговитин В.Р., Дрокин Р.А., Русинов В.Л.

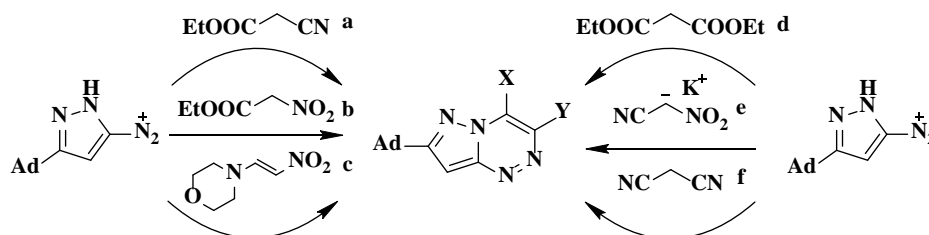
Уральский федеральный университет

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

Соединения, включающие адамантический заместитель, привлекают внимание из-за значительного положительного влияния на фармакологическое действие лекарственных препаратов. В медицинской практике используются такие препараты, как амантадин, римантадин, тромантадин, ладастен и многие другие.

Введение адамантического заместителя в азолазиновую структуру способно изменить биологические свойства соединений, в частности, облегчить их транспорт через биологические мембраны. Таким образом, существует возможность создания ряда азолазиновых соединений с проявлением гипогликемической, противоопухолевой, анальгетической, жаропонижающей, антиаритмической, малярицидной, антибактериальной активности.

Для синтеза интересных соединений был предложен метод азосочетания солей пиразолилдиазония, содержащих адамантический фрагмент, с рядом прекурсоров (см. схему).



Список заместителей в позициях X и Y

Соединения	Заместители	
	X	Y
a	NH ₂	COOEt
b	O	NO ₂
c	OH	NO ₂
d	O	COOEt
e	NH ₂	NO ₂
f	NH ₂	CN

Методика синтеза позволяет получить соединения с высоким выходом.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Государственный контракт № FEUZ-2023-0021 (H687/42Б.325/23).

ПИРИДОКСИН В СИНТЕЗЕ СОЛЕЙ О-МОНОТЕРПЕНИЛДИТИОФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ

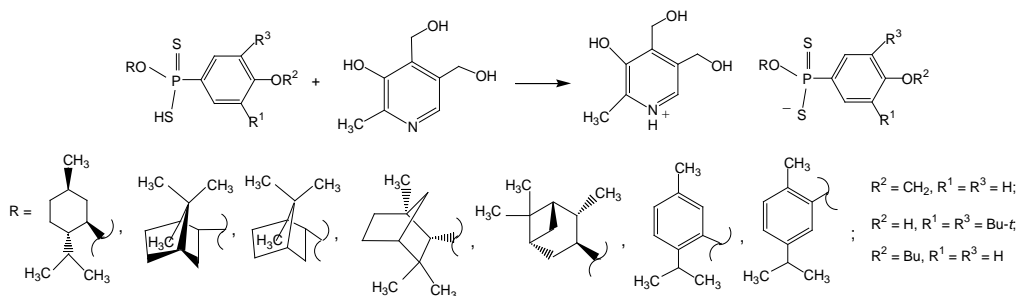
Яковлев А.А.⁽¹⁾, Тазин А.А.⁽¹⁾, Чудаков Д.А.⁽¹⁾,
Низамов И.Д.⁽¹⁾, Батыева Э.С.⁽²⁾, Низамов И.С.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Казанский федеральный университет
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

⁽²⁾ Институт органической и физической химии КазНЦ РАН
420088, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8

В ряду органических производных пиридина, играющих важную роль в биохимических процессах, одно из центральных мест принадлежит пиридоксину. Пиридоксин как разновидность витамина В₆ участвует в синтезе белков, ферментов, гемоглобина и антидепрессанта – гормона серотонина. Антибиотическое действие витамина В₆ связано с возможностью лечения заболеваний микробной и вирусной этиологии.

Для синтеза хиральных солей дитиофосфоновых кислот, перспективных в качестве антимикробных препаратов, мы обратились к пиридоксину, способному формировать солевые структуры с органическими кислотами. Полученные из (1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-ментола, (1*S*)-эндо-(-)-борнеола, рацемического изоборнеола, (1*R*)-эндо-(+)-фенхилового спирта, (1*S*,2*S*,3*S*,5*R*)-(+)-изопинокамфеола, тимола и карвакрола арилдитиофосфоновые кислоты введены в реакции с пиридоксином в смеси С₆Н₆-EtOH при 20–50 °С в течение 1–2 ч с образованием пиридоксиний О-терпенил(арил)фосфонитиоатов.



Пиридоксиний фосфонитиоаты проявили высокую антимикробную активность, установленную гель-диффузионным методом в 1%-ных растворах в диметилсульфоксиде. Бактерицидная активность испытанных солей в отношении *Bacillus cereus* (с зоной подавления роста микроорганизмов 26–28 мм) превосходит активность антибиотика цефазолина в 1%-ном растворе в диметилсульфоксиде (25 мм).

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»).

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Ahmed R.M.*, 75
Alsafi H.M., 220
Bahmanova F.N., 170
Borisova P.A., 220
Chiraqov F.M., 170
Chyragov F.M., 167
Dujeva E.V., 220
Gerasimov E.G., 220
Glazkov V.P., 220
Hadjieva S.R., 170
Hajiyeva S.R., 167
Khalid A., 75
Mardanova V.I., 167
Pirogov A.N., 220
Ragimova A.J., 167
Soliman T.S., 75
Vshivkov S.A., 75
Абакумова Е.В., 324, 326, 328, 331, 342, 351, 372, 373
Абашев Р.М., 219, 265
Абдуллаева Ф.А., 199
Абдуллин Т.И., 387
Абрамов В.М., 377
Абрарова Ю.Р., 344
Абулхаев М.У., 217
Авдин В.В., 363
Аверкин Д.В., 17
Авхадиева А.И., 378, 415, 418, 480
Адамова Л.В., 21, 28, 39, 48
Аджирахметова С.Л., 379
Азаренкова А.И., 120
Азев Ю.А., 453
Акамова Е.В., 18
Акимова Д.А., 380
Акимова Ю.Г., 381
Акйол К.И., 395
Акрамов Д.Ф., 218
Аксенова Т.В., 251, 261, 293
Акулов Д.А., 219, 265
Александрова Ю.И., 382
Алексеева А.Ю., 389
Алексеева Н.А., 273
Алешин Р.П., 383
Алиева Н.Р., 212
Аликин Н.А., 437
Альтер А.Д., 19
Альхамова А.Д., 221
Алябышева И.В., 361
Амдур А.М., 222
Амелина Н.С., 318
Амерханова Ш.К., 231
Аминов С.В., 384
Ананченко Б.А., 350
Андреев О.В., 40, 49, 217
Андреев Р.Д., 319, 349
Андреев С.В., 339
Андреева В.Д., 223
Андреева М.А., 327
Андров С.В., 385
Анимица И.Е., 319, 323, 324, 326, 328, 330, 331, 342, 344, 349, 351, 364, 367, 372, 373
Антипин И.С., 487
Антипова Ю.В., 224
Антонец Ю.Я., 340
Антонов С.М., 40, 49
Антонова Е.П., 356
Аншин С.М., 55
Арефьев А.А., 20
Аристова У.М., 503
Артемов В.В., 60
Артемьева А.С., 386
Асмандияров А.В., 71
Астафьева С.А., 79
Астфьева С.А., 46

- Ахмедова Г.Р.*, 387
Багаева А.Ю., 414
Бажал В.В., 156, 225, 226
Баженов Б.Н., 100
Базилин А.В., 168, 213
Бакулев В.А., 483
Балагова М.З., 169
Баландина А.Н., 303
Балашою М., 79
Балин И.А., 95
Балицкий А.И., 156, 226
Балкина Ю.А., 21
Банников В.В., 227
Барабанов М.А., 450
Баранников В.П., 256
Баранов Н.В., 218, 271, 298
Баранова А.Г., 320
Барановский А.Д., 388
Баратов С.А., 352
Бардасов И.Н., 389
Бардина М.Н., 160
Бариева А.А., 353
Барков А.Ю., 378, 415, 418, 452, 480
Бартенева Е.С., 22
Басалаев И.Д., 228
Бастриков Р.М., 321
Батманова Т.В., 354
Батыева Э.С., 387, 447, 508
Бахтина О.В., 121
Бахтиярова Ю.В., 457, 502
Баширов О.А., 355
Бедарькова А.О., 324, 326, 328, 331, 340, 342, 351, 372, 373
Бейсенбекова М.Е., 312
Бекишев А.С., 390
Беккулова Р.Ф., 391
Белая Е.А., 264, 296
Белков А.А., 392
Белова К.Г., 330, 364
Белозерова А.А., 160
Бельская Н.П., 400, 428, 470, 492, 495
Бельцева А.В., 229, 235, 278
Беляева К.В., 407
Беляева М.В., 230
Беляева П.С., 171
Беляков С.А., 341, 356
Бергер И.Ф., 259
Березкина Т.В., 483
Берналь Л.Г.К., 393
Берснева Е.В., 394
Биктасова А.С., 231
Билюкова И.М., 395
Бирюков А.И., 318, 354, 396
Бирюкова Т.Ю., 232, 491
Блатова О.А., 283, 286
Блинов А.В., 70
Блинова А.А., 52
Бойко Н.О., 477
Болдырев Д.В., 350
Болотова Е.К., 23
Бондарев А.Н., 37
Борисова Е.С., 233
Боровикова Ю.А., 234
Бородина М.Б., 194
Бороздин А.В., 307, 308
Ботин А.В., 303
Брескин К.А., 22, 24
Брюзгина А.В., 223, 244, 255
Бубнова П.О., 322
Будкина В.А., 235
Буев Е.М., 473, 493
Буйначев С.В., 329
Букреева Т.В., 60
Булатова М.А., 420
Булнина А.И., 122
Бургарт Я.В., 388, 463, 469, 490
Бурдина Л.Г., 123
Бурилов В.А., 395, 487

- Бурмистров В.А., 281
Бурмистров И.А., 60
Бурмистров К.О., 495
Бурмистров Л.О., 396
Бурчаков А.В., 236
Буторин И.И., 399
Бухаринова М.А., 9, 124, 159
Бушуева А.В., 323
Буянова Е.С., 238, 245, 250, 252, 257, 258, 260, 268, 277, 289, 294
Быков А.В., 54
Быков В.А., 253
Валетова Н.Б., 467
Валиев Ф.Д., 96
Валиева М.И., 442
Вараксин М.В., 399
Вараксин М.В., 125, 161, 443, 454
Варламов А.В., 474
Варьян И.А., 25, 80
Василин В.К., 434, 504
Васильева Н.Л., 122
Васильева С.Ю., 397, 398
Васькина Н.Ф., 399, 443
Ватару Г.В., 400
Ваулина В.Н., 198
Вахитов В.Р., 401
Вдовин Г.К., 362, 370
Ведерникова Е.Д., 125
Вербицкий Е.В., 34, 138, 440
Веретенникова Е.А., 402
Веринкина Е.М., 324
Веролайнен Н.В., 86
Веселов И.Н., 175, 205, 210
Ветрова Е.В., 484
Вешта Т.А., 487
Виноградов В.В., 304, 410
Висурханова Я.А., 312
Вихирева А.Д., 26
Вишневецкий Д.В., 17
Власов И.А., 76
Власов Р.Р., 72
Власова Е.А., 88
Власова М.А., 237
Воинков Е.К., 394
Волков М.С., 27
Волкова Н.Е., 221, 230, 237, 247, 254, 276, 291
Волкова П.А., 403
Воловичева Н.А., 305, 306
Воробьева А.Д., 28
Воробьева А.О., 404
Ворончихина Е.А., 172
Вотинцева И.К., 414
Вощиков В.И., 412
Вшивков С.А., 23, 27, 36, 51, 53, 67, 74, 78, 90
Вьялкин Д.А., 405
Габов И.С., 406, 455
Гаврилова Д.А., 97
Гаврилова Л.Я., 221, 230
Гагарин А.А., 428
Гагарин И.Д., 327
Гаджиева С.Р., 192
Галеева А.И., 29
Галкина И.В., 457, 502
Гальцова В.В., 30
Галямметдинов Ю.Г., 29
Галяс А.Г., 36, 90
Гардт В.А., 325
Гасанкулиева Н.М., 500
Гафиатова И.А., 173, 174
Гевел Т.А., 358
Гедмина А.В., 196
Гень В.С., 407
Герасёва Е.Е., 238
Герасимова Е.Л., 137, 145, 153
Гибадуллина Ю.У., 126
Гигава А.М., 175
Гилев А.Р., 285, 288

- Гильмутдинов А.Р., 408
Гилязова С.И., 239
Гимадутдинова Л.Т., 176
Глазырина Ю.А., 139
Глинский Н.Н., 322
Глухарева Т.В., 403, 416
Гнатюк В.Д., 326
Гнатюк Е.А., 145
Головачев И.Б., 291
Головко С.И., 127
Голуб А.Я., 128
Голынец О.С., 177
Гопоненко А.Ю., 178
Горбатов П.С., 37
Горбунова Е.А., 31
Гордеев Е.В., 356
Гордеева М.А., 357
Горкина Т.Е., 32
Городилова А.И., 98
Горшков Л.В., 358
Горяева М.В., 490
Гребенникова О.В., 81
Грехнева Е.В., 22
Григорьев М.В., 273, 274
Григорьева А.О., 26, 50, 85
Григорьева Н.Г., 386
Григорьева Т.А., 179
Грицкова И.А., 37, 71, 77, 83, 89
Гришаев В.Ю., 243
Гришин И.Д., 422
Гробовой И.С., 240
Громова Н.М., 409
Губина Н.В., 410
Гудкова М.М., 411
Гункина Е.И., 128
Гусаков Е.А., 439, 484
Гусева А.Ф., 320, 325, 348
Гусева Е.М., 241
Гусейнова А.А., 327
Гуцин А.В., 401
Давлетбаев К., 328
Давлетиин Р.Р., 472
Давлетишина Н.В., 472
Давыдова М.В., 230
Даминдарова В.Н., 180
Данилов Д.А., 107
Даринцева А.Б., 360
Дворянкин Д.Ю., 129
Дегтев М.И., 171
Деева Ю.А., 156, 225, 226
Демидов В.Н., 412
Дёмина Д.А., 242
Денисов А.А., 413
Денисова Т.В., 414
Деринг Е.В., 415
Дец Е.А., 33, 91
Дзиева С.Л., 130
Дидик М.В., 101, 116
Димиев А.М., 280
Дмитриев Д.Н., 181, 213, 243
Добринская М.Н., 420
Добрыненко Е.С., 244
Добрынина Ю.П., 182
Долгирев А.В., 245, 258
Долгих И.Ю., 99, 135
Домашенков М.А., 329
Дорошева И.Б., 359
Дрокин Р.А., 399, 466, 489, 507
Дубовик А.И., 34
Дубровский И.С., 304
Дылгерова С.Д., 100
Дягилева П.Д., 131
Евстигнеева Н.П., 419
Евчик В.С., 416
Егорова А.В., 330
Егорова А.И., 101
Егорова Е.М., 283, 286, 366
Егорова М.В., 285
Елькина Н.А., 463
Ельков Н.А., 417

- Ельцов О.С., 377, 391, 496
Ельчищева Ю.Б., 171, 188, 197, 204
Емельянов В.В., 499
Емельянов М.А., 236
Емельянова С.Д., 54
Емельянова Ю.В., 245
Ерохова Я.К., 183
Ершов О.В., 475
Ефанов К.С., 22
Ефимова Л.Н., 412
Жабанов Ю.А., 405
Жарков Г.П., 96, 115, 146, 150, 165
Жданова Е.Ю., 217
Железнова Т.Ю., 432
Жилина Е.Ф., 34
Жиличева А.Н., 102
Жинжило В.А., 149, 162
Жмыхов В.М., 24
Жуковский Д.А., 65
Жуланова Т.Ю., 249
Жупанова А.С., 184
Заборская М.С., 426
Завиралова В.Д., 331
Заворохина А.В., 136
Завьялов А.П., 35
Завьялова А.Д., 103
Завьялова Л.С., 378, 415, 418, 480
Зайдуллина Р.А., 125, 138
Зайков Ю.П., 358
Зайнуллина Э.В., 36
Зайцев С.Д., 26, 50, 85
Зайцева Е.О., 419
Зайцева П.В., 122, 359
Закирова А.А., 420
Закирьянов П.О., 246, 248
Замятин О.А., 190
Захаров Д.М., 315, 316
Захаров М.Д., 247
Захарова Д.Д., 131
Зеленихин П.В., 382
Зеленцов С.В., 491
Землякова Е.О., 421
Земцова М.Н., 411
Зен Еддин М., 34
Зимица А.М., 422
Зимницкий Н.С., 11, 452
Зиятдинова Г.К., 176, 184, 186
Зосимова А.Р., 132
Зубков В.Г., 267
Зуев А.Ю., 246, 248, 299
Зырянов Г.В., 442
Зырянова Е.Ю., 423, 481
Ибатуллина А.А., 133
Иванов Д.А., 104
Иванов И.Л., 246, 248, 299
Иванова А.В., 95, 130, 132, 137, 142, 144, 145, 148, 153, 155
Иванова А.Г., 412
Иванова А.С., 249
Иванова В.Е., 424
Иванова Е.С., 425, 456
Иванова Н.А., 494
Иванова Н.М., 312
Ивашкевич Д.С., 37, 89
Ивлева Е.А., 426
Ивойлова А.В., 130, 132, 142, 144, 148, 155
Идрисов Т.А., 454
Изможерова Ю.В., 161
Изосимова О.Н., 105
Илларионова М.С., 38
Ильина Е.А., 341
Ильина Е.Г., 178
Ильинова К.О., 44
Ильичев Д.В., 107
Илькин В.Г., 483
Илькина А.А., 360
Исабекова С.У., 231

- Исаев А.Б.*, 309
Исакова Ю.С., 39
Исмаилова С.З., 500
Исмаилова Т.А., 200, 212
Истомина Л.В., 134
Ишимников В.А., 427
Ишнязева А.Е., 99, 135
Кабакова А.В., 428
Каёткин В.Е., 185
Казанцев Д.А., 413, 429
Казарян К.Ю., 405
Каймиева О.С., 234, 239, 257, 260, 289, 294
Калашникова А.С., 332, 362
Калинина Т.А., 403, 416
Калинкин М.О., 219, 265
Калмыкова А.Д., 186
Каменецакая А.М., 136
Камышев А.В., 334
Канакина С.А., 361
Канищева Е.А., 434
Карамышева В.В., 250
Карманович Д.С., 334
Карпов Д.В., 224
Карслиду А.А., 180
Касымова Л.Т., 40
Касьянова А.В., 332, 362
Каурова А.В., 430
Качмаржик А.Д., 41
Кашкай А.М., 431
Квашин Д.Г., 436
Квашин Ю.А., 440
Келлерман Д.Г., 219, 265
Кертман А.В., 217
Кижняев В.Н., 18
Ким А.В., 106
Кириллова В.И., 137
Кирносос С.А., 432
Кирпота А.И., 251
Киселев Е.А., 285, 288
Киселев К.В., 40, 49
Кислица О.В., 57
Кислицина А.А., 273
Клевакина А.С., 42
Клементьева С.Ю., 433
Климова А.В., 252
Климова Л.Г., 441
Климочкин Ю.Н., 411, 426, 494, 498
Клоков И.Д., 468
Клюжин Е.С., 83, 89
Князев Н.С., 46
Князев С.Т., 46
Кобелев М.А., 292
Кобзарева А.А., 434
Коваленко Д.А., 253, 263
Коваленко Л.Ю., 281, 347
Ковтун И.Д., 71, 77, 83
Кожевников В.Н., 377
Козицина А.Н., 95, 121, 125, 130, 132, 133, 138, 141, 142, 144, 148, 155, 161
Козлова Е.П., 303
Козлова М.М., 43
Козырина Ю.В., 138
Кокурина Т.В., 435
Колбацкая С.А., 139
Колесникова Н.Н., 25
Колесникова С.А., 254
Колодкин М.А., 65
Коломиец Е.С., 223, 255
Колотушкина Л.В., 187
Колотыгина В.Ю., 140
Колпаков В.М., 311
Колпакова Т.В., 422
Колтышев Д.Р., 256
Колунова Е.С., 141
Кольцов Н.И., 397, 398
Комбаров В.Д., 44
Кометиани И.Б., 478

- Кондаков Г.Л., 45
Кондратова К.В., 333
Коновалов В.В., 201
Кононов Е.А., 188
Коншин В.В., 417
Коншина Дж.Н., 417
Коптяева О.С., 453
Копчук Д.С., 442
Корнеев И.В., 257
Корниенко П.В., 73
Корнилицина Е.В., 46
Коровина А.В., 436
Коровина Е.Е., 273, 274
Корона Д.В., 322, 323, 344, 364, 367
Кортаев В.Ю., 11, 415, 452
Коротина А.В., 451
Короткий В.И., 71
Коротков А.Н., 46
Корчагина А.П., 437
Коршунова Д.В., 411
Коряковцева Д.А., 189
Косивцов Ю.Ю., 57
Котовская С.К., 385
Кофейникова А.М., 438
Кохан М.М., 419
Кочеткова Е.М., 177
Кочетова Н.А., 322, 333, 353, 361, 374
Кочнев И.А., 378, 415, 418, 452, 480
Крайник И.И., 35
Крапивин Г.Д., 504
Красильников В.А., 492
Красникова Т.А., 484
Красникова Т.А., 439
Краснов М.В., 190
Краснова К.Ю., 258
Красновских М.П., 66
Крашенинина М.П., 191
Криночкин А.П., 442
Кроликов А.Е., 47
Кропачева Т.Н., 104, 368
Крылов А.А., 245, 268
Крылов А.С., 269
Крынина Е.М., 440
Куваева А.О., 363
Кудабаева Д.Р., 344
Кудрявцева Ж.В., 441
Кудрявцева Т.Н., 441, 465
Кудряшова Е.А., 442
Кузнецов В.А., 76, 103, 462
Кузнецов В.Л., 90
Кузнецов Е.С., 65, 443
Кузнецова А.В., 334
Кузнецова Е.А., 259
Кузнецова Е.Д., 21, 48, 90
Кузнецова К.Я., 127, 158, 166
Кузнецова П.С., 260
Кузнецова Ю.В., 86
Кузьмин И.А., 444
Кузьмин М.В., 38
Кулебакина Е.Б., 477
Кулик Н.П., 337, 338
Куликова Л.Н., 446, 506
Куликова Т.В., 253
Култышев А.С., 445
Курбатов А.П., 305, 313
Курилова Н.М., 19, 39, 58
Курляндская Г.В., 339
Курмачева В.С., 222
Курумчин Э.Х., 315, 316
Куряшов Д.А., 29
Кутепов Б.И., 386
Кутырева М.П., 69
Лаврентьева А.В., 38
Лакиза Н.В., 110, 113, 126, 134, 143, 147
Лапина А.Д., 49
Ларионов Л.П., 420

- Лебедев О.А.*, 50
Лебедева Е.А., 46, 79
Лебедева Е.Л., 96, 98, 111, 117
Лебедева О.Е., 180
Левенец Т.В., 380, 381
Левина А.А., 238
Левецкая Д.Д., 446
Левченко Д.А., 447
Легонькова В.С., 261
Лексина Ю.А., 207
Леонидова О.Н., 343
Леонова А.М., 355
Леонова Н.М., 355
Леоновец А.А., 448
Леонтьев П.С., 65
Лиля Н.Я., 142
Липатова Е.Е., 51
Липенина О.В., 145
Липин В.А., 32, 64
Липина О.А., 267
Лисичкин Д.Р., 56
Лисняк В.В., 306
Листратова А.В., 474
Литвишков Ю.Н., 500
Лобанова Н.А., 143
Луговик К.И., 400
Луговой Ю.В., 477
Луканин Д.С., 335
Лупанова И.А., 417
Лысанова М.А., 336
Лычагин А.О., 307, 308
Лягаева Ю.Г., 370
Лялин Е.Д., 341
Лямина В.М., 149
Мавров Е.А., 387
Магасумова Д.И., 145
Маглакелидзе Д.Г., 52, 70
Магомедова А.Г., 309
Мажукин Д.Г., 443
Мазурин М.О., 246, 248, 262
Майорова А.В., 160, 263
Макаров Е.Г., 395
Макаров М.Ю., 53
Маклакова А.В., 237
Макогон А.Г., 264
Маленьких Н.А., 449
Малкин А.И., 46
Малкова Н.А., 469
Малыгин И.Д., 265
Малышев А.Н., 107
Малышев А.С., 314
Мальшикин Д.А., 248, 299
Мамедов С.И., 200
Мамедова С.Р., 193, 266
Мамедова Ч.А., 192
Мамонтов И.О., 144
Манаенков О.В., 57
Маннанова Е.О., 146
Маркелова Н.И., 337
Марков В.Ф., 43, 284, 345
Маркова М.Е., 54
Мартьянов Г.С., 450
Марчук А.В., 400
Маскаева Л.Н., 42, 63, 228, 229, 233, 235, 242, 275, 278, 284, 336
Маслакова Т.И., 164
Масталыгина Е.Е., 55
Масякин Д.С., 310
Матвеева В.Г., 56, 57
Матерн А.И., 121, 133, 138, 161
Махаева Г.Ф., 423
Махмутова В.П., 501
Махно К.М., 498
Машкина А.Д., 338
Машковцев М.А., 321, 329
Медведев Д.А., 332, 352, 357, 362, 369, 370
Медведевских М.Ю., 177
Меджидова Д.С., 199, 200

- Межевой И.Н.*, 256, 409
Межуев Я.О., 35
Меленцова А.А., 267
Мелехин В.В., 377
Мелик-Нубаров Н.С., 33, 91
Меликова И.Г., 200, 212
Мелихова Е.В., 194
Мельник Е.А., 108, 154, 209
Мельник Т.А., 164
Мельниченко В.Э., 441, 465, 478
Мелюхнова М.А., 58
Меркушев Д.А., 435
Механников И.А., 59
Минко К.Д., 147
Миронова Д.А., 395
Михайловская З.А., 250, 252, 257, 277, 279, 287, 289, 297
Михеев А.В., 60
Михеева М.М., 498
Михневич Е.А., 339
Мишина А.П., 451
Мищенко М.А., 452
Мкртчян А.А., 453
Можаровская П.Н., 95, 130, 132, 142, 144, 148, 155
Мозговых С.Н., 298
Монжаренко М.А., 81
Моряшева А.Д., 457
Мосеев Т.Д., 399
Мосеев Т.Д., 125, 161, 443, 454
Мосеева В.В., 455
Мохнаткин И.В., 428
Мочульская Н.Н., 414, 433, 499
Мошкин В.С., 473, 493
Музурантова А.Е., 268
Мусихина А.А., 423, 479, 481
Муфтахутдинов А.Р., 156
Муфтахутдинова В.Е., 61
Мухдарова Э.Ш., 109
Мушникова А.Е., 340
Мырзина Н.И., 195
Набиева М.Ф., 199
Назаретова Е.Д., 70
Наливайко К.А., 346
Насакин О.Е., 397, 398, 425, 456
Наумкина В.Н., 149
Нафикова А.В., 457
Неймаш А.О., 458
Нейфельд А.Л., 459
Немкова Д.И., 47
Немченко В.А., 150
Немытов А.И., 390
Непрокина У.Е., 460
Неудачина Л.К., 97, 98, 99, 108, 112, 115, 118, 127, 128, 135, 140, 146, 150, 152, 154, 158, 165, 166, 209
Низамов И.Д., 387, 447, 508
Низамов И.С., 387, 447, 508
Никитина Е.В., 334
Никитина Л.П., 407
Никитина М.М., 110
Никифоров Е.А., 443
Никифоров А.А., 269
Никифоров Е.А., 399
Никонова А.А., 100
Новикова А.О., 270
Новикова С.О., 196
Носова Н.М., 271
Нохрин К.А., 62, 87
Нургалиев А.М., 461
Нурмухаметова К.Р., 111
Обыденник А.Ю., 474
Обыденнов Д.Л., 430, 437
Обыденнов К.Л., 403
Овсюкова Т.Д., 63
Окулова А.И., 275
Ольхов А.А., 80
Ординарцев Д.П., 106, 122
Оруджев Ф.Ф., 309

- Осинкин Д.А.*, 356
Осипенко А.А., 272
Осипов Н.Г., 462
Осипова А.И., 102
Осипова В.А., 108, 112, 209
Осмнин А.Э., 463
Останина Т.Н., 360
Остапчук Е.А., 273, 274
Остроушко А.А., 327, 365
Охохонин А.В., 121, 133, 141, 161
Павлов П.Т., 197, 204
Пагалешкин Д.А., 311
Паллаева Т.Н., 60
Панкрушина Е.А., 257, 289
Папина Т.С., 178
Парфенова В.В., 465
Пархамович В.Д., 466
Патраков Е.И., 10
Патрина А.Н., 461
Пахомов П.М., 30
Пачина С.П., 364
Пашкова Г.В., 100
Пегеев Н.Л., 467
Пелегов Д.В., 269
Первова И.Г., 129
Первова М.Г., 131
Первухина О.Е., 191
Переплетчиков К.О., 468
Переславцева К.А., 23
Перминова А.Н., 469
Пермякова А.Е., 365
Першина Л.С., 341
Пестерева Н.Н., 320, 325, 348
Пестов А.В., 76, 99, 118, 127, 128, 135, 150, 152, 154, 158, 166, 402, 406, 413, 421, 429, 449, 450, 455, 461, 462, 482, 501
Петракова В.В., 31
Петрова С.А., 238, 245, 257, 289, 294
Петрова Ю.А., 64
Петрова Ю.С., 97, 99, 111, 115, 117, 118, 127, 135, 146, 150, 152, 158, 165, 166
Печищева Н.В., 106, 122, 123, 359
Пикалова А.А., 374
Пикалова Е.Ю., 241, 249
Пирогов А.Н., 259
Пирогов М.А., 65
Плехович А.Д., 232
Плехович С.Д., 232, 491
Плешаков К.Д., 366
Плисс К.Ю., 264
Поздин А.В., 42, 63, 233, 275, 284
Поздняк А.А., 196
Поздняков Д.И., 379
Поздняков П.И., 433
Покатилов Ф.А., 18
Политов Б.В., 240
Пономарев Д.А., 66
Попов А.А., 25, 55, 80
Попов И.О., 311
Попова М.В., 67
Поротникова Н.М., 316
Посохина О.А., 197
Поспелова Т.А., 453
Постников М.С., 290
Постовалова А.Л., 276
Пошвина Т.А., 32, 64
Прокофьева М.С., 151
Просвирякова Ю.А., 68
Протопопова В.С., 133
Прытков В.А., 69
Пузырев И.С., 76, 482
Пьянков Д.Н., 342
Радомский П.В., 102
Разгуляева В.М., 343
Ремпель А.А., 359

- Рехман З.А.*, 70
Родионов К.А., 112
Розанова Е.Н., 24
Романеева О.И., 35
Романенко Г.А., 71
Романов С.Р., 457, 502
Ромашко П.Е., 282
Рубцов И.М., 198
Руденко К.В., 277
Рудометова Е.И., 118, 152
Русейкина А.В., 273, 274
Русинов В.Л., 95, 130, 132, 142, 148, 384, 385, 394, 399, 427, 445, 448, 458, 460, 466, 485, 486, 489, 507
Русинов Г.Л., 34, 440, 451
Русинова Е.В., 23, 27, 51, 53, 74, 78
Русских О.В., 365
Рустамова Дж.Т., 199, 200, 212
Рылкина М.В., 317
Рычков В.Н., 185
Рябов С.А., 88
Рябова Д.И., 72
Саватеев К.В., 385, 448, 460, 485
Савиных Ю.В., 459
Садыхов Т.Т., 211
Сайкова С.В., 224
Салоутин В.И., 463
Салахетдинова А.Р., 393
Салахлы А.М., 199
Салимгареева Е.Р., 137, 145, 153
Салин А.В., 393
Салоутин В.И., 131, 388, 469, 490
Сальникова У.Н., 278
Самойленко Э.А., 470
Самойлова Н.О., 471
Саморукова М.А., 131
Санина М.Ю., 310
Санникова Н.Ю., 208
Сафина Д.Р., 279
Сафиуллин А.Р., 396
Сафонов А.Н., 73
Сафронов А.П., 19, 21, 28, 39, 44, 45, 48, 58, 62, 84, 87
Сафронов Н.Е., 470
Сафронова В.А., 154
Саяпин Ю.А., 439, 484
Свалов А.В., 339
Свалова А.В., 280
Свалова Т.С., 125, 138
Светлов Д.А., 181, 201
Свиридова Е.В., 202
Седов А.Н., 472
Секерина А.Е., 281
Селезнёва И.С., 391
Селезнева Н.В., 218, 271, 298
Селиванова Н.М., 29
Селиверстов Е.С., 180
Селиверстов К.Е., 334
Селютина А.Е., 446
Селянина А.Д., 228, 242
Семенов В.С., 346
Семеняченко А.И., 208
Сёмкин М.А., 259, 282
Сергеева А.А., 344
Сергеева А.С., 203
Середа В.В., 246, 248, 299
Серов Н.С., 304, 410
Сибгатуллина Э.И., 345
Сидорова Л.П., 499
Сийдра О.И., 243
Силова А.Е., 270
Симонова Т.Д., 322
Сипатов И.С., 253
Ситников Л.В., 337, 338
Ситникова М.А., 204
Скрипов К.А., 74
Скрипов П.В., 12
Скрипченко С.Ю., 346

- Скрыльник М.Ю., 123
Славнов Т.Д., 283
Смелов А.О., 367
Смирнов С.В., 76
Смольников М.И., 284
Смородина А.А., 473
Соболева Е.А., 312
Соболева И.Г., 202
Соболева Л.А., 31
Соболь М.Е., 285
Созыкин Н.С., 262
Соколова И.Л., 474
Соловьев А.В., 345
Соловьева А.А., 472
Соловьева С.Е., 487
Соловьёва Я.В., 76
Солодовникова М.А., 286
Соломахина Е.Е., 295
Сорокин С.П., 475
Сорокина В.А., 476
Сосновских В.Я., 11, 430, 437, 452, 473, 493
Сотникова В.И., 77
Стадольникова П.Ю., 56
Старцева А.С., 133
Степанова М.И., 121
Степарук А.С., 451
Степарук Е.В., 430, 437
Степачёва А.А., 54, 477
Стерхов Е.В., 253
Стожко Н.Ю., 9, 140, 159
Стойков И.И., 382
Стрельцова Х.И., 113
Строганова Т.А., 434, 504
Стужук А.Н., 37, 89
Судакова А.Ю., 287
Суздальцев А.В., 355, 358
Сулейманова А.Ф., 377
Сульман А.М., 81
Сульман М.Г., 54, 56
Сунцов А.Ю., 240
Суржикова К.Д., 478
Сутугина К.А., 205
Суханов К.С., 285, 288
Суханов Ю.С., 155
Сушникова А.А., 106
Сырейщиков И.Л., 289
Сысолятина А.А., 108
Сюрдо А.И., 219, 265
Тагильцева А.С., 479
Тазин А.А., 508
Тараванов М.А., 52
Тарасов А.В., 206
Тарасов И.А., 313
Тарасов И.С., 397, 398
Тарасова Д.А., 368
Тарасова Н.А., 321, 324, 326, 328, 330, 331, 340, 342, 351, 372, 373
Тарутин А.П., 352, 357, 369
Тарутина Л.Р., 225, 369, 370
Твердохлебов Н.А., 378, 415, 418, 480
Терехова А.К., 481
Терешина Е.Д., 477
Терзиян Т.В., 28, 110, 327
Тимофеев К.А., 340
Титов А.А., 290, 474
Титова С.М., 185, 314, 346
Тихомирова К.Ю., 405
Тихонов А.Я., 443
Тихонов Б.Б., 56
Тишин Д.С., 420
Ткачев Н.К., 13, 337, 338
Ткаченко Е.В., 347
Ткаченко И.М., 494
Тобышева П.Д., 482
Токарева М.Д., 78
Толчев А.В., 371
Толщина С.Г., 451

- Тонкушина М.О., 327
Топоркова А.В., 314
Топчий А.И., 483
Тохтуева М.Д., 377
Тресцова М.А., 479
Тронов А.П., 371
Трофимов Б.А., 407
Трубицын М.А., 305, 306, 313
Трухинов Д.К., 79
Трушина Д.Б., 60
Трушников А.А., 291
Тукачев В.А., 292
Туленин С.С., 345
Тумасов В.Н., 506
Тураева И.О., 439, 484
Тушкова А.А., 348
Тюбаева П.М., 80
Тютюнник А.П., 267
Улитко М.В., 340
Уломский Е.Н., 384, 394, 427, 445, 458, 460, 486
Умуракова Л.Ф., 293
Упорова А.М., 156, 225, 226
Уразбахтин В.Р., 447
Ураков Г.В., 485
Урусова А.С., 223, 244, 255, 295
Усачев К.А., 349
Усольцев Я.А., 114
Утепова И.А., 390, 423, 479, 481
Уфлянд И.Е., 149, 162
Ушакова А.А., 486
Фадеев В.В., 371
Фатыхова А.М., 487
Федоров С.А., 222
Федорова В.П., 294
Федорова И.С., 372
Федосеев С.В., 488
Федотов В.В., 384, 399, 427, 445, 448, 458, 486
Федотов П.С., 311
Фесенко Е.А., 489
Фефелова О.А., 490
Филатова А.Е., 81
Филимонов В.О., 483
Филимонова О.В., 115
Филиппов Д.Д., 52
Филиппова Н.А., 386
Филонова Е.А., 241, 249
Фисюк А.С., 432
Флигинских Д.Е., 491
Фомин Т.О., 492, 495
Фомичева Е.А., 157
Франк Я.А., 35
Фролова Е.А., 158
Фурда Л.В., 313
Хабибова А.И., 133
Хайруллина Д.Ю., 207
Хамзина Е.И., 9, 159
Хамидуллин Т.Л., 82
Хамидуллина Л.А., 482
Ханнанов А.А., 69
Хардина П.А., 493
Харитоновна А.В., 198
Хаширова С.Ю., 169
Хижняк С.Д., 30
Хмеленини Д.Н., 60
Ходимчук А.В., 315, 316
Холманских И.А., 160
Холмогорова А.С., 108, 112, 154, 209
Хонина Т.Г., 419, 420
Хорькова А.Н., 107
Храповицкая К.С., 494
Христолюбова Е.Г., 116
Цветков Д.С., 246, 248, 262, 299
Цейтлер Т.А., 499
Цмокалюк А.Н., 95, 144, 155, 453
Цыганенко П.А., 495
Цыганов Н.С., 83
Цыганок М.Е., 321

- Цытышева И.П.*, 408, 476
Чаркин Д.О., 243
Чарушин В.Н., 34, 399, 443, 454
Часова В.О., 467
Чвилёв А.С., 117
Чеботарева Д.В., 161
Чеканова Л.Г., 188, 198
Челнокова И.А., 173, 174, 182, 189, 196, 207
Червонная Н.М., 379
Черемисина П.В., 373
Черемных Л.А., 496
Черепанов В.А., 237, 288, 295
Черепанов И.С., 109, 392
Черепанова В.А., 374
Черникова С.Л., 506
Чернова С.П., 172, 183
Черноморова М.А., 162
Чернышев А.А., 360
Чернюк С.Д., 84
Четвертных Ю.А., 350
Чиликин А.В., 163
Чиндявская А.Н., 100
Чистякова М.М., 497
Чичаров А.А., 85
Чуб Е.В., 433
Чудаков Д.А., 508
Чупахин О.Н., 399
Чупахин О.Н., 390, 423, 443, 454, 479, 481
Чупахина Т.И., 156, 225, 226
Чупина В.П., 168
Чусовитина М.А., 118, 152
Чуфаров А.Ю., 267
Чырагов Ф.М., 192
Шабалина О.В., 100
Шабанов А.А., 393
Шадрикова В.А., 498
Шадрин И.А., 499
Шадрина М.А., 295
Шайдарова Л.Г., 173, 174, 182, 189, 196, 207
Шакунова Н.В., 500
Шамагулова К.А., 501
Шамарина К.А., 86
Шапоров М.В., 208
Шарафиева Э.Р., 442
Шахмурзова К.Т., 169
Шацаускас А.Л., 432
Шевелин П.Ю., 307, 308
Шевцов К.А., 213
Шевырин В.А., 139
Шергин А.В., 296
Шерокалова Е.М., 271
Шерчалова А.А., 446
Шиббаева К.О., 502
Шилин И.В., 297
Шилыковская Д.О., 119
Шиманская Е.И., 81
Ширяев А.К., 503
Ширяев Н.Р., 164
Шитиков Н.В., 504
Шишков А.В., 62, 87
Шпербер С.А., 298
Штин С.А., 120, 136, 151, 157, 163
Штин Т.Н., 14
Шуклина Н.Н., 88
Шульгин А.М., 71, 89
Шуматбаев Г.Г., 447
Шур И.М., 53
Шурпик Д.Н., 382
Шегольков Е.В., 388, 463, 469
Щербаков Н.Е., 90
Щербань М.Г., 61, 66, 68, 114, 195
Щербинин П.А., 209
Эйрих С.С., 187
Эльтерман В.А., 307, 308
Эркинов Ф.Г.У., 70

- Эрнандес Гарсиа Д.Д.*, 32, 64
Эфенди А.Дж., 199, 212
Эфрос К.А., 495
Юлмасов Г.С., 505
Юлова А.А., 210
Юльметова В.Н., 211
Юнисова Ф.А., 200, 212
Юнусов Н.Н., 165
Юрина Е.С., 506
Юрк В.М., 235
Юрченко Д.К., 118, 152
Юшкова А.В., 317
Яговитин В.Р., 507
Яговитин Р.Е., 299
Якимов Н.П., 33, 91
Яковенко А.А., 52
Яковлев А.А., 508
Якурнова О.Д., 166
Яныбаева Е.В., 153
Ярошенко Ф.А., 270
Яшкильдина С.П., 425, 456
Яшкин С.Н., 168, 181, 201, 213
Яшкина Е.А., 181, 213

СОДЕРЖАНИЕ

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ ПРИГЛАШЕННЫХ УЧАСТНИКОВ	7
СЕКЦИЯ ФИЗИКОХИМИИ ПОЛИМЕРНЫХ И КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ	15
СЕКЦИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ХИМИИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ	93
СЕКЦИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ И СТРУКТУРЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ	215
СЕКЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	301
СЕКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	375
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	509

Научное издание

ПРОБЛЕМЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ХИМИИ

Тезисы докладов XXXIII Российской молодежной научной конференции
с международным участием, посвященной 100-летию
со дня рождения профессора В. Ф. Барковского
Екатеринбург, 24–27 апреля 2023 года

Ответственный за выпуск
Волкова Надежда Евгеньевна

Оригинал-макет – В.В. Серeda
Тезисы не редактировались

Электронное сетевое издание
размещено в архиве УрФУ
<http://elar.urfu.ru>

Подписано в печать 23.06.2023. Формат 70×100¹/₁₆.
Уч.-изд. л. 34,17. Объем данных 10,3 Мб.

Издательство Уральского университета
620000, Екатеринбург-83, ул. Тургенева, 4
Гарнитура Таймс.

Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-90-13, 358-93-22, 350-58-20
Факс: +7 (343) 358-93-06
E-mail: press-urfu@mail.ru
<http://print.urfu.ru>