

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА  
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

# ПРОБЛЕМЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ХИМИИ

Тезисы докладов  
XXXIV Российской молодежной научной конференции  
с международным участием, посвященной 190-летию  
со дня рождения Д. И. Менделеева

Екатеринбург, 23–26 апреля 2024 года



Екатеринбург  
Издательство Уральского университета  
2024

УДК 54(063)

П 781

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. XXXIV Рос. молодеж. науч. конф. с международ. участием, посвящ. 190-летию со дня рожд. Д. И. Менделеева, Екатеринбург, 23–26 апр. 2024 г. / Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Уральский федеральный университет. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2024. – 415 с. : ил. – ISBN 978-5-7996-3501-5. – Текст : электронный.

ISBN 978-5-7996-3501-5

В сборнике представлены результаты исследований по четырём научным направлениям: физикохимии полимерных и коллоидных систем, аналитической химии, физической химии и органической химии.

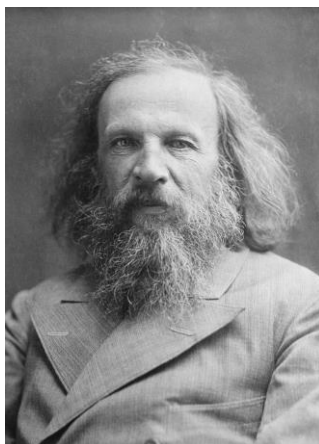
Для специалистов, занимающихся вопросами теоретической и экспериментальной химии, а также студентов, аспирантов и научных сотрудников.

УДК 351

ISBN 978-5-7996-3501-5

© Уральский федеральный университет, 2024

## ДМИТРИЙ ИВАНОВИЧ МЕНДЕЛЕЕВ КОТОРОГО МЫ НЕ ЗНАЕМ



Большинство химиков знают Дмитрия Ивановича Менделеева как химика, а на самом деле, если исходить из опубликованных им статей, брошюр и книг, его по праву можно назвать самым эрудированным и многогранным ученым исследователем своего времени.

Вот только малая часть его увлечений и интересов.

Дмитрий Иванович Менделеев был не только учёным-химиком, но и настоящим патриотом. В своём так и не отправленном письме русскому государственному деятелю, министру путей сообщения и министру финансов С. Ю. Витте, Дмитрий Иванович писал: «... Третья служба моя Родине наименее видна, хотя заботила меня с юных лет по сих пор. Это служба по мере сил и возможности на пользу роста русской промышленности».

Ученый самое пристальное внимание уделял кораблестроению и освоению арктического мореплавания, о чем написал около 40 работ. Менделеев принимал непосредственное участие в строительстве первого в мире арктического ледокола «Ермак», который был впервые спущен на воду 29 октября 1898 года. За такой неоценимый вклад в развитие отечественного кораблестроения, а также за освоение Арктики в честь Менделеева назвали один из подводных хребтов Северного ледовитого океана. Пятнадцать последних лет жизни Менделеев посвятил государственной службе. В 1893 году ученый возглавил Главную палату мер и весов, где проявились его лучшие деловые качества. Под его руководством была проведена титаническая работа по восстановлению прототипов русских мер длины и веса — фунта и аршина. Ученый, проведя тщательный сравнительный анализ, добился факультативного использования метрической системы в России, тем самым фактически подготовив ее обязательное применение. Менделеев самостоятельно сконструировал сверхточные весы для взвешивания газообразных и твердых тел.

Великий учёный внёс огромный вклад в равноправие полов. Он начал принимать на работу в Главную Палату мер и весов женщин, не считаясь с тем, что в ту эпоху такое занятие считалось неподходящим для дам. Отчасти благодаря Менделееву в России женщины обрели возможность получать высшее образование. Он был одним из первых лекторов, ведущих курсы для слушательниц.

Из записей доподлинно известно, что великий химик в течение многих лет разрабатывал конструкцию летательного аппарата. В 1875 году им был разработан проект стратостата. Хорошенько изучив труды Леонардо да Винчи, Менделеев построил работоспособный аэростат с двигателями. В 1885 году Менделеев представил свой проект воздушного шара с двигателями и герметичной кабиной, который смог бы подняться в верхние слои атмосферы. Однако проект так и не был реализован. Менделеева захватывали не только изобретения, но и сами полёты — он летал на аэростатах неоднократно. Первый полёт был совершён химиком в 1878 году, следующий случился через девять лет, когда Менделеев в одиночку поднялся на воздушном шаре «Русский» на высоту более трёх километров, чтобы произвести ряд измерений. Полёт продлился около трёх часов. За это время Менделеев смог понаблюдать за полным солнечным затмением, измерить давление и температуру.

Великий ученый сделал так много, что остается удивляться, как все это было под силу одному человеку. Сам же Менделеев, слыша от современников слова о гениальности, отвечал так: «Гений? Какой там гений! Работал всю жизнь — вот вам и гений».



**СЕКЦИЯ ФИЗИКОХИМИИ  
ПОЛИМЕРНЫХ И КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ**



## КОМПОЗИТНЫЕ ФЕРРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ: СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИСТИКИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В БИОМЕДИЦИНЕ

*Шабандров П.А.<sup>(1,2)</sup>, Сафронов А.П.<sup>(1)</sup>*

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

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

Технологии получения, исследования и применения новых видов биоматериалов активно развиваются в последние десятилетия и в значительной мере определяют современный уровень развития многих прикладных дисциплин. На сегодняшний день материалы на основе полимерных гелей являются одними из наиболее востребованных в различных областях биомедицины и с успехом применяются в тканевой инженерии. Их функциональность можно значительно увеличить, за счет введения в их состав магнитных микро- и наночастиц, получая в результате композитные гели (феррогели) с новыми свойствами.

Целью настоящей работы стали разработка методики синтеза пластинчатых феррогелей в виде пластин и в виде крупных микросфер на основе полиакриламида (ПАА), проведение их физико-химической аттестации и оценка их потенциального использования в задачах биомедицины

Феррогели ПАА пластинчатой формы получали методом радикальной полимеризации акриламида в 1.6 М водном растворе с использованием специально приготовленной феррожидкости. В качестве сшивающего агента, инициатора полимеризации и ускорителя реакции применяли метилendiакриламид, пероксодисульфат аммония и N,N,N',N'-тетраэтилметилendiамин (TEMED) соответственно. Синтез сферических композитных гелей с внедренными наночастицами маггемита ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) проводили с использованием дополнительного компонента – альгината натрия, в результате чего получали образцы с различным типом полимерной сетки.

Показано, что процесс перехода сферического геля от комбинированной сетки полиакриламид/альгинат – полиакриламид существенно увеличивает средний диаметр и степень набухания образца. При этом концентрация магнитных наночастиц в набухом феррогеле уменьшается практически вдвое. Основной причиной такого поведения является диффузия мономера во внешний раствор

Проведены эксперименты по оценке биосовместимости пластинчатых феррогелей. Установлено отсутствие цитотоксичности данного материала, а также позитивное влияние наночастиц оксида железа на адгезию и пролиферацию клеточных культур.

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

**THE STRUCTURAL AND OPTICAL FEATURES OF POLYVINYL  
ALCOHOL-CARBOXYMETHYL CELLULOSE BLEND FILMS  
BEFORE AND AFTER GAMMA-IRRADIATION**

*Elkalashy Sh.I.<sup>(1,2)</sup>, Vshivkov S.A.<sup>(1)</sup>, Zaki M.F.<sup>(2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Ural Federal University

620002, Ekaterinburg, 19 Mira Street

<sup>(2)</sup> Egyptian Atomic Energy Authority

Cairo, Egypt

To create new materials with improved properties, researchers have been drawn to combine polymers instead of using polymers alone. Carboxymethylcellulose (CMC) and polyvinyl alcohol (PVA) are very suitable polymers for blending due to their biocompatibility and water solubility. Furthermore, because the hydroxyl group (OH) in the PVA and CMC structures is present inside the chain backbone, inter- and intra-hydrogen bonding can form. Exposure to gamma rays is one of the common methods used for sterilizing polymers in packaging and biomedical applications. Polymers exposed to gamma radiation may be destroyed or altered via crosslinking, depending on the dose of radiation used. The current study aims to modify the properties of fabricated polymer films and investigate their sensitivity to gamma radiation with an intensity of 100 kGy.

CMC (degree of substitution = 0.7 and  $M_n = 1.2 \times 10^5$ ) and PVA ( $M_n = 1 \times 10^6$ ) were purchased from Aqualon-Hercules and QualiChem company, respectively. PVA and CMC solutions were prepared separately, and then mixed. PVA/CMC blend films were fabricated with different concentrations of CMC in the PVA matrix. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy was used to reveal the characteristics of the functional groups of the prepared films. The optical parameters were estimated using UV-visible spectroscopy. Also, the examination of the photoluminescence both before and after 100 kGy gamma irradiation has not been discussed recently. The films were exposed to 100 kGy using a Co-60 gamma source (at the Nuclear Research Center, EAEC, Cairo, Egypt). FTIR analysis of the PVA-CMC blend film revealed the formation of new bands after exposure to gamma rays, which suggests that the blend matrix is vibrating and/or stretching. It shows how the intermolecular forces of the H-bond between PVA and CMC change when they are combined. UV-vis spectra revealed a redshift in the PVA-CMC films' absorption edge, which was brought on by defects that developed following exposure to a 100 kGy gamma ray. Additionally, following exposure to 100 kGy gamma rays, the optical parameters, such as refractive index and optical conductivity, were slightly adjusted. Exposure to gamma radiation causes polymer chains to break, the degree of disorder to increase, free radical mobility to increase, and the number of excited states to rise. After exposure to 100 kGy, the PL emission spectra of the unirradiated films were shifted toward a lower wavelength. The obtained blend films with tuned optical parameters can be used in optoelectronic components. PVA-CMC blend films are a promising option for optical applications and can be improved with radiation technology.

**ANTIBACTERIAL PROPERTIES OF MODIFIED COTTON FABRIC***Humbatov S.I., Bayramov Y.G., Alosmanov R.M., Buniyat-zadeh I.A.*

Baku State University

AZ 1148, Azerbaijan, Baku, Z. Xalilov 23

Bacterial infectious diseases are known to be one of the most serious problems facing healthcare. According to statistics, infections caused by *Shigella flexneri* cause 1.5 million deaths annually due to contamination with these bacteria, primarily in food and beverages. The use of functionally new environmentally friendly materials to solve this problem increases the need for renewable, biodegradable and sustainable materials and one of the most promising in this aspect are fabrics made of natural fibers including cotton. Much research carried out in recent decades is based on the creation of materials, in which cotton (cotton fiber, cotton cellulose) is used as a matrix for various modifications. Furthermore, there is a growing interest in the preparation and application of nanoscale metal oxide coatings on cotton.

This work presents the results of study on cotton fabric with zinc oxide nanoparticles. The initial (provided by “MKT Production Commercial” LLC, Mingachevir, Azerbaijan) and modified cotton fabric was used as a matrix to prepare the samples. The modification of the matrix was carried out using maleic anhydride in the presence of benzoyl peroxide in soft conditions. Zinc oxide nanoparticles were obtained using chemical precipitation of zinc chloride or zinc sulphate aqueous solutions at the required pH medium. The nanoparticles were immobilized in cotton fabric *'in situ'* and *'ex situ'* to create a bactericidal material. The cotton samples prepared with zinc oxide nanoparticles were analyzed for static exchange capacity (SEC) and subjected to UV-visible analysis. The SEC analysis of the obtained samples has shown that the SEC values are within the range of 3.8988 mEq/g - 1.3528 mEq/g.

Tests were performed to evaluate the antibacterial activity of cotton samples with ZnO nanoparticles against gram-positive (*Staphylococcus aureus*) and gram-negative (*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*) bacteria, *Candida albicans* strain as a sample of fungi, and *Bacillus anthracoides* as a representative of spores. *Klebsiella pneumoniae* was used as a sample of capsular bacteria. The antibacterial and antifungal properties were investigated using the disc-diffusion method. The results showed better antibacterial activity of ZnO nanoparticles onto cotton samples against *Candida albicans*, *Pseudomonas aeruginosa*, and *Staphylococcus aureus*. The active inhibition zone for studied samples was around 5 - 25 mm.

**THERMODYNAMICS OF THE SORPTION PROCESS  
OF ZINC AND IRON IONS BY THE MODIFIED POLYMER**

*Karimova E.S.*

Baku State University

AZ 1148, Azerbaijan, Baku, Z. Halilov 23

DSSC grade butadiene styrene rubber modified by oxidative chlorophosphorylation method was used as a sorbent for zinc and iron ions. The thermodynamics of the sorption process was studied. Thermodynamic parameters such as enthalpy ( $\Delta H^\circ$ ), entropy change ( $\Delta S^\circ$ ) and Gibbs free energy change ( $\Delta G^\circ$ ) were calculated to determine the thermodynamic feasibility and spontaneous nature of adsorption. The values of  $\Delta H^\circ$  and  $\Delta S^\circ$  were determined using the following equation:  $\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$ , where  $K_d$  - distribution coefficient (L/g), represents the equilibrium constant, which can be expressed as the ratio of the amount of sorption at equilibrium ( $q_e$ , mg/g) to the equilibrium concentration ( $C_e$ , mg/L) ( $K_d = q_e/C_e$ ),  $R$  is the universal gas constant ( $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ),  $T$  is the temperature (K).

The values of  $\Delta H^\circ$  and  $\Delta S^\circ$  were calculated from the slope and intercept of the linear plot of the dependence of  $\ln K_d$  on  $1/T$  for the sorption of zinc and iron, respectively. The values of  $\Delta G^\circ$  at 293, 309 and 323 K were determined using the following equation:  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ . The calculated values of  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  and  $\Delta G^\circ$  for the sorption of zinc and iron are presented in Table.

**Values of  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  and  $\Delta G^\circ$  for sorption of zinc and iron ions  
by phosphorus-containing polymer sorbent at different temperatures**

Metal ion	$T$ (K)	$\Delta S^\circ$ (kJ/mol·K)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$r^2$	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)
$\text{Zn}^{2+}$	298	+0.2169	+53.447	0.9643	-11.189
	308				-13.358
	323				-16.612
$\text{Fe}^{3+}$	298	+0.2153	+49.290	0.9499	-14.869
	308				-17.022
	323				-20.252

The positive value of  $\Delta H^\circ$  indicates that the adsorption process is endothermic in nature, which is consistent with the results obtained on the effect of temperature on the sorption of zinc and iron ions. As can be seen in Table, the values of  $\Delta G^\circ$  are negative in the temperature range from 293 to 323 K, indicating the feasibility and spontaneity of the adsorption process at these temperatures. The negative values of  $\Delta G^\circ$  increased from -11.189 to -16.612 kJ/mol, from -14.869 to -20.252 kJ/mol for zinc and iron, respectively, with increasing temperature from 293 to 323 K, implying that lower temperatures facilitate adsorption. A positive value of  $\Delta S^\circ$  indicates that the sorption process involves a dissociative mechanism and reflects the affinity of the sorbent for the sorbate.

**INVESTIGATION OF THE OPTICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF POLYVINYL ALCOHOL DOPED WITH  $Mn_{0.4}Ni_{0.6}Fe_2O_4$  FILMS***Soliman T.S.<sup>(1,2)</sup>, Vshivkov S.A.<sup>(1)</sup>*<sup>(1)</sup> Ural Federal University

620002, Ekaterinburg, 19 Mira Street

<sup>(2)</sup> Benha University

13518, Benha, Egypt

Polymer materials reinforced with nanoparticles have gained huge scientific interest among most researchers because of their size- and amount-dependent properties. The polymer materials are characterized by their high flexibility and optical clarity but low refractive index. This limits their use in the field of optical device applications. Nanofillers can be added to the polymer matrix to get around this problem. The nanofillers directly affect the structure of polymer materials and change their optical properties accordingly. These novel materials, composed of polymers and nanofillers, have numerous uses in optoelectronics, airplanes, and car manufacturing. One of the most well-known artificial polymer materials characterized by its high transparency and good flexibility to form membranes is polyvinyl alcohol (PVA). Additionally, PVA has the OH-groups needed to form hydrogen bonds with other substances to create the polymer composite. Due to these unique properties, PVA has been used in various optical applications like light-emitting devices, sensors, and optical lenses.

Herein, the oxalate precursor method was used to synthesize  $Mn_{0.4}Ni_{0.6}Fe_2O_4$  NPs. The ambition of this study is to synthesize  $Mn_{0.4}Ni_{0.6}Fe_2O_4$  NPs and then spread them in PVA at various concentrations to improve their structural and optical parameters. The integration of  $Mn_{0.4}Ni_{0.6}Fe_2O_4$  into the PVA matrix is expected to tune the bandgap and the refractive index. X-ray diffraction (XRD) and Fourier transforms-infrared (FT-IR) spectroscopy were used to identify the change in the structure of PVA- $Mn_{0.4}Ni_{0.6}Fe_2O_4$  films. The UV-visible spectra were investigated for the PVA- $Mn_{0.4}Ni_{0.6}Fe_2O_4$  films via a UV-visible spectrophotometer.

XRD confirmed the formation of  $Mn_{0.4}Ni_{0.6}Fe_2O_4$  spinel with a cubic structure, and Rietveld analysis refined the unit cell parameters. The broadening of the characteristic peak in the PVA's XRD pattern indicates that the  $Mn_{0.4}Ni_{0.6}Fe_2O_4$  additive has destroyed the polymer's basic structure in the PVA matrix. Furthermore, accumulations of  $Mn_{0.4}Ni_{0.6}Fe_2O_4$  are the cause of the cluster formation in the PVA matrix. The PVA- $Mn_{0.4}Ni_{0.6}Fe_2O_4$  film's transmission and absorption spectra were recorded with the help of the UV-visible spectrophotometer. By utilizing the absorption coefficient, the optical parameters were accurately determined. The optical bandgap decreased from 5.53 eV to 4.83 eV and the Urbach energy increased from 0.46 eV to 2.14 eV when 4%  $Mn_{0.4}Ni_{0.6}Fe_2O_4$  was added to PVA. Furthermore, theoretical calculations revealed that the refractive index and extinction coefficient rose as the PVA matrix's  $Mn_{0.4}Ni_{0.6}Fe_2O_4$  content rose.

**ПРОЦЕСС САМООРГАНИЗАЦИИ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ  
НА ОСНОВЕ НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ  
L-ЦИСТЕИНА И ЦИТРАТА СЕРЕБРА**

*Аверкина М.А.<sup>(1,2)</sup>, Вишневецкий Д.В.<sup>(2)</sup>, Аверкин Д.В.<sup>(1)</sup>*

<sup>(1)</sup> Всероссийский научно-исследовательский институт  
физико-технических и радиотехнических измерений  
141570, г. Солнечногорск, рабочий поселок Менделеево,  
промзона ФГУП "ВНИИФТРИ"

<sup>(2)</sup> Тверской государственный университет  
170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33

Известно, что низкоконцентрированные водные растворы на основе серосодержащих аминокислот и солей серебра при смешении в определенных условиях образуют супрамолекулярные системы, частицы в которых обладают стабильными значениями электрофоретической подвижности и дзета-потенциала.

В работе проведено исследование процесса самоорганизации низкоконцентрированных водных растворов L-цистеина и цитрата различными физико-химическими методами.

Получение супрамолекулярных систем производилось путем смешивания растворов L-цистеина и цитрата серебра в молярном соотношении 1 к 1,25 в растворе лимонной кислоты с последующем хранением полученной системы при комнатной температуре без доступа света до полного диспергирования твердой фазы и образования окрашенного раствора желтого цвета, который являлся готовой супрамолекулярной системой. Установлено, что супрамолекулярным системам на основе L-цистеина и цитрата серебра (далее – ЦСРцит) характерно очень высокое значение удельной электропроводности (порядка 20 мСм/см) относительно систем на основе ацетата или нитрата серебра (порядка 0,5 мСм/см). Методом динамического светорассеяния установлено, что размер агрегатов в системах составляет порядка 500 нм в диаметре.

Измерения дзета-потенциала частиц проводились путем разбавления систем в 10 раз. Установлено, что системам после разбавления характерно уменьшение гидродинамических размеров агрегатов в 10–50 раз до среднего диаметра частиц 10–20 нм, при этом значение дзета-потенциала частиц находится в диапазоне от 40 до 70 мВ. Согласно данным УФ-спектроскопии установлено, что изучаемым системам характерно поглощение при длине волны 395 нм.

В результате можно предположить, что структурообразующими элементами в ЦСРцит являются наночастицы серебра, образующие субмикронные агрегаты. Дальнейшее изучение системы предполагает исследования методами ПЭМ и Масс-спектрометрии.



**ИССЛЕДОВАНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ  
НА ОСНОВЕ НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ  
L-ЦИСТЕИНА И АЦЕТАТА СЕРЕБРА  
ПРИ ДОБАВЛЕНИИ РАСТВОРА ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ**

*Аверкин Д.В.<sup>(1)</sup>, Вишневецкий Д.В.<sup>(2)</sup>, Балаханов Д.М.<sup>(1)</sup>*

<sup>(1)</sup> Всероссийский научно-исследовательский институт  
физико-технических и радиотехнических измерений  
141570, г. Солнечногорск, рабочий поселок Менделеево,  
промзона ФГУП "ВНИИФТРИ"

<sup>(2)</sup> Тверской государственный университет  
170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33

В настоящее время растет интерес в изучении низкомолекулярных соединений на предмет возможности их самосборки в различной дисперсионной среде. В виду того, что механизм самоорганизации таких систем очень чувствителен к условиям его проведения, то существует необходимость определения как механизма самоорганизации, так и конечную структуру, особенно важным является определение дисперсных параметров заряженных частиц.

В работе проведено комплексное исследование процесса самоорганизации низкоконцентрированных водных растворов L-цистеина и ацетата серебра в присутствии щавелевой кислоты. Процесс самоорганизации изучен с помощью измерения величины рН, методов вискозиметрии, УФ спектроскопии и динамического светорассеяния (ДРС).

Установлено, что в зависимости от условий введения щавелевой кислоты изменяются конечные свойства супрамолекулярной системы на основе L-цистеина и ацетата серебра (далее – ЦСРац). В случае введения более 0,5 мМ раствора щавелевой кислоты в уже готовый ЦСРац с концентрацией по аминокислоте 0,75 мМ происходит желирование и образование гидрогеля. Путем измерения дзета-потенциала частиц и размеров частиц методом динамического рассеяния света показывает, что часть агрегатов в процессе измерения остается в микроразмерном диапазоне, не распадаясь на стабильные заряженные частицы меньше 100 нм в диаметре.

Введение 0,2 мМ щавелевой кислоты в момент смешения ЦСРац позволяет получить супрамолекулярную систему со стабильными частицами и их упорядоченным распределением по гранулометрическому составу. Установлено, что все образованные агрегаты полностью разрушаются под действием прикладываемого напряжения в момент измерения дзета-потенциала частиц и их размер составляет порядка 50 нм в диаметре. Установлено, что введение щавелевой кислоты в момент смешения прекурсоров позволяет получить супрамолекулярную систему со стабильными частицами и их упорядоченным распределением по гранулометрическому составу. Предложен механизм самоорганизации систем.

## СТИМУЛОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ГЕЛЕВЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ТЕТРАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИСАХАРИДОВ

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

Иркутский государственный университет

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

Одно из популярнейших в настоящий момент направлений полимерной химии – это создание, так называемых «умных» материалов, способных направленно изменять свои свойства при незначительных изменениях характеристик окружающей среды. Гели являются наиболее востребованными полимерными системами в плане создания подобных материалов. Способность гелей к обратимому процессу «набухание – коллапсирование» в узком диапазоне параметров внешней среды имеет широчайшее практическое применение. Это системы преобразования различных видов энергии в механическую работу, системы направленной и контролируемой доставки лекарственных субстанций в живом организме, элементы мембранных и биотехнологий. Поэтому создание новых стимулочувствительных гелевых систем является весьма интересной и актуальной проблемой.

В свою очередь, способностью к формированию гелей обладают, как правило, полимеры с трехмерной сетчатой структурой. Вариантов получения подобных полимеров существует немало. В своей же работе для создания сетчатых полимерных систем мы выбрали подход, именуемый реакционным смешением полимеров с образованием парных полимеров.

В основу была заложена реакция между тетразольными и оксирановыми циклами, которые были введены в небольших количествах и случайным образом в структуру макромолекул реагирующих полимеров (см. рисунок).

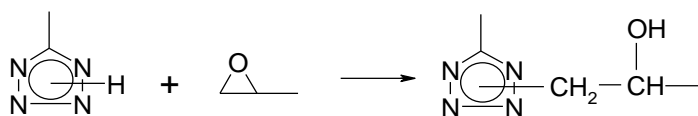


Схема синтеза парных полимеров

В качестве реагирующих полимеров были выбраны тетразолсодержащие полисахариды – крахмал, декстран, хитозан, а в качестве контрагентов оксирансодержащий гидрофильный полимер поливинилпирролидон (ПВПД(ВО)) и гидрофобный – полиметилметакрилат ПММА(ВО). Выбор последних направлен на получение сетчатых структур с повышенной водосовместимостью – системы с ПВПД и амфифильных сеток – системы с ПММА.

При реакционном смешении полимеров взаимодействие жестко- и гибкоцепного полимеров сопровождается гелеобразованием реакционной системы. Гидрогели на основе парных полимеров тетразолсодержащих полисахаридов, относятся к рН-чувствительным системам, с максимальным водопоглощением в щелочной области и амфолитными свойствами у парных полимеров на основе хитозана. Термочувствительные свойства проявились слабо.

## МАГНИТНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ В ПРОЦЕССАХ ФЛОКУЛЯЦИИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

*Алексеева А.А., Проскурина В.Е., Галяметдинов Ю.Г.*

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

Магнитные флокулянты являются предметом активного и всестороннего изучения в биохимии, медицине, при контролируемом высвобождении препаратов и доставке лекарств. Изменяя размер наночастиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и молекулярные параметры органической составляющей магнитных флокулянтов (МФ), можно влиять на их флокулирующую способность при воздействии внешнего магнитного поля. Наличие полисахаридов в составе МФ придает им биосовместимость, термостабильность и иммуногенные свойства.

В процессе синтеза были получены МФ на основе наночастиц магнетита и природных полимеров – цитрусовый пектин ( $\beta = 10$  мол.%,  $M = 2,3 \cdot 10^4$ ) и хитозан ( $\beta = 51,2$  мол.%,  $M = 8,3 \cdot 10^4$ ) и оценены их флокулирующие свойства на реальной дисперсной системе (ДС) – суспензии бентонитовой глины с  $R_{\text{ср}} = 0,76 \cdot 10^{-6}$  м и  $\zeta = -41,2$  мВ. Структура частиц магнетита подтверждалась методами просвечивающей электронной микроскопии и динамического рассеяния света. Близкое совпадение измеренных диаметров указывало на то, что частицы оставались неагрегированными и монодисперсными на протяжении всего процесса синтеза. Проанализирован процесс седиментации суспензии бентонитовой глины в средах с рН в интервале от 2,0 до 12. Оптимальным для флокуляции суспензии бентонитовой глины с участием МФ при концентрации  $C = 62 \cdot 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup> является рН = 10. Установлено влияние магнитного поля на ДС при варьировании расстояния между неодимовыми магнитами (N38, 1220-1250 мТл) в 1 и 4 см от измерительного цилиндра в горизонтальной плоскости на середине его высоты. С помощью тесламетра, оснащенного датчиком Холла, зафиксировали наибольшее значение внешнего магнитного поля при расстоянии магнитов от цилиндра в 1 см равное 43 мТл.

Полученные результаты позволяют прогнозировать эффективность и направленность седиментационных процессов в многокомпонентных дисперсных системах.

*Тезисы подготовлены 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, Фонда содействия инновациям в рамках гранта «Студенческий стартап» 3-я очередь СтС-307197 и Благотворительного фонда Владимира Потанина.*

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ СОЧЕТАНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ  
ДЛЯ СИНТЕЗА И МОДИФИКАЦИИ  
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ АЛКОКСИАМИНОВ**

*Аль-Карави Ф.Х., Колякина Е.В., Гришин Д.Ф.*

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского  
603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23

Процессы постполимеризационной модификации, позволяющие осуществлять сочетание макрорадикалов, являются весьма привлекательными методами, поскольку они открывают широкие возможности для преобразования линейных макромолекул в новые формы (блок-сополимеры, циклические, разветвленные и другие структуры). Полимеры, полученные с использованием метода радикальной полимеризации с переносом атома, будут иметь ω-концевой атом брома, который можно активировать и провести процессы сочетания макромолекул.

В последние десятилетия наиболее активно развиваются два подхода сочетания бромсодержащих макромолекул: Atom Transfer Radical Coupling (ATRC) и Radical Trap-Assisted Atom Transfer Radical Coupling (RTA-ATRC). Если ATRC позволяет получать полимеры лишь с заранее спрогнозированной удвоенной молекулярной массой (ММ), то в процессах осуществления RTA-ATRC в присутствии спиновых ловушек образуются высокомолекулярные алкоксиамины (ВАА) с включённым в центр полимерной цепи нитроксильным фрагментом, который также способен к дальнейшей модификации (см. рисунок).

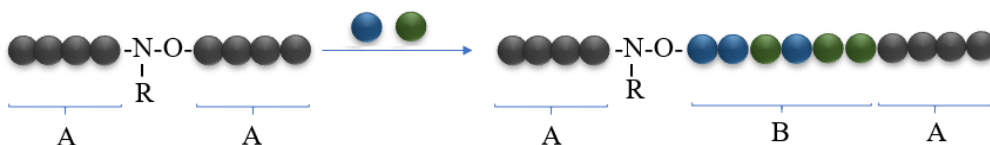


Схема получения блок-сополимера  
из высокомолекулярного алкоксиамина

Нами проведен синтез ВАА на базе полистирола по методике RTA-ATRC в присутствии каталитической системы CuBr(I) : Cu(0) : пентаметилдиэтилентриамин и спиновых ловушек: N,N – диметилглиоксальдинитрона (МДН) и С-фенил-N-трет-бутилнитрона (ФБН). Наличие в структуре нитроксильного фрагмента доказано проведением деструкции ВАА в среде ДМСО при 130 °С в присутствии кислорода воздуха со снижением молекулярной массы до значений исходного полимер. На основе ВАА при 130 °С в среде бензола синтезирован ряд блок-сополимеров типа АВА с N-изопропилакриламидом, акрилонитрилом и N-винилпирролидоном со стиролом. Структура блок-сополимеров подтверждена методами ИК- и ЯМР спектроскопии.

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

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

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

Полимерные наноконкомпозиты представляют интерес благодаря возможности вариационного подбора эксплуатационных свойств конечного материала и применения в различных областях жизни и деятельности человека, в том числе в качестве конструкционных материалов в медицине и биоинженерии. Гибридные наноконкомпозиты, как правило, проявляют синергизм свойств исходных компонентов. Добавление наночастиц с большой удельной поверхностью к полимерным матрицам приводит к усилению взаимодействия между макромолекулярными цепями и твердыми поверхностями. В результате чего наноконкомпозиты могут демонстрировать большую жесткость, прочность, термическую стабильность и барьерные свойства при очень низком содержании нанонаполнителя. Одним из методов анализа силы взаимодействия между полимерной матрицей и наполнителем является термодинамический подход, который дает возможность оценить энтальпию взаимодействия компонентов системы.

Целью данной работы было исследование межфазного взаимодействия наночастиц металлов (Al, Fe, Ti) с природным полисахаридом – альгинатом натрия. Образцы формировали методом полива на стеклянную подложку из водных суспензий наночастиц в растворе альгината в виде пленок с содержанием наночастиц от 10 до 90% (вес.). Для синтеза использовали альгинат натрия (Sigma-Aldrich) и наночастицы металлов, синтезированных в Институте электрофизики УрО РАН методом электровзрыва проволоки. Оценку взаимодействия на границе раздела фаз полимер-наполнитель проводили с помощью микрокалориметрии с использованием калориметра Кальве лабораторной конструкции. Экспериментально измеряли тепловые эффекты при растворении пленок композитов в воде при 298 К. Установлено, что все пленки в избытке воды растворяются с выделением тепла. С помощью термохимического цикла были рассчитаны значения энтальпии смешения ( $\Delta H_m$ ) композитных пленок во всем диапазоне степени наполнения. Поскольку компоненты композита взаимно не растворимы, эта величина характеризует межфазное взаимодействие наночастиц и полимерной матрицы. Для композитов на основе альгината натрия и наночастиц Al энтальпии смешения лежат в области отрицательных значений, что свидетельствует об энергетически выгодном взаимодействии на границе раздела фаз. В системе альгинат натрия/Ti значения энтальпии смешения лежат в положительной области, что говорит об отсутствии взаимодействия между полимером и наночастицами титана. В случае пленок на основе альгината натрия и наночастиц Fe наблюдается знакопеременная зависимость.

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

**ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА ЦИНКА  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХЛОРЦИНКАТНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ  
И СУЛЬФИДА НАТРИЯ**

*Арефьев А.А.*

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

Ввиду своих необычных свойств, которые зависят от размера, наночастицы полупроводников являются перспективными материалами. Важность изучения наноматериалов закреплена распоряжением Правительства РФ № 3684-р от 31 декабря 2020 года. Ионные жидкости (ИЖ) могут выступать как стабилизаторы и прекурсоры в синтезе наночастиц.

Целью данной работы было изучить влияние хлорцинкатных ИЖ на размер образующихся наночастиц сульфида цинка, синтезированных путем их взаимодействия с сульфидом натрия.

Получали наночастицы сульфида цинка взаимодействием эквимольных количеств ИЖ и сульфида натрия при комнатной температуре. Использовались пиридиниевые ИЖ вида:  $[\text{PyC}_{16}\text{H}_{33}]\text{Br}\cdot\text{ZnCl}_2$ ,  $[\text{PyC}_{12}\text{H}_{25}]\text{Br}\cdot\text{ZnCl}_2$ ,  $[\text{PyC}_{10}\text{H}_{21}]\text{Cl}\cdot\text{ZnCl}_2$ ,  $[\text{PyC}_8\text{H}_{17}]\text{Br}\cdot\text{ZnCl}_2$ ,  $[\text{PyC}_4\text{H}_9]\text{Br}\cdot\text{ZnCl}_2$ ,  $[\text{PyC}_4\text{H}_9]\text{Cl}\cdot\text{ZnCl}_2$ . Для оценки среднего размера наночастиц полупроводника по величине сдвига края фундаментального поглощения спектральным методом были записаны спектры поглощения в УФ-области золь сульфида цинка (см. таблицу).

**Данные УФ-спектроскопии  
о синтезированных наночастицах сульфида цинка**

№	Используемая ИЖ	$\lambda$ , нм	$d$ , нм
1	$[\text{PyC}_{16}\text{H}_{33}]\text{Br}\cdot\text{ZnCl}_2$	350	>34
2	$[\text{PyC}_{12}\text{H}_{25}]\text{Br}\cdot\text{ZnCl}_2$	225, 241, 266	2,0; 2,2; 2,7
3	$[\text{PyC}_{10}\text{H}_{21}]\text{Cl}\cdot\text{ZnCl}_2$	315	5,0
4	$[\text{PyC}_8\text{H}_{17}]\text{Br}\cdot\text{ZnCl}_2$	258	2,5
5	$[\text{PyC}_4\text{H}_9]\text{Br}\cdot\text{ZnCl}_2$	269, 298	2,8; 3,8
6	$[\text{PyC}_4\text{H}_9]\text{Cl}\cdot\text{ZnCl}_2$	311	4,6

При использовании всех ИЖ, кроме  $[\text{PyC}_{16}\text{H}_{33}]\text{Br}\cdot\text{ZnCl}_2$ , размеры наночастиц сульфида цинка составляли менее 5 нм. Наименьшие размеры частиц были получены при использовании  $[\text{PyC}_{12}\text{H}_{25}]\text{Br}\cdot\text{ZnCl}_2$ , что вероятно связано с наличием достаточно большого радикала у стабилизатора и его наибольшей, по сравнению с другими, поверхностной активностью, но при этом система получилась полидисперсной. Также можно сделать вывод, что отсутствие атома брома в анионе ИЖ приводило к получению наночастиц большего размера, вероятно, это связано с уменьшением размера аниона, что в свою очередь приводит к уменьшению размера двойного электрического слоя и уменьшению стабильности коллоидной системы.

## СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ХИТОЗАНА И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

*Балаховцев И.Д., Кижняев В.Н.*

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

Привитой радикальной полимеризацией 5-винилтетразола в присутствии хитозана были получены сетчатые привитые сополимеры, основная полимерная цепь которых представляла макромолекулу полисахарида, а боковые карбоцепные фрагменты поли-5-винилтетразол. Выявлено, что именно в данной системе реакции полимеризации предшествует стадия образования соли между полисахаридом и кислотным виниловым мономером, что подтверждается методами как УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопия, СНН- и термогравиметрическим анализом.

Установлено, что с увеличением содержания винилового мономера в исходной смеси возрастает степень прививки и доля звеньев 5-винилтетразола в образующемся привитом сополимере. В качестве инициаторов были использованы персульфат калия и динитрил азо-изомасляной кислоты. Использование перекисного инициатора способствует увеличению выхода привитого сополимера и степени прививки. Отмечено, что в водной среде и в смеси вода – ДМФА процесс полимеризации уже на начальных степенях превращений сопровождается гелеобразованием реакционной системы. Это является результатом формирования сетчатого привитого сополимера. Исследование кинетических закономерностей привитой полимеризации показало, что образование солевого продукта между 5-винилтетразолом и полисахаридом способствует некоторому увеличению полимеризационной способности винилового мономера. Результаты ДСК анализа продуктов полимеризации свидетельствуют об образовании привитых сополимеров. Средняя молекулярная масса привитых к хитозану цепей поли-5-винилтетразола составляет 100 кДа.

Полученные сетчатые привитые сополимеры, вследствие наличия в структуре цепей полисахарида основных аминогрупп и кислотных тетразольных циклов в боковых цепях, обладают полиамфолитными свойствами, вследствие чего способны к ограниченному набуханию в водных средах как в кислой, так и в щелочной области с образованием гидрогелей. Степень набухания гидрогелей определяется временными характеристиками процесса полимеризации и соотношением хитозан – виниловый мономер.

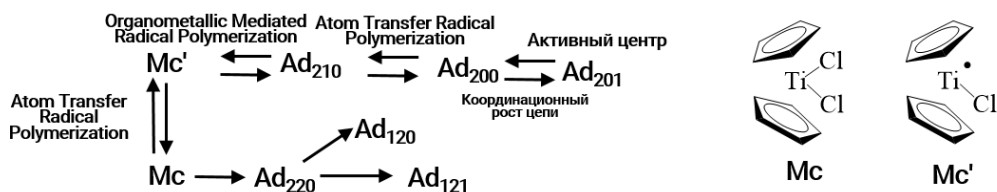
**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА  
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТНОГО МАКРОИНИЦИАТОРА,  
ПОЛУЧЕННОГО С УЧАСТИЕМ ТИТАНОЦЕНДИХЛОРИДА,  
НА СКОРОСТЬ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

*Бондаренко В.П.<sup>(1)</sup>, Терещенко К.А.<sup>(1)</sup>, Шиян Д.А.<sup>(1)</sup>,  
Осипов А.А.<sup>(1)</sup>, Улитин Н.В.<sup>(1)</sup>, Колесов С.В.<sup>(2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет  
420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68

<sup>(2)</sup> Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского  
центра Российской академии наук,  
450054, г. Уфа, пр. Октября, д. 71

Объект исследования данной работы – радикально-координационная полимеризация метилметакрилата, инициируемая пероксидом бензоила и протекающая с участием титаноцендихлорида. В этом процессе кроме радикального формируется дополнительный координационный канал роста цепи. Полученный полиметилметакрилат является макроинициатором. Он инициирует полимеризацию при добавлении новых порций мономера. Данное свойство можно использовать, чтобы применять композицию «макроинициатор – метилметакрилат» в качестве акрилового клея. Цель исследования – установить связь скорости отверждения клеевой композиции «макроинициатор + метилметакрилат» с составом макроинициатора и с условиями его синтеза. В процессе синтеза макроинициатора титаноцендихлорид образует с макрорадикалами аддукты  $Ad_{xyz}$ , отличающиеся количествами циклопентадиенильных колец  $x$ , атомов хлора  $y$  и скоординированных молекул мономера  $z$ . Схема образования этих аддуктов обоснована квантово-химическими расчетами и представлена на рисунке.



Формирование аддуктов  $Ad_{xyz}$  в процессе синтеза макроинициатора

На основе данной кинетической схемы создали кинетическую модель. Ее параметры нашли в результате решения обратной кинетической задачи. В результате вычислительных экспериментов установили следующие закономерности:

1. Концентрации координационных активных центров в макроинициаторе преимущественно возрастают как с увеличением температуры синтеза макроинициатора, так и с увеличением концентрации титаноцендихлорида.

2. С возрастанием концентрации координационных активных центров и температуры отверждения клеевой композиции наблюдается увеличение скорости отверждения клеевой композиции.



**ОСОБЕННОСТИ СТАБИЛИЗАЦИИ СУСПЕНЗИИ  
МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА,  
ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ**

*Бурбан Е.А., Свалов А.В., Курляндская Г.В.*

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

Магнитные наночастицы (МНЧ) оксида железа ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) привлекают к себе особое внимание как с точки зрения исследования фундаментальных физико-химических процессов явлений, так и с точки зрения практических приложений, включающих и биомедицинские направления. Для применения в биомедицине необходимо получить хорошо стабилизированные водные суспензии. Строение и свойства небольших одинаковых молекул определяются их химическими формулами, делая их неотличимыми друг от друга. МНЧ существенно отличаются друг от друга, даже в случае нескольких МНЧ той же самой партии. Электрофизические методы электрического взрыва проволоки (ЭВП) и лазерного испарения мишени, обеспечивают получение больших партий МНЧ, необходимых для решения биомедицинских задач.

В настоящей работе на основе одной партии магнитных наночастиц были исследованы электростатически стабилизированные водные суспензии маггемита двух типов: полученные или путем стандартной процедуры стабилизации с использованием ультразвука (1), или путем стабилизации в процессе обработки в шаровой мельнице (2).

Для получения суспензии готовили 0,2%-й раствор цитрата натрия, используя его в качестве электростатического стабилизатора. В полученный раствор объемом 200 мл (перемешивая) добавляли 5 г МНЧ и помещали в первом случае в чашу шаровой мельницы, а во втором – использовали ультразвуковую установку. При обработке в шаровой мельнице жидкая среда полностью закрывала шары из закаленной стали. Соотношение массы шаров к порошку составляло 66:1. Процесс образования двойного электрического слоя на поверхности МНЧ проводился в течение 1 часа. Суспензию из шаровой мельницы сливали в миску через сито, отделяя от шаров. Для определения концентрации МНЧ в суспензиях использовали полипропиленовую подложку, помещали на нее суспензию и высушивали до постоянной массы при  $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$ . Измерения размера частиц и дзета-потенциала МНЧ в водной среде проводили при помощи метода электрофоретического рассеяния света на анализаторе дисперсий Brookhaven 90VI-ZetaPlus. Обнаружено, что полученные суспензии имеют близкие характеристики: средний размер МНЧ составил 157 и 179 нм для суспензий типа 1 и 2 соответственно, при высокой стабильности и того, и другого типа суспензий (дзета-потенциала составил  $-40 (\pm 5)$  мВ).

*Исследование выполнено при поддержке гранта РФФ № 23-29-00025.*

**ВЛИЯНИЕ БУРА – ФОСФАТНО БУФЕРНОГО РАСТВОРА  
НА ВЯЗКОСТЬ И МАТРИЧНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ СИСТЕМЫ  
ТРИМЕТИЛМЕТАКРИЛОИЛОКСИЭТИЛАММОНИЙ  
МЕТИЛСУЛЬФАТА – ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ**

*Быков Д.С., Шулевич Ю.В., Богданова Т.П.,  
Духанина Е.Г., Навроцкий А.В., Новаков И.А.*

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

Распространенным способом синтеза полиэлектролитов является свободнорадикальная (со)полимеризация. Главным её недостатком является неконтролируемость процесса, который приводит к увеличению полидисперсности ( $K_d$ ) полимера. Ранее было показано, что матричная полимеризация ионных мономеров на мицеллах ПАВ в воде позволяет получать полиэлектролиты с заметно меньшей  $K_d$ , чем полиэлектролиты, полученные свободнорадикальной полимеризацией в воде при сохранении высокой молекулярной массы. В классической матричной полимеризации молекулярная масса и  $K_d$  получаемого полимера контролируется размерами используемой матрицы. Известно, что размер мицелл ПАВ в воде существенным образом зависит от добавленных электролитов. Как правило, введение электролита приводит к увеличению размеров мицелл, что должно закономерно привести к увеличению молекулярной массы полимера.

Целью данной работы является изучение влияния бора-фосфатного буферного раствора на матричную полимеризацию в мицеллярных растворах ПАВ. На данном этапе работ осуществлена радикальная матричная полимеризация триметилметакрилоилоксиэтиламмоний метилсульфата в мицеллярных растворах в бора-фосфатном буферном растворе. Синтез полиэлектролитов проводился в широком интервале концентраций ПАВ при эквимольном соотношении мономер/ПАВ, температура полимеризации составляла 60 °С, использовали инициатор 2,2'-Азобис(2-метилпропионамидин) дигидрохлорид (V-50), концентрация 0,5 ммоль/л. Кинематическая вязкость системы мономер-ПАВ и характеристическая вязкость полиэлектролитов измерялась с помощью вискозиметра Уббелодде с диаметром капилляра 0,54 мм, при 60 °С в буферном растворе и при 20 °С в 0,5М NaNO<sub>3</sub> соответственно. Зависимость кинематической вязкости от мольного соотношения мономер/ПАВ демонстрирует экстремальный характер. Наибольшая вязкость наблюдается при эквимольном соотношении реагентов. Что указывает на более сильную и большую адсорбцию мономера на поверхности мицелл ПАВ, что способствует полимеризации мономера по матричному механизму. Характеристическая вязкость полученных полиэлектролитов при эквимольном соотношении реагентов, возрастает с 1,95 дл/г до 3,79 дл/г при увеличении концентрации ПАВ с 0,1 до 0,3 моль/л. Применение бора-фосфатного буферного раствора в матричной полимеризации при эквимольном соотношении реагентов приводит к получению высокомолекулярных полиэлектролитов, которые можно применять в качестве флокулянтов.

**ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК  
НА ОСНОВЕ ПОЛИЦИКЛОЛЕФИНОВ МАРКИ TOPAS  
НА ТЕРМОДИНАМИКУ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ХЛОРОФОРМОМ**

*Воробьева А.Д., Терзиян Т.В.*

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

Объектами исследования были полициклоолефины торговых марок TOPAS-5013 и TOPAS-8007, представляющие собой сополимеры этилена и норборнена. Различие между марками состоит в том, что в полимере TOPAS-5013 на одно звено норборнена приходится одно звено этилена, а для полимера TOPAS-8007 – два звена этилена. Полимеры востребованы как оптические материалы и упаковка из-за своих эксплуатационных особенностей, таких как высокая прозрачность, прочность, жесткость, низкая плотность, хорошая диэлектрическая проницаемость, низкое двулучепреломление. Применение полимеров требует их переработки в пленки из гранул, производимых в промышленности. Получение пленок реализуется двумя основными способами: литье через расплав или через раствор. Представляет интерес изучить влияние способа получения пленок полициклоолефинов торговых марок TOPAS-5013 и TOPAS-8007 на термодинамику их взаимодействия с растворителем.

Целью данной работы стало изучение взаимодействия пленок полициклоолефинов с хлороформом методом изотермической микрокалориметрии.

Экспериментально были получены образцы пленок полициклоолефинов через расплав и через раствор в хлороформе. В калориметрических ампулах были приготовлены растворы на основе полученных пленок в хлороформе с концентрациями от 10–90 мас.%. Методом изотермической калориметрии измерены энтальпии растворения полициклоолефинов в виде пленок и энтальпии разбавления растворов в хлороформе. Измерения проводили на микрокалориметре типа Тиана – Кальве.

Концентрационные зависимости энтальпии разбавления растворов были использованы для расчета энтальпии смешения полимеров с растворителем с использованием термодинамического цикла Тагер-Домбек. Концентрационные зависимости энтальпии смешения были аппроксимированы уравнениями для расчета межмолекулярного взаимодействия и стеклообразной структуры полимеров. Рассчитаны параметры Флори-Хаггинса, доля метастабильных вакансий и энергия когезии макромолекул в объеме полимера. Полученные данные обсуждены с учетом мономерного состава сополимеров, а также структурной организации полициклоолефинов марки TOPAS.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 20-12-00031).*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТЕПЕНИ СШИВКИ ГИДРОГЕЛЯ ПОЛИАКРИЛАМИДА НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ВОДОЙ

*Воропаева М.А., Кузнецова Е.Д., Адамова Л.В.*

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

Полиакриламидные гели – новое поколение материалов, которые обладают уникальной способностью набухать, поглощая воду или другие жидкости, и удерживать её в больших количествах. Это позволяет использовать их в качестве водопоглощающих и водоудерживающих веществ. Гидрогели имеют широкое применение в медицине, где используются в качестве материалов для контактных линз, создания протезов сосудов и эмболов, лекарственных транспортных систем и т.д.; в почвоведении в качестве влагоудерживающих добавок для почв, которые повышают эффективность поливного земледелия; гидрогели актуальны и перспективны в борьбе с засухой, засолением и эрозией почв.

Одним из полимеров, способных образовывать гидрогели, является полиакриламид ПАА. Он относится к ряду доступных и сравнительно недорогих водорастворимых полимеров, обладающих уникальным комплексом прикладных свойств. Способность к набуханию гелей зависит ряда факторов, в том числе от степени сетчатости полимера, вследствие чего полимеры с разной степенью сшивки имеют разные спектры применения. В связи с этим представляет интерес исследование влияния степени сшивки полиакриламида на величину степени набухания и сорбционную способность гелей по отношению к воде.

Полиакриламидные гели со степенью сшивки 1:50, 1:100, 1:200, 1:300 получали методом радикальной полимеризации акриламида АА в водном растворе. Использовали АА производства фирмы «SIGMA-ALDRICH», USA. Концентрация мономера составляла 1.6 М, температура полимеризации 90 °С, сшивающим агентом являлся метилendiакриламид. Инициатором реакции полимеризации служил персульфат аммония. Полученные гидрогели полиакриламида промывали в дистиллированной воде в течение двух недель и сушили на воздухе при температуре 80 °С. Полноту удаления воды контролировали гравиметрически.

Равновесную степень набухания гелей определяли весовым методом, который включал в себя взвешивание образца, его высушивание до постоянной массы и повторное взвешивание. Равновесную изотермическую сорбцию паров воды при 25 °С изучали объёмным методом с помощью автоматического анализатора площади поверхности и пористости ASAP 2020 фирмы Micromeritics (США).

Обнаружено закономерное уменьшение степени набухания ксерогелей в воде с увеличением степени сшивки. Показано, что изотермы сорбции паров воды для гелей ПАА имеют вид вогнутых кривых, характерных для плотноупакованных стеклообразных полимеров. Сорбционная способность уменьшается с ростом степени сетчатости полимеров и коррелирует со степенью набухания.

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

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ КОЛЛАГЕНА,  
СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ ЖЕЛЕЗА III МЕТОДОМ  
ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО РАССЕНИЯ СВЕТА**

*Гильмутдинова Д.В., Терзиян Т.В.*

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

Биополимеры представляют собой разнообразные высокомолекулярные соединения, создаваемые организмами. Среди них выделяются полисахариды, полипептиды и полинуклеотиды. Примерами биополимеров являются, например, желатин и коллаген получаемые из соединительной ткани животных, и обеспечивающие ее прочность и упругость. Хитозан, извлекаемый из раковин моллюсков и альгинат натрия, добываемый из водорослей представляют собой полисахариды. Среди биополимеров коллаген выделяется своими уникальными свойствами, что делает его интересным для изучения и применения в различных технологических и медицинских приложениях.

Коллаген представляет собой белок, состоящий из трех связанных аминокислотных цепей. Желатин получается путем денатурации коллагена, что приводит к разложению молекул белка на отдельные полипептиды высокой молекулярной массы. Гидролизированный коллаген, в свою очередь, представляет собой результат гидролиза желатина и обладает специфическими химическими характеристиками и низкой молекулярной массой олигомеров.

Одним из актуальных направлений изучения биополимеров является исследование комплексообразования в растворах макромолекул коллагена и желатина под действием ионов металлов, в частности ионов железа III. Представляет интерес установление соотношения компонентов в процессе комплексообразования. В этой связи целью данной работы стало изучение концентрационных зависимостей систем коллаген/ Fe III методом электрофоретического рассеяния света (ЭФРС).

Метод ЭФРС основан на измерении заряда рассеивающих свет частиц в жидкой среде. Коллаген как белок в водной среде имеет заряд макромолекулярного клубка, который определяется его составом аминокислот. Для растворов коллагена различной концентрации были определены значения эффективного заряда макромолекул и pH среды. Обнаружено, что с увеличением концентрации биополимера заряд уменьшается по абсолютной величине. Также были получены концентрационные зависимости заряда макромолекул коллагена и pH в присутствии ионов железа III. Данные свидетельствуют о существенном изменении хода концентрационной зависимости в условиях комплексообразования. Данные работы позволяют рассчитать соотношение коллаген/ Fe III в структуре формируемого комплекса.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 20-12-00031.*

**ПОЛИЭФИРПОЛИОЛ VOLTORN И ЕГО СОПОЛИМЕРЫ  
С ЛАКТИДОМ И ЭТИЛЕНОКСИДОМ  
В КАЧЕСТВЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРНЫХ СУСПЕНЗИЙ  
В ПРОЦЕССАХ ГЕТЕРОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

*Гомзяк В.И.<sup>(1,2)</sup>, Рыжиков К.А.<sup>(2)</sup>, Нечаев И.И.<sup>(2)</sup>,  
Пронюшкин П.И.<sup>(2)</sup>, Шульгин А.М.<sup>(2,3)</sup>, Грицкова И.А.<sup>(2,3)</sup>*

<sup>(1)</sup> НИЦ «Курчатовский институт»

123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

<sup>(2)</sup> МИРЭА - Российский технологический университет

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

<sup>(3)</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

119334, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1

Данные об использовании нерастворимых в воде ПАВ для стабилизации полимерных суспензий впервые появились в литературе в конце XX столетия. К настоящему времени изучена полимеризация виниловых мономеров в присутствии биоразлагаемых поверхностно-активных веществ различного строения, а также в присутствии оксиэтилированных полипропиленгликолей типа плуроников. Показано, что в их присутствии образуются полимерные суспензии, устойчивые в процессе синтеза, содержащие полимерные частицы с диаметрами 0.1-1.0 мкм и узким распределением частиц по размерам. Концентрация ПАВ составляла 1–2 % мас. в расчете на мономер, а объемные соотношения мономер/водная фаза были равны 1:2, соответственно.

В работе представлены коллоидно-химические свойства полиэфирполиола *Voltorn* и полученных на его основе сополимеров с лактидом и этиленоксидом. Показано, что данные соединения образуют прямые эмульсии типа «масло в воде» и формируют прочные межфазные адсорбционные слои на поверхности капель мономера и на поверхности полимерно-мономерных частиц, обеспечивающие устойчивость и узкое распределение частиц по размерам. Эти свойства обусловлены тем, что данные ПАВ растворимы в мономере, несовместимы с образующимся полимером, обладают высокой поверхностной активностью на границе «мономерный раствор ПАВ – вода». Продемонстрировано участие полимера, образующегося в межфазном адсорбционном слое, в формировании структурно-механического барьера стабильности и показана возможность получения прямым синтезом полимерных суспензий с диаметрами от 0.1 до 1.7 мкм с узким распределением по размерам. Обращают на себя внимание концентрации ПАВ, используемые для обеспечения устойчивости реакционной системы, которые значительно меньше концентраций углеводородных водорастворимых ПАВ, традиционно используемых при эмульсионной полимеризации и сополимеризации виниловых и акриловых мономеров в аналогичных условиях.

**СИНТЕЗ ПОЛИУРЕТАНОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛЕНКАРБОНАТА, ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ТЕРМИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ***Гостева А.А.*

Институт высокомолекулярных соединений РАН  
НИЦ «Курчатовский институт»  
199004, г. Санкт-Петербург, В.О. Большой пр., д. 31

Актуальной на сегодняшний день задачей в производстве полиуретанов является разработка технологии их получения без использования изоцианатов. Поэтому в данной работе был предложен подход, связанный с проведением реакции между поливинилкарбонатом и диамином алифатической (поли(пропиленгликоль) бис(2-аминопропилового эфира), гексаметилендиамин), либо ароматической (бис[4-(4-аминофенокси)фенил]сульфон) природы. Методом радикальной полимеризации в растворе и массе получали поливинилкарбонат разной молекулярной массы ( $10 < M \cdot 10^{-3}$ , г/моль  $< 70$ ), после чего в диметилформамиде проводили сшивку его полимерных цепей с помощью диамина.

Покрытия и пленки полиуретанов формовали методом полива на стеклянной подложке и после удаления из них растворителя исследовали с помощью комплекса методов физико-химического анализа. Химическую структуру полученных полиуретанов подтверждали с помощью ИК-спектроскопии, термические свойства определяли методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), а испытания механических свойств проводились в режиме одноосного растяжения. Так путем варьирования молекулярной массы поливинилкарбоната и степени сшивки его макромолекул диаминами были получены термостойкие образцы полиуретанов со свойствами эластомеров, термопластов и реактопластов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (Фонда содействия инновациям) «УМНИК», договор №17795ГУ/2022 от 16.05.2022.*

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С КЕРАМИЧЕСКИМИ ЧАСТИЦАМИ  
ДИОКСИДА ТИТАНА ДЛЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ЛИТИЕВЫХ  
ИСТОЧНИКОВ ПИТАНИЯ**

*Гуменный И.В., Малкин А.Я., Говоров В.А.*

ИНХС РАН

119991, г. Москва, ул. Ленинский проспект, д. 29

Литий-ионные аккумуляторы интенсивно изучают уже более 30 лет, поскольку, на сегодняшний день, только они способны удовлетворять постоянно растущие требования различных технологий, начиная от портативных устройств и электромобилей и заканчивая сетевыми накопителями энергии. Однако безопасность их использования является одной из наиболее насущных проблем, препятствующая их дальнейшему развитию и применению.

Поэтому твердые электролиты являются одними из наиболее многообещающих кандидатов на замену легковоспламеняющихся и потенциально опасных жидких электролитов. Главным недостатком, ограничивающий их повсеместное использование – низкая ионная проводимость. Одним из способов решения данной проблемы является добавление наноразмерных керамических частиц, которые снижают кристалличность полимера и увеличивают удельную активную поверхность для лучшего движения ионов.

Поскольку полимерный электролит представляет собой смесь высоковязкую полимерной матрицы и различных добавок, то такую систему трудно диспергировать. Следовательно, хорошее смешивание является важным этапом для получения продукта высокого качества. Косвенным методом оценки стабильности и однородности электродной суспензии является реологический метод.

Целью данной работы было получение и исследование реологических свойств полимерных композиций на основе полисульфона и поливинилиденфторида, в которых варьировалось содержание проводящей добавки. В качестве добавки, улучшающей ионную проводимость, были выбраны наночастицы диоксида титана, концентрация которых варьировалась в широком диапазоне. Исследование реологических свойств было проведено в непрерывном и осцилляционном режимах сдвигового деформирования. По результатам исследования были получены оптимальные концентрации добавки. Из ряда смесей, затем, были получены тонкие пленки, в которых методом аналитической электронной микроскопии проводили оценку распределения частиц диоксида титана по объему всей пленки.

*Работа выполнена в рамках гранта РФФ № 23-69-10001.*



## ПРОИЗВОДСТВО ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОЛИЭФИРНЫХ СТЕКЛОПЛАСТКОВ МЕТОДОМ RTM

*Гусева Д.Д.*

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

Стеклопластик представляет собой композиционный материал, который состоит из синтетического полимерного связующего и стеклянного наполнителя. В стеклопластике сочетаются высокие прочностные, теплоизоляционные и диэлектрические свойства, низкая плотность и высокая химстойкостью.

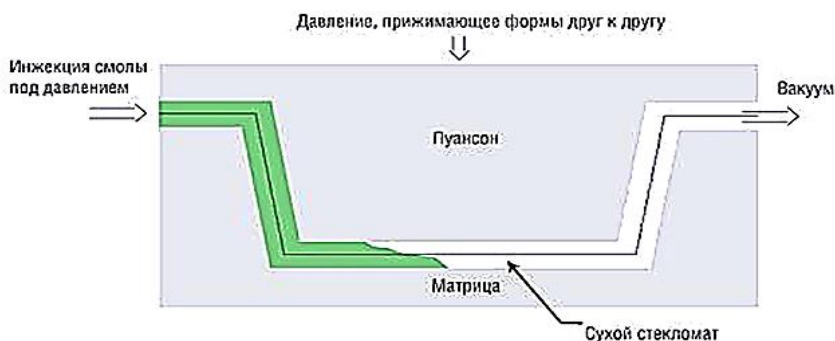
Таким образом, стеклопластик – это материал, предоставляющий широкие возможности для применения в разных отраслях, и продолжающий развиваться и улучшаться благодаря новым технологиям производства.

В данной работе представлена разработка производства изделий из полиэфирных стеклопластиков RTM.

RTM – это технология инжектирования ненасыщенной полиэфирной смолой в закрытых формах. Это самый качественный метод.

По этой технологии стекломатериал раскраивается и выкладывается на поверхность матрицы. На матрицу специальными прижимами прижимается пуансон. Благодаря специальному оборудованию смола вводится в форму под давлением, которое необходимо для получения нужного результата.

После полного пропитывания стекломатериалов смолой инжекция смолы прекращается. В форме застывает до полного застывания.



### Изготовление полиэфирного стеклопластика методом RTM

Технологическая оснастка для процесса «RTM» состоит из матрицы и пуансона представлена на рисунке.

Можно сделать вывод, что закрытое формование (RTM) позволяет существенно улучшить условия и производительность труда. Инжекционные установки позволяют исключить этап предварительной подготовки связующего.

## ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРОГЕЛЕЙ ПОЛИГИДРОКСИЭТИЛМЕТАКРИЛАТА

*Деринг Е.В., Нохрин К.А., Сафронов А.П.*

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

Гидрогели, в состав которых входят магнитные частицы, называются феррогелями. Данные материалы находят применение в медицине, биоинженерии, биотехнологии как биосенсоры, устройства для доставки лекарств, искусственные мышцы, системы очистки воды и в других направлениях. Главное преимущество феррогелей заключается в возможности управления их поведением с помощью внешнего магнитного поля. Для настройки важных функциональных характеристик феррогелей, определяющих область применения материала, таких как степень набухания и модуль упругости, можно регулировать концентрацию мономера и магнитного наполнителя в реакционной смеси.

Целью этого исследования был синтез феррогелей на основе полигидроксиэтилметакрилата (ПГЭМА), содержащих наночастицы магнетита  $Fe_3O_4$ , и исследование степени набухания и механических свойств при одноосном сжатии при воздействии внешнего магнитного поля, направленного параллельно и перпендикулярно относительно прикладываемой нагрузки.

Реакционная смесь для синтеза феррогелей состояла из водного раствора 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) с различными концентрациями мономера: 1.6, 2, 3, 4, 4.5, 5 и 5.5 моль/л. Сшивающим агентом являлся метилendiакриламид (МДАА) в мольном соотношении 1:100 к мономеру. В качестве магнитного наполнителя добавляли наночастицы магнетита  $Fe_3O_4$  в диапазоне от 10 до 40% по массе, а также получили образцы без магнитных частиц для сравнения. Был использован магнетит производства Alfa Aesar с удельной поверхностью  $6.9 \text{ м}^2/\text{г}$ , его частицы были квазисферической формы с диаметром около 190 нм. Реакцию полимеризации инициировали окислительно-восстановительной реакцией между пероксодисульфатом аммония (ПСА) и N,N,N',N'-тетраметил-1,2-этилендиамина (ТЕМЕД) при комнатной температуре.

Гидрогели, синтезированные при концентрации мономера менее 4.8 моль/л, имеют молочно-белый цвет и не прозрачны, что указывает на их гетерогенность. При более высокой концентрации ГЭМА гидрогели становятся прозрачными и гомогенными. Увеличение содержания магнитных частиц в полимерной сетке феррогелей ПГЭМА приводит к увеличению степени их набухания как гомогенных, так и гетерогенных гелей. Вероятно, это связано с низким адгезионным взаимодействием магнитных частиц с полимерной сеткой, что приводит к ее разрыхлению. Модуль упругости феррогелей измеряли путем последовательных нагружений при воздействии магнитного поля в диапазоне от 0 до 200 мТ. Обнаружено, что модуль упругости феррогелей заметно увеличивается под действием магнитного поля, параллельно направленного относительно нагрузки.

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

**ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ  
НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ  
НАНОЧАСТИЦЫ FeOx-ПОЛИОКСИПРОПИЛЕНДИОЛ-ВОДА**

*Ефимов И.А., Вишневков С.А.*

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

Магнитореологический эффект, то есть увеличение вязкости под действием магнитного поля, для своего теоретического описания и прогнозирования требует экспериментального изучения совместного влияния магнитного поля и деформирующего течения на динамику феррожидкостей. В этой связи требуются новые данные о влиянии магнитного поля и деформирующего течения на динамику таких систем. Так, например, до сих пор данные о влиянии концентрации магнитной жидкости на магнитореологический эффект малочисленны.

Целью настоящей работы явилось исследование влияния концентрации и магнитного поля на вязкость системы FeOx-полиоксипропилендиол-вода.

Использовали: полиоксипропилендиол, нанодисперсный порошок FeOx (диаметр частиц 140 нм), полученный методом электровзрыва проволоки, и дистиллированную воду. Растворы готовили смешением полиоксипропилендиола и воды (в массовом соотношении 9:1), последующим добавлением порошка наночастиц оксида железа и стабилизированием цитратом натрия. Систему диспергировали с помощью ультразвука. Были изучены системы с концентрациями FeOx 0.18, 0.38, 0.55, 0.76, 1.00 % масс.

Измерения вязкости растворов проводили с помощью модифицированного вискозиметра. Для изучения влияния магнитного поля на реологические свойства систем использовали магнит, создающий магнитное поле с напряженностью 3.7 кЭ и направлением силовых линий, перпендикулярным течению жидкости,

Наложение магнитного поля приводит к росту вязкости, что свидетельствует об ориентации макромолекул и их ассоциатов относительно силовых линий и агрегировании этих частиц. Концентрационная зависимость вязкости в магнитном поле описывается кривой с максимумом.

**СТАБИЛИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ  
В РАСТВОРАХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ***Зеленцов Д.О., Теллер Е.В., Игнатюк А.И., Петрова Ю.Ю.*

Сургутский государственный университет

628400, г. Сургут, пр. Ленина, д. 1

Использование наночастиц (НЧ) в химических методах увеличения нефтеотдачи (ХМУН) – одно из интенсивно развивающихся направлений в области новых материалов. Ключевым условием применения НЧ является их стабилизация в водных системах, в т.ч. в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые также используют для вытеснения нефти из пласта в ХМУН.

В работе исследовали НЧ оксида алюминия (Al-O), полученные плазма динамическим синтезом в Томском политехническом университете. Изучали влияние следующих ПАВ на стабильность водных дисперсий НЧ: додецилсульфат натрия (SDS), цетилтриметиламмония бромид (СТАВ) и Твин-80 (Tween 80). Стабильность 0.01% дисперсий НЧ в воде в присутствии ПАВ оценивали методом динамического светорассеяния (DLS) по гидродинамическому диаметру ( $D_h$ ) частиц, а также методом электрофоретического светорассеяния (ELS) по дзета-потенциалу частиц.

В отсутствие ПАВ Al-O НЧ образуют агрегаты ( $D_h$  285 нм) и положительно заряжены (дзета-потенциал 46.4 мВ). В молекулярных растворах SDS стабильность дисперсии снижается, по-видимому, по причине адсорбции ПАВ: увеличивается агрегация (~750 нм) и снижается дзета-потенциал (менее 30 мВ). Как мы полагаем, образование монослоя SDS на поверхности НЧ приводит к гидрофобизации частиц и снижает их агрегативную устойчивость. При дальнейшем увеличении концентрации SDS наблюдали снижение размеров агрегатов до ~410 нм и изменение заряда частиц (дзета-потенциала до -80 мВ), что, вероятно, можно объяснить образованием бислоя SDS.

В молекулярных растворах катионного СТАВ (< 1 мМ) также наблюдали существенную агрегацию частиц. При этом, в отличие от SDS, наблюдали рост дзета-потенциала до ~55 мВ, что вероятно можно объяснить адсорбцией ПАВ «хвостами» к поверхности НЧ. В мицеллярных растворах СТАВ (1-10 мМ) агрегаты частиц уменьшались (320-390 нм), а дзета-потенциал стремительно увеличился до 83 мВ.

В растворах Tween-80 в широком диапазоне концентраций от 2 до 100 мкМ дзета-потенциал системы варьировал от 39 до -42 мВ. При этом отмечали высокую неоднородность системы НЧ-ПАВ.

Следовательно, мицеллярные растворы SDS и СТАВ перспективны для стабилизации Al-O НЧ в водных дисперсиях, что вероятно обусловлено как их зарядом, так и способностью адсорбироваться на поверхности агрегатов НЧ.

*Исследования проведены при финансовой Правительства ХМАО – Югры (Приказ Департамента образования и молодежной политики ХМАО – Югры № 10-П-1534 от 20.06.2023, Проект № 2023-227-10).*

## ПОЛУЧЕНИЕ МОЗАИЧНОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ МИКРОГЕЛЕЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*Иващенко И.А., Алкубелат Р.С.А., Антонов Д.О., Миронов М.А.*

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

Аварийные разливы нефти, сложность их ликвидации и несоответствие современным требованиям экологической безопасности материалов, применяемых для сбора нефтепродуктов, ставят актуальными задачи разработки новых безопасных, эффективных и доступных решений для борьбы с нефтеразливами. Целью исследования явилось изучение вопроса о возможности создания недорого регенерируемого материала с переключаемой поверхностью для утилизаций искусственных загрязнений акваторий.

Нами была разработана методика создания мозаичного покрытия стекловолокна двумя сортами микрогелей целлюлозы. Для этого карбоксиметилцеллюлоза подвергалась переосаждению из водного раствора ацетонитрилом, а после растворению в диметилформамиде. Далее проводили модификацию целлюлозы, при этом часть образцов была модифицирована аминопроизводным флуоресцеина. После на основе данных образцов были приготовлены микрогели двух типов путем аккуратного титрования их растворов поливиниламином и добавления полиэтиленгликоля. Их смешение в равных пропорциях и последующее осаждение на стекловолокно приводило к образованию мозаичной структуры на поверхности материала. Визуализацию поверхности волокон проводили методом флуоресцентной микроскопии.

Таким образом, удалось продемонстрировать возможность создания мозаичного покрытия на поверхности стекловолокна из двух типов микрогелей. Данный метод функционализации поверхности обладает широким потенциалом практического применения, особенно в контексте получения инновационных материалов с переключаемыми свойствами. В рамках данного исследования планируется дальнейшая синтетическая модификация полученных пленок для контролируемого изменения гидрофобности поверхности волокна. Это позволит избирательно и обратимо сорбировать нефть и ее продукты с поверхности воды.

*Источник финансирования: исследование поддержано грантом Российского научного фонда № 23-23-00125.*

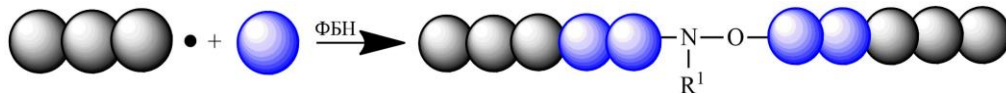
## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРОЦЕССА И ПРИРОДЫ ДЕОКСИГЕНАТОРОВ НА СОЧЕТАНИЕ БРОМСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИМЕТИЛАКРИЛАТА СО СТИРОЛОМ

Калинина Д.А., Колякина Е.В.

Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского  
603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, к. 5

В последние десятилетия активно развиваются методы обратимо-деактивируемой радикальной полимеризации, способствующие получению полимеров с четко установленными значениями молекулярных масс и низкой полидисперсностью. Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) является одним из самых простых и эффективных способов осуществления макромолекулярного дизайна и модификации полимерной цепи. Наличие  $\omega$ -концевого атома галогена полимера позволяет преобразовывать полимерную цепь в макромолекулы с другими концевыми функциональными группами. Замена атома галогена с помощью самых простых реакций сочетания дает возможность получить полимер с удвоенной молекулярной массой.

Реакции сочетания в присутствии спиновых ловушек по методу Radical Trap-Assisted Atom Transfer Radical Coupling (RTA-ATRC) позволяют не только увеличить выход продукта сочетания, но и встроить в середину полимерной цепи нитроксильный фрагмент, который может быть модифицирован при последующих реакциях (см. рисунок).



Сочетание полиметилакрилата со стиролом по методу RTA-ATRC

Нами разработан подход сочетания полиметилакрилата (ПМА), полученного методом ATRP и содержащего концевые атомы брома, со стиролом в присутствии *S*-фенил-*N*-трет.бутилнитрона (ФБН) при 30 и 60 °С в среде тетрагидрофурана (ТГФ) и диметилсульфоксида (ДМСО) при участии системы  $\text{CuBr}_2$ /пентаметилдиэтилентриамин на воздухе. В качестве восстановителей  $\text{CuBr}_2$  и деоксигенаторов применяли аскорбиновую кислоту, изоаскорбат натрия, соевый лецитин и карбогидразид. Степень сочетания для системы с аскорбиновой кислотой и карбогидразидом составила 84 и 79% соответственно, что говорит о наибольшей эффективности этих соединений в качестве восстановителей и деоксигенаторов. Наличие нитроксильного фрагмента в цепи было доказано проведением деструкции полимера при температуре 130 °С, приводящей к снижению молекулярной массы до исходных значений.

**ВЛИЯНИЕ ЦИТОХРОМА С НА СТРУКТУРУ МЕЗОФАЗЫ  
ВОДА/АОТ/ИЗОПРОПИЛМИРИСТАТ***Константинова М.А., Саутина Н.В., Галяметдинов Ю.Г.*ФГБОУ ВО «Казанский национальный  
исследовательский технологический университет»  
420015, Россия, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68

Лиотропные жидкие кристаллы (ЛЖК), образующиеся при самоорганизации поверхностно-активных веществ, при изменении концентрации, температуры и давления могут формировать кубические, гексагональные и ламеллярные мезофазы. Их преимуществом является структурное подобие мембранам, что позволяет рассматривать их в качестве универсальных средств для доставки биологически активных веществ, в том числе белков, пептидов и нуклеиновых кислот. Кроме того, ЛЖК фазы формируют мультиламеллярную липидную структуру, и, таким образом, продукт имеет большое сродство к коже и способствует ее регенерации.

Получены самоорганизующиеся системы вода/АОТ/изопропилмиристат. Построена фазовая диаграмма и найдено, что при концентрации поверхностно-активного вещества (АОТ), соответствующей 80 % масс. происходит появление широкой области жидкокристаллических структур. Путем исследования систем методами поляризационной оптической микроскопии (ПОМ), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и краевого угла смачивания было определено, что их структура соответствует гексагональной мезофазе жидких кристаллов, представляющей собой гексагонально упакованные длинные цилиндрические мицеллы.

В систему вода/АОТ/изопропилмиристат был введен небольшой гем-содержащий белок цитохром С. Методом УФ спектроскопии определено, что максимально возможная концентрация белка, которую можно ввести при сохранении мезофазы жидких кристаллов, составляет 0,0125 % масс. Определена температура фазового перехода жидкий кристалл – изотропная жидкость. Для исходной системы она составляет 44,5–47,2 °С (метод ДСК), а в случае измерения методом краевого угла смачивания, учитывающего предпереходные явления, она составила 45–55 °С. При введении белка фазовый переход происходит при более высоких температурах 66,8–69 °С, что является следствием взаимодействия аминокислотных групп, в том числе цистеина, входящих в состав белка с полярными группами АОТ.

Полученные модельные результаты могут быть полезны для прогнозирования и управления процессами транспорта лекарственных и биологически активных веществ с применением в качестве систем доставки лиотропных жидких кристаллов с гексагональной мезофазой.

**ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГЕЛЕЙ  
НА ОСНОВЕ ДИАЛЛИЛДИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА  
И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ВОДОЙ**

*Латыпова Ю.Ф., Кузнецова Е.Д., Адамова Л.В.*

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

Катионные полиэлектролиты используются как в линейной, так и в сетчатой форме для очистки воды, в нефтеперерабатывающей и горнорудной промышленности, медицине и т.д. Одним из таких полимеров является полидиаллилдиметиламмоний хлорид ПДАДМАХ. Четвертичные аммониевые группы ПДАДМАХ обеспечивают полимеру высокую растворимость в воде, для уменьшения которой его можно модифицировать путем сополимеризации. С этой целью можно использовать ионогенные полимеры, такие как полиакриловая кислота ПАК. Свойства таких систем в значительной степени определяются термодинамическим взаимодействием их компонентов.

Целью данной работы является исследование водопоглощения и термодинамических параметров взаимодействия сетчатых сополимеров ДАДМАХ и АК, содержащих разные соотношения компонентов в мономерной смеси, с водой.

Образцы индивидуальных сетчатых полимеров и сополимеров ДАДМАХ/АК получены радикальной полимеризацией при  $T = 90$  °С. Инициатором полимеризации служил персульфат аммония. В качестве сшивающего агента добавляли раствор метилendiакриламида в мольном соотношении 1:100 к мономеру. Удаление воды из образцов проводили сначала сушкой на воздухе при температуре 80 °С, а затем при остаточном давлении  $10^3$  Па, при 25 °С. Полноту удаления воды контролировали гравиметрически.

Весовым методом определены равновесные степени набухания гидрогелей. Объемным методом изучена равновесная изотермическая сорбция паров воды с использованием автоматического сорбтометра ASAP 2020 фирмы Micromeritics. Рассчитаны разности химических потенциалов компонентов  $\Delta\mu_1$ ,  $\Delta\mu_2$  и средние удельные энергии Гиббса смешения полимеров с водой  $\Delta g^m$ .

Обнаружено, что с увеличением массовой доли ДАДМАХ в сополимерах до 60% степень набухания  $\alpha$  монотонно возрастает. При дальнейшем увеличении содержания ДАДМАХ  $\alpha$  резко увеличивается. Это обусловлено увеличением объема сетки из-за отталкивания большого числа образованных положительно заряженных групп на цепях. Для индивидуального ПДАДМАХ наблюдается незначительный спад степени набухания из-за эффекта экранирования.

Показано, что с изменением соотношения компонентов сополимеров трансформируется вид изотерм сорбции, а также меняется количество сорбированной воды. Сорбционная способность коррелирует со степенью набухания.

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



## ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

*Макаров М.Ю., Русина Е.В.*

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

Поливиниловый спирт (ПВС) – линейный полимер с небольшой разветвленностью макромолекул, представляет интерес для исследований в связи с его применением в промышленности (в качестве эмульгатора), в медицине (для иммобилизации ферментов, доставки лекарственных средств, в качестве эмболизирующего агента в нейрохирургии) и в других областях техники. Масштабное использование ПВС обусловлено простотой его получения, водорастворимостью, способностью к гелеобразованию. Общей чертой растворов ПВС является зависимость их характеристик от процента ацетатных групп и термической предыстории. Известно, что водные растворы ПВС – системы нестабильные и при их хранении со временем наблюдаются увеличение мутности и вязкости вследствие образования ассоциатов макромолекул. Изучение растворов ПВС различными методами дает информацию о супрамолекулярной структуре, о взаимодействиях полимер-полимер и полимер-растворитель, о наличии внутри- и межмолекулярных водородных связей, приводящих к фазовому разделению и гелеобразованию. Поскольку ранее в работах кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений УрФУ было обнаружено влияние магнитного поля на реологические свойства и температуры кристаллизации ПВС, то представляло интерес получить данные о размерах супрамолекулярных образований в растворах ПВС и оценить влияние на них магнитного поля.

В работе исследованы водные растворы поливинилового спирта с молекулярной массой  $6 \cdot 10^4$  Да. Исследования оптической плотности растворов проводили на спектрофотометре СФ-56. Анализировали концентрационные зависимости оптической плотности растворов ПВС. Размеры ассоциатов рассчитывали методом спектра мутности. Обнаруженные закономерности влияния магнитного поля на размеры ассоциатов макромолекул обсуждены с позиции теории диамагнитных молекул с учетом межмолекулярных взаимодействий и формирования флуктуационной сетки зацеплений в растворах макромолекул.

## ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПОЗИТНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ С ЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА ТИТАНА

*Мансуров Р.Р.*

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

Полиэлектролитные гидрогели являются перспективным материалом для целей иммобилизации в них фотокаталитически активных частиц  $TiO_2$ , применяемых для очистки воды от органических загрязнителей. Целью данной работы являлось синтез и изучение функциональных свойств композитных полиэлектролитных гидрогелей с частицами диоксида титана.

Синтез гидрогелей на основе полимеров акриловой (АК) и метакриловой (МАК) кислот, а также их сополимеров с акриламидом проводили методом радикальной полимеризации мономеров в водном растворе. Инициатор – персульфат аммония. В качестве сшивающего агента использовали N,N-метиленакриламид. Ускоритель полимеризации – N,N,N',N'-тетраметил-этилендиамин (TEMED). Частицы  $TiO_2$  вводили в состав геля в виде суспензий. Противоионы в полимерную сетку гидрогелей вводили с помощью водного раствора гидроксида калия.

Равновесную степень набухания в воде определяли гравиметрическим методом по разности масс гидрогелей до и после сушки. Межфазное взаимодействие между поверхностью частиц  $TiO_2$  и полимерной матрицей исследовали методом изотермической микрокалориметрии. Фотокаталитическую активность (ФА) композитных полиэлектролитных гидрогелей оценивали по обесцвечиванию органических красителей в водной среде под воздействием УФ-облучения.

Изучение фотокаталитической активности композитных гидрогелей показало, что добавление кислот (АК или МАК) в состав сополимера с полиакриламидом снижает величину ФА в реакции фотокаталитического разложения молекул красителя, что обусловлено наличием межфазного взаимодействия в композитных полиэлектролитных гелях. Вероятно, что с наличием межфазного взаимодействия связана и фотодеградация полимерной матрицы композитных гелей при УФ-облучении. Для гидрогелей на основе полиакриламида фотодеградации полимерной матрицы не наблюдалось.

Таким образом, несмотря на повышенные значения степеней набухания, полиэлектролитные композитные гидрогели на основе ПАК/ПМАК, не проявляют высоких значений фотокаталитической активности, что обусловлено наличием межфазного взаимодействия между макромолекулами полимерной матрицы гидрогеля и поверхностью частиц  $TiO_2$ .

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

Получение экологически безопасных материалов – одна из основных задач современной полимерной химии. Данные материалы должны отвечать таким требованиям биоразлагаемость, нетоксичность и биосовместимость. В связи с этим в последнее время все большее внимание привлекают пленки из биополимеров. Природные гидрофильные полисахариды и белки, такие как альгинат натрия (NaAlg) и желатин (Gel) широко используются в косметической, пищевой и фармацевтической промышленности благодаря своим загущающим, гелеобразующим и пленкообразующим свойствам. Альгинат натрия – природный гидрофильный полисахарид растительного происхождения – соль альгиновой кислоты, получаемый путем щелочной экстракции морских бурых водорослей, является блочным сополимером, образованным Na-замещенными остатками двух уруновых кислот:  $\beta$ -D-маннуруновой и  $\alpha$ -L-гулуруновой, соединенными (1-4)-связью. Желатин представляет собой денатурированный, биоразлагаемый, высокомолекулярный полипептид, полученный путем переработки коллагена, извлеченного из тканей животных, таких как кожа, мышцы и кости.

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

Пленки NaAlg, Gel и смесей Gel-NaAlg во всем диапазоне соотношения компонентов получали методом полива из смешанных в разной пропорции 3 % водных растворов альгината натрия и желатина. Водные растворы готовили из соответствующих порошков альгината натрия и желатина, производства фирмы SigmaAldrich. Растворы смешивали при 50 °C. Пленки были высушены на воздухе при температуре 70 °C.

Измерения энтальпии растворения пленок NaAlg, Gel и смесей Gel-NaAlg в воде проводили на микрокалориметре типа Кальве лабораторной конструкции. На основании полученных экспериментальных данных были построены концентрационные зависимости энтальпии растворения пленок на основе альгината натрия и желатина в воде. Было установлено, что энтальпии растворения пленок Gel-NaAlg в воде принимают отрицательные значения, зависящие от концентрации. Экзотермический тепловой эффект увеличивается при увеличении концентрации альгината натрия в пленках. На основании полученных данных были вычислены значения энтальпий смешения желатина и альгината натрия. Было обнаружено, что значения энтальпии смешения желатина и альгината натрия близки к нулю в пределах экспериментальной погрешности.

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

**ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ЛИПОСОМ,  
ПОКРЫТЫХ РАЗЛИЧНЫМИ БИОПОЛИМЕРАМИ***Мензорова Я.А., Обайдаллах М.М., Миронов М.А.*Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В течение последних десятилетий наблюдается значительный рост интереса к разработке липосомальных препаратов как потенциальных систем адресной доставки, благодаря их преимуществам перед традиционными лекарственными формами. Однако немодифицированные липосомы при хранении обладают низкой коагуляционной стабильностью, а при введении в организм очень быстро захватываются клетками мононуклеарной фагоцитарной системы (МФС) и выводятся из кровотока. Для решения данных проблем было разработано большое количество методов, таких как добавки определенных липидных компонентов, физическая и химическая модификации и поверхностное покрытие полисахаридами, такими как декстран, гиалуронан, пектин, и хитозан.

Цель настоящей работы – изучение морфологии поверхности липосом в зависимости от вида полимера, используемого для покрытия. В качестве полимеров использовали фукоидан, свекловичный пектин, а также высоко- (НМР) и низкозамещенный (ЛМР) яблочные пектины.

Липосомы были получены с использованием технологии гидратации тонкой липидной пленки. Для получения положительно заряженных липосом в композицию добавляли пальмитоилхолин. Покрытие проводили путем постепенного добавления липосомальной суспензии к 0,2% раствору биополимера. Для подтверждения образования липосом с покрытием использовали ЯМР-спектроскопию.

Для измерения топографии поверхностей частиц использовался полуконтактный режим атомно-силовой микроскопии. Изображения, полученные с помощью атомно-силовой микроскопии, продемонстрировали, что наиболее грубой поверхностью обладают липосомы покрытые высокозамещенным пектином. Пектин сладкой свеклы образует плотную гладкую структуру. В свою очередь низкозамещенный пектин занимает промежуточное положение со слабовыраженной складчатой структурой поверхности. Фукоидан, обладая сильным отрицательным зарядом за счет высокого содержания сульфатных групп покрывает липосомы тонким гладким слоем без каких-либо структурных элементов.

Целью дальнейших исследований является изучение закономерностей между морфологией поверхности и свойствами получаемых липосомальных препаратов. Одной из приоритетных задач является определение скорости высвобождения лекарственных препаратов в зависимости от структуры липосомального носителя.

**СИНТЕЗ ГЕЛЕЙ СОПОЛИМЕРОВ  
ДИАЛЛИЛДИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА С АКРИЛОВОЙ  
КИСЛОТОЙ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ НАБУХАНИЯ В ВОДЕ**

*Миндияров Р.М., Кузнецова Е.Д., Сафронов А.П.*

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

На сегодняшний день заинтересованность в изучении полиэлектролитов растет связи с их востребованностью в таких сферах как медицина, биотехнология, наука, промышленность, сельское хозяйство и др. Полиэлектролиты бывают как с отрицательно заряженной цепью, полученные полимеризацией мономерных органических кислот (акриловой, метакриловой и др.), так и с положительно заряженными цепями, синтезированные на основе диаллилдиметиламмоний хлорида (ДАДМАХ).

Основной целью работы было проведение синтеза гидрогелей сополимеров ДАДМАХ с акриловой кислотой (АК), изучение явления набухания гидрогелей в водной среде и проведение термодинамического исследования энтальпии набухания гидрогелей в воде. Образцы сетчатых полимеров ПДАДМАХ, ПАК и их сополимеров были получены радикальной полимеризацией в водном растворе при  $T = 90$  °С. Инициатором служил персульфат аммония (ПСА). В качестве сшивающего агента использовали метилendiакриламид (МДАА) в мольном соотношении к мономеру 1:100. Удаление воды из образцов проводили сначала сушкой на воздухе при температуре 80 °С, а затем при остаточном давлении  $10^3$  Па, при 25 °С. Полноту удаления воды контролировали гравиметрически.

Весовым методом были определены равновесные степени набухания гидрогелей сополимеров ДАДМАХ/АК с разным их соотношением в мономерной смеси. Показано, что при введении звеньев ДАДМАХ в сетку ПАК степень набухания монотонно возрастает от 6 (ПАК) до 50 (сополимер ДАДМАХ/ПАК 60/40). При увеличении массовой доли ДАДМАХ свыше 60% степень набухания резко возрастает до значений свыше 200. Такой ход зависимости обусловлен образованием внутренней соли кислотных звеньев ПАК и основных звеньев ДАДМАХ.

С помощью метода изотермической калориметрии Кальве были измерены теплоты набухания в воде гелей ПДАДМАХ, ПАК и их сополимеров при различной начальной степени набухания. Для гелей с концентрацией полимера менее 80 % наблюдали положительные значения энтальпий набухания. Отрицательные значения энтальпий набухания наблюдали при набухании гелей с массовой долей полимера от 80 до 100 %. Такой вид зависимости характерен для стеклообразных полимеров в термодинамически плохом растворителе. С помощью термодинамического моделирования были рассчитаны значения параметра Флори-Хаггинса и параметры неравновесной стеклообразной структуры гелей.

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

## МОДИФИКАЦИЯ ГУАРОВОЙ КАМЕДИ АЛКИЛИОДИДАМИ И ВЯЗКОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУЧЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

*Мозговая С.А., Варфоломеева В.А., Шестаков А.С.*

Воронежский государственный университет

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

Гуаровая камедь – природный полисахарид, характерной особенностью которого является высокая вязкость водных растворов. Тем не менее, в некоторых случаях она нежелательна и существует необходимость ее уменьшить. Цель может быть достигнута введением неполярных алкильных заместителей.

Коммерческий образец камеди подвергали очистке с центрифугированием и пересаживанием в ацетоне. Как оказалось, молекулярная масса в этом случае снижается с  $2.4 \times 10^6$  до  $7.06 \times 10^5$ . Для расчета молекулярной массы были использованы значения  $K = 3.6 \times 10^{-4}$  и  $\alpha = 0.714$ . Константа Хаггинса  $K_h$  увеличивается с 0.204 до 1.775, что может свидетельствовать о структурных изменениях полисахарида. В дальнейшем для модификации использовали коммерческий образец.

Реакцию этерификации проводили в присутствии стехиометрического, по отношению к повторяющемуся звену полимера, количества алкилиодида и небольшого избытка гидроксида натрия в смеси вода-*t*-бутанол при 35–40 °С в атмосфере аргона.

Модификация приводит к изменениям в ИК-спектрах образцов, что выражается в появлении полос поглощения при 3389, 3279 и 3163  $\text{см}^{-1}$  вместо отдельной полосы поглощения 3396  $\text{см}^{-1}$  в исходном образце. В низкочастотной части спектра явно выделяются полосы поглощения 1639, 1551 и 1410  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям С-Н связей алканов и алкенов.

Вискозиметрия проводилась в термостате при 25 °С вискозиметром Уббелоде с  $d = 0,54$ . Рассчитанные значения характеристической вязкости  $[\eta]$  и коэффициентов Хаггинса ( $K_h$ ) при 25 °С приведены в таблице.

**Характеристическая вязкости и коэффициенты Хаггинса**

Модифицирующий агент	$[\eta]$	$K_h$
исходная гуаровая камедь	12.99	0.20
метилюидид	5.24	0.45
аллилюидид	4.38	2.79
амилюидид	1.77	8.82
гептилюидид	3.14	1.39

Введение алкильных заместителей приводит к снижению характеристической вязкости и увеличению константы Хаггинса. Это может быть объяснено ухудшением качества воды как растворителя для модифицированных полисахаридов и появлением межмолекулярных взаимодействий за счет введенных алкильных радикалов.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОПОЛНЕННЫХ ЭПОКСИАНГИДРИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

*Новиков А.А., Игнатьев В.А.*

ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет им. И. Н. Ульянова»  
428015, г. Чебоксары, Московский пр., 15

Полимерные материалы на основе эпоксидных олигомеров находят широкое применение в самых различных областях промышленности и техники. Так, система на основе эпоксидиановой смолы ЭД-22 и изо-метилтетрагидрофталевого ангидрида (изо-МТГФА), используется для изоляции высоковольтного электрооборудования, для изготовления пропиточных, заливочных и герметизирующих компаундов в радиотехнической и электротехнической отраслях. Поэтому целью настоящей работы являлся синтез и исследование свойств эпоксидангидридных композиций на основе олигомера ЭД-22, отвердителя горячего отверждений – изо-МТГФА, гидроксиаклилзамещенных мочеви́н (ГАМ) и использование пылевидного кварца и волластонита в качестве наполнителей. ГАМ нами синтезированы взаимодействием диизоцианатов различной природы (1,6-гексаметилендиизоцианата ГМА-1, 2,4-толуилендиизоцианата ГАМ-2 и изофорондиизоцианата ГАМ-3) с диэтаноломином, по методике, приведенной в работе [1]. Нами проведены исследования в результате которых было установлено, что максимальной прочностью при сжатии обладает композиция, полученная при соотношении ЭД-22 к изо-МТГФА составляющем 100 мас.ч. смолы к 80 мас.ч. отвердителя и 0.5 мас.ч катализатора 2-метилимидазола. Результаты исследований также показали, что при добавлении синтезированных нами ГАМ в состав эпоксидангидридной композиции, прочность образцов при сжатии несколько уменьшается, а прочность при разрыве незначительно увеличивается. Из этих данных можно сделать вывод, что использованные нами катализаторы не оказывают существенного влияния на когезионные свойства полимеров.

Результаты исследований адгезионных свойств показали, что в сравнении с промышленным катализатором, наши добавки существенно увеличивают (в 2-2,5 раза) прочность при отрыве от стали марки Ст3 и алюминия Д16. Наибольшее увеличение прочности при отрыве от стали проявляется при использовании в качестве модификатора ГАМ-1 (на основе 1,6- ГМДИ). Максимальное значение прочности при отрыве к алюминию марки Д-16 наблюдается при применении модификатора ГАМ-3 (на основе ИФДИ).

Таким образом, нами синтезированы и исследованы эпоксидангидридные композиции, модифицированные гидроксиалкилзамещенными мочеви́нами. Установлено, что они являются достаточно эффективными регуляторами адгезионных свойств эпоксидных полимеров, одновременно выступая при этом в качестве ускорителей отверждения.

1. Ignat'ev V. A., Kolyamshin O. A., Kuz'min M. V. [et al.] Synthesis of aliphatic hydroxyethyl-substituted ureas // Russian Journal of Organic Chemistry. 2015. Vol. 51, No. 1. P. 121-122. DOI 10.1134/S1070428015010212.

**ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРОГЕЛЕЙ  
ПОЛИАКРИЛАМИДА, ПОЛИГИДРОКСИЭТИЛ(МЕТ)АКРИЛАТА  
И ИХ СОПОЛИМЕРОВ С ВОДОЙ**

*Нохрин К.А., Сафронов А.П.*

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

В настоящее время гидрогели находят широкое применение в медицине, биоинженерии, биотехнологиях и промышленности. Их используют для создания контактных линз, умных систем доставки лекарств, повязок для заживления ран, инкапсуляции клеток, подложек для регенерации тканей и различных имплантатов. Особый интерес для фундаментальных и прикладных исследований представляют полиакриламидные (ПАА) гидрогели, отличающиеся термической стабильностью и химической инертностью. Также активно изучаются гидрогели на основе полигидроксиэтилакрилата (ПГЭА) и полигидроксиэтилметакрилата (ПГЭМА), обладающие хорошей биосовместимостью.

Целью данной работы является изучение степени набухания и термодинамического взаимодействия полимеров ПАА, ПГЭМА, ПГЭА и их сополимеров с водой, а также механических свойств данных гидрогелей.

Синтез гидрогелей проводили в 1.6 М водном растворе. В качестве мономерных смесей использовали: 1) акриламид (АА) с 2-гидроксиэтилакрилатом (ГЭА), 2) АА с 2-гидроксиэтилметакрилатом (ГЭМА) и 3) ГЭА с ГЭМА в мольном соотношении компонентов от 0 до 100 %. Метилendiакриламид (МДАА) выступал в качестве сшивающего агента в мольном соотношении к смеси мономеров 1:100. Реакцию полимеризации инициировали окислительно-восстановительной реакцией между пероксодисульфатом аммония (ПСА) и N,N,N',N'-тетраметил-1,2-этилендиамина (ТЕМЕД). Синтез проводили при комнатной температуре.

Гидрогели АА и ГЭА получились прозрачными, гомогенными, в свою очередь гидрогели ГЭМА являются непрозрачными, молочно-белыми, то есть гетерогенными. Гидрогели на основе сополимеров имеют переход из гомогенной области в гетерогенную при увеличении содержания ГЭМА в составе сополимеров более 50% вес. Степень набухания гидрогелей увеличивается в ряду ПГЭМА-ПГЭА-ПАА, что коррелирует с увеличением гидрофильного характера полимерной сетки. Набухание гелей сополимеров в воде носит экзотермический характер, который усиливается при увеличении содержания АА. Из термодинамических параметров следует, что вода является хорошим растворителем для ПАА и ПГЭА, и плохим для ПГЭМА. Энтальпия набухания ПГЭА в воде обусловлена только межмолекулярным взаимодействием между полимером и водой. С другой стороны, в системах ПГЭМА–вода и ПАА–вода она, в основном, обусловлена релаксацией стеклообразной структуры. Модуль упругости гелей сополимеров превышает значения модуля индивидуальных ПАА, ПГЭА и ПГЭМА.

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



## СИНТЕЗ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ КАТИОНИТА КУ-2-8

Одноворцова Д.С.<sup>(1)</sup>, Марков В.Ф.<sup>(1,2)</sup>

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

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

Катионит КУ-2×8 является многофункциональной сильнокислотной смолой, которая применяется в процессах водоподготовки, очистки сточных и производственных вод в различных отраслях промышленности.

Данная смола представляет собой высокомолекулярные полимерные соединения (сополимеры стирола и дивинилбензола) трехмерной гелевой и макропористой структуры, содержащие функциональные группы кислотного характера, способные к реакциям катионного обмена.

Размещение на поверхности катионита функциональных оксо-гидроксо форм олова (IV), может позволить увеличить сорбционную способность катионита по отношению сродственных к Sn металлов.

В настоящей работе проведены расчеты граничных условий образования гидроксоформ (рисунок, *a*) и хлоридных форм (рисунок, *б*) олова результаты которых позволяют определить оптимальные условия модификации исходной ионообменной смолы КУ-2×8.

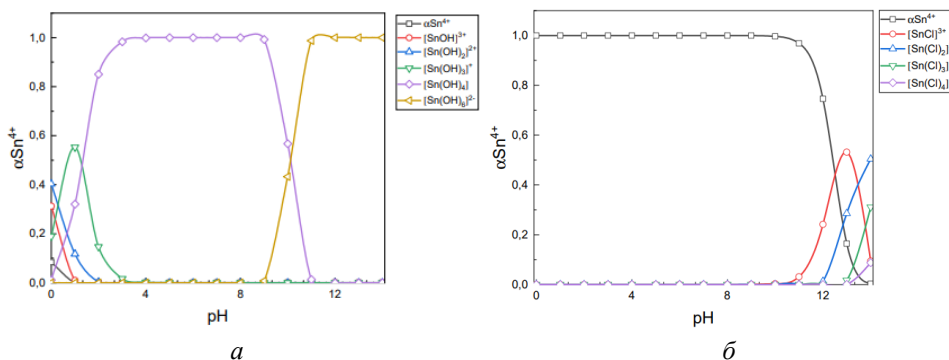


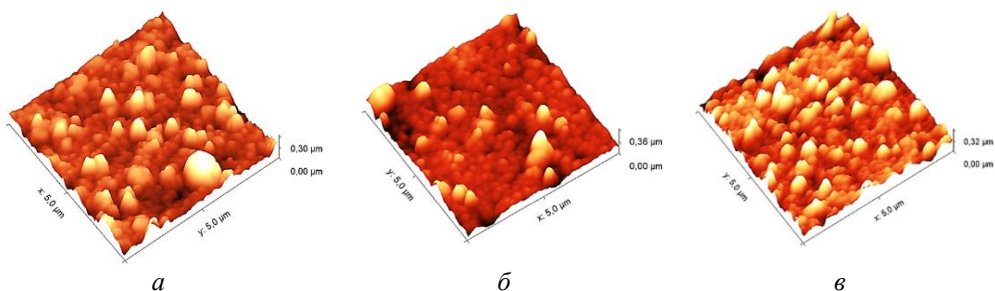
Диаграмма распределения ионных  
и комплексных форм  $Sn(OH)_4$  (*a*),  $SnCl_4$  (*б*) в водном растворе

Экспериментально с помощью кислотно-основного титрования определено pH исходного модифицирующего раствора  $SnCl_4$  (0,1 M) - 0,9. Область pH от 0 до 1,9 является оптимальной для проведения эксперимента по синтезу нового катионита КУ-2×8- $Sn(OH)_4$ .

**АСМ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛЕНОК PbS,  
ЛЕГИРОВАННЫХ ЙОДОМ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМ ЭЛЕМЕНТОМ***Окулова А.И.<sup>(1)</sup>, Макарук К.С.<sup>(2)</sup>*<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19<sup>(2)</sup> Национальный исследовательский университет  
111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, д. 14

Требуемую комбинацию оптических и электрофизических свойств сульфиду свинца можно задавать, целенаправленно изменяя его топологию, состав и структурные характеристики путем легирования в процессе химического осаждения. Известно влияние легирования пленок PbS щелочными, щелочноземельными, переходными и редкоземельными элементами (РЗЭ), а также галогенид-ионами на их функциональные свойства. Однако в упомянутых работах отсутствуют сведения об исследовании легирующего действия РЗЭ на шероховатость поверхности пленок PbS, хотя эта информация важна с точки зрения их практического применения.

Поэтому настоящая работа посвящена исследованию методом атомно-силовой микроскопии феноменологических характеристик пленок PbS, осажденных на стеклянных подложках из аммиачно-цитратной реакционной смеси, содержащий йодид аммония NH<sub>4</sub>I при варьировании концентрации РЗЭ (см. рисунок).



АСМ изображения пленок PbS, осажденных в присутствии  $10^{-3}$  М РЗЭ и концентрации в реакторе NH<sub>4</sub>I, М: 0.13 (а), 0.15 (б), 0.17 (в).

Количественный анализ АСМ-изображений показал, что с увеличением в реакторе концентрации NH<sub>4</sub>I как среднеквадратичная шероховатость  $R_q$ , характеризующая высоту профиля поверхности, так и высота профиля  $R_z$  т.е. перепад высот между самой верхней и нижней точками профиля поверхности, уменьшаются соответственно с 28.12 до 22.05 нм и с 287.6 до 171.9 нм.

Таким образом, при постоянной концентрации РЗЭ увеличение в реакторе концентрации NH<sub>4</sub>I на наноуровне определяет шероховатость поверхности и морфологию обсуждаемых пленок PbS. Дальнейшие исследования направлены на исследование их структурных, оптических и функциональных свойств.

**О ПАРАЛЛЕЛЬНОМ И ВЗАИМОСВЯЗАННОМ ФУНКЦИОНИРОВАНИИ РАДИКАЛЬНЫХ И КООРДИНАЦИОННЫХ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ В ПРОЦЕССЕ РАДИКАЛЬНО-КООРДИНАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

*Осипов А.А.<sup>(1)</sup>, Терещенко К.А.<sup>(1)</sup>, Шиян Д.А.<sup>(1)</sup>,  
Бондаренко В.П.<sup>(1)</sup>, Улитин Н.В.<sup>(1)</sup>, Колесов С.В.<sup>(2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет  
420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68

<sup>(2)</sup> Уфимский Институт химии Уфимского федерального  
исследовательского центра Российской академии наук,  
450054, г. Уфа, пр. Октября, д. 71

Радикально-координационная полимеризация протекает, когда в процесс классической радикальной полимеризации добавляется катализатор ионно-координационной полимеризации. Одним из полезных эффектов, наблюдаемых в результате такой добавки, является рост стереорегулярности полимеров. Теоретическое обоснование оптимальных условий радикально-координационной полимеризации может быть проведено с помощью соответствующей кинетической модели, что требует ответа на вопрос о механизме данного процесса. Целью работы стало построение кинетической модели радикально-координационной полимеризации метилметакрилата в присутствии пероксида бензоила и цирконоцендихлорида, обоснование механизма и теоретический анализ кинетических закономерностей данного процесса. Для достижения поставленной цели мы добились согласования следующих данных:

- 1) экспериментальных кинетических кривых рассматриваемого процесса и значений молекулярных характеристик полиметилметакрилата;
- 2) кинетической схемы, обоснованной квантово-химическими расчетами;
- 3) расчетов по кинетической модели.

Кинетическая схема включила в себя реакции классической радикальной полимеризации и реакции, обусловленные взаимодействием цирконоцендихлорида и пероксида бензоила, а также взаимодействием цирконоцендихлорида и полимерных цепей. К последнему взаимодействию относятся реакции механизмов Organometallic Mediated Radical Polymerization и Atom transfer radical polymerization, образования координационных активных центров и роста цепи на них. Кинетическая модель, построенная на основе данной кинетической схемы, описала экспериментальные данные в пределах экспериментальной погрешности. С помощью кинетической модели показали, что в рассматриваемом процессе радикальные и координационные активные центры функционируют взаимосвязано, а не параллельно (независимо друг от друга), как в ранее исследованной радикально-координационной полимеризации метилметакрилата в присутствии ферроцена. Взаимосвязанное функционирование выражается в сохранении в ходе процесса постоянного соотношения концентраций радикальных и координационных активных центров из-за наличия в кинетической схеме большого количества обратимых реакций, подчиняющихся принципу химического равновесия.

**ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ЦИРКОНОЦЕНДИХЛОРИДА  
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ  
МАКРОИНИЦИАТОРА ОТВЕРЖДЕНИЯ АКРИЛОВОГО КЛЕЯ**

*Осипов А.А.<sup>(1)</sup>, Терещенко К.А.<sup>(1)</sup>, Шиян Д.А.<sup>(1)</sup>,  
Бондаренко В.П.<sup>(1)</sup>, Улитин Н.В.<sup>(1)</sup>, Колесов С.В.<sup>(2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет  
420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68

<sup>(2)</sup> Уфимский Институт химии Уфимского федерального  
исследовательского центра Российской академии наук,  
450054, г. Уфа, пр. Октября, д. 71

Акриловые клеи находят широкое применение благодаря высоким значениям скорости отверждения и физико-механических свойств клеевого соединения. Металлоорганические соединения применяются в качестве активаторов отверждения акриловых клеев. Интерес представляет использование в составе акрилового клея такого металлоорганического активатора, который будет не просто инициировать отверждение клея, но и переводить его из процесса свободно-радикальной полимеризации в процесс преимущественно координационной полимеризации с целью увеличения стереорегулярности и улучшения физико-механических свойств полимера в клеевом соединении. Всем этим требованиям отвечают металлоцены. Целью работы стало установление связи скорости отверждения метилметакрилатного клея под действием полиметилметакрилатного макроинициатора, полученного в присутствии пероксида бензоила или гидропероксида этилбензола и цирконоцендихлорида, с условиями синтеза макроинициатора и условиями отверждения (с помощью кинетической модели).

Уравнения кинетической модели записали с учетом реакций свободно-радикальной полимеризации и реакций, которые обусловлены наличием цирконоцендихлорида в реакционной системе и обоснованы квантово-химически. С помощью кинетической модели показали, что увеличение отношения начальной концентрации цирконоцендихлорида к начальной концентрации инициатора при синтезе макроинициатора  $[M_c]_0/[I]_0$  в диапазоне от 0.1 до 10 (при  $[I]_0 = 1$  ммоль/л) не менее чем на порядок увеличивает концентрации координационных активных центров в макроинициаторе, что увеличивает скорость отверждения клея. При этом снижается мольная доля синдиотактических триад в составе полиметилметакрилата, образующегося при отверждении клея. По сравнению с этим увеличение температуры синтеза макроинициатора в диапазоне 323÷343 К более слабо сказывается на концентрациях координационных активных центров, на скорости отверждения клея и мольной доли синдиотактических триад в составе полиметилметакрилата. Таким образом, изменяя концентрацию цирконоцендихлорида, можно в широких пределах управлять скоростью отверждения акрилового клея, что наряду со способностью цирконоцендихлорида повышать стереорегулярность полимеров, обуславливает заметные перспективы его применения при отверждении акриловых клеев.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ  
ИМПЛАНТАТОВ НА ОСНОВЕ СМЕСИ  
ПОЛИТРИМЕТИЛЕНКАРБОНАТА И ПОЛИ-ε-КАПРОЛАКТОНА**

*Осипов Н.Г.<sup>(1,2)</sup>, Кузнецов В.А.<sup>(2)</sup>, Пестов А.В.<sup>(1,2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> Институт органического синтеза УрО РАН  
620990, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Алифатические полиэфиры способны подвергаться биоразложению за счёт гидролиза сложноэфирных связей. Возможность данных полимеров сохранять свои механические свойства на период восстановления повреждённых тканей и последующее расщепление на безопасные для организма вещества находит своё применение в области регенеративной медицины. Вовлечение в клиническую практику подобных полимеров требует понимания реакции тканей на имплантат и скоростей полного биоразложения.

Работа направлена на изучение процесса биорезорбции полимерного материала на основе политриметиленкарбоната и поли-ε-капролактона.

Триметиленкарбонат, полученный переэтерификацией диметилкарбоната 1,3-пропандиолом, подвергали полимеризации в массе, при 155 °С, в атмосфере N<sub>2</sub> в присутствии комплекса дихлорида олова(II) с 1,4-диоксаном (0,3 мольн.%) и додекана-1 (0,6 мольн.%) в качестве со-инициатора.

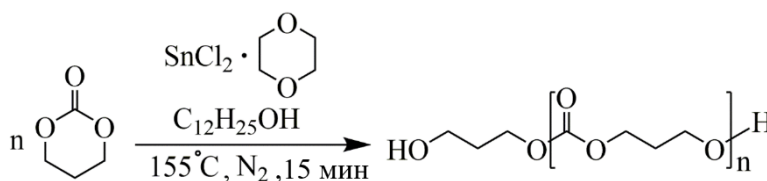


Схема полимеризации триметилкарбоната

Плёночные имплантаты изготавливали путём отлива из раствора смеси гомо-полимеров синтезированного политриметиленкарбоната (ПТМК) ( $M_n = 7$  кДа) и поли-ε-капролактона (ПКЛ) от компании Unilong Industry Co.,Ltd. ( $M_n = 85$  кДа) в тетрагидрофуране. Состав смеси ПТМК:ПКЛ (35:65) масс.%, концентрация раствора – 0,1 г/мл. Изготовленные плёнки подвергали газовой стерилизации и стерилизации электронным пучком с долями облучения в 0, 10, 20, 30, 40 кГр.

Гидролитическую деструкцию исследовали методом *in-vitro* по ГОСТ Р ИСО 13781-2011. Изменение химического строения имплантатов определяли методами ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии и высокоэффективной жидкостной хроматографии. Оценку токсичности и изменения живых тканей вблизи имплантатов исследовали методом *in-vivo*, проводимом на крысах.

Установлено, что время, требуемое для полной биорезорбции изготовленного имплантата, превышает 4 месяца.

**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА БЫСТРОГЕЛИРУЮЩИХ  
ПОЛИСАХАРИДСОДЕРЖАЩИХ ГЛИЦЕРОГИДРОГЕЛЕЙ**

Приданкина Д.В.<sup>(1)</sup>, Антипов Д.А.<sup>(1)</sup>, Астанкова А.С.<sup>(1,2)</sup>,  
Ушакова О.С.<sup>(1)</sup>, Малинкина О.Н.<sup>(1)</sup>, Шиповская А.Б.<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Саратовский национальный исследовательский  
государственный университет им. Н. Г. Чернышевского  
410012, г. Саратов, ул. Астраханская 83, корп. 1

<sup>(2)</sup> Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН  
410049, г. Саратов, просп. Энтузиастов, д. 13

Создание биосовместимых муко- и дермоадгезивных гидрогелевых материалов с выраженным антибактериальным, гемостатирующим и ранозаживляющим эффектами является актуальным для регенеративной медицины. Формирование *in situ* защитного покрытия непосредственно на раневой поверхности относится к задаче получения пластырей нового поколения или «жидких пластырей».

В работе исследовали влияние состава гелеобразующей смеси, модифицирующих добавок и условий процесса на время золь-гель перехода при формировании кремний-полисахаридсодержащих глицерогидрогелей. Полученные покрытия оценивали на дермо- и мукоадгезию *ex vivo*, антибактериальную активность *in vitro*, гемостатическое и ранозаживляющее действие *in vivo*.

Разработан оптимальный состав гелеобразующей композиции на основе водных растворов глюкоманнана и хитозана, глицериновых растворов тетраглицерола кремния (золь-гель предшественник) и тетрабората натрия со временем гелирования *in vitro* менее минуты, *in situ* на интактной дермальной поверхности 2 мин и *in vivo* на поврежденной коже 3–5 мин [1]. Выявлена высокая сорбционная способность покрытий к имитирующим раневой экссудат модельным средам с последующей биорезорбцией. Сила дермоадгезии гидрогелевого материала составила  $14.7 \pm 0.6$  кПа, что существенно выше коммерческих мукоадгезивов (например, для «Метрогил Дента»  $13.2 \pm 0.7$  кПа). Антибактериальная активность глицерогидрогелей относительно 0.05%-ного раствора хлоргексидина биглюконата в отношении штаммов тест-культур грамположительных *Staphylococcus aureus* составила  $0.51 \pm 0.04$ , грамотрицательных *Pseudomonas aeruginosa* –  $0.44 \pm 0.03$ . Линейная скорость заживления резанной раны у крыс при однократном нанесении глицерогидрогелевого покрытия составила  $9.9 \pm 0.5$  мм/сут, при ежедневной обработке препаратом «Левомеколь» –  $2.4 \pm 0.1$  мм/сут. Время остановки кровотечения под глицерогидрогелевой композицией –  $6.0 \pm 0.4$  мин, в контроле («Левомеколь») –  $20.0 \pm 1.2$  мин. Разработанные быстрогелирующие кремний-полисахаридсодержащие системы перспективны для закрытия и восстановления дермальных повреждений.

1. Ушакова О. С., Малинкина О. Н., Шиповская А. Б., Калиничева М. А., Приданкина Д. В. Патент РФ №2799938. 2023. Бюл. № 20.

Работа выполнена при поддержке Фонда содействия инновациям РФ, договор о предоставлении гранта № 17313ГУ/2022.

**СТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТОВ  
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И СЕРЕБРА МЕТОДОМ КОМПЬЮТЕРНОГО  
МОДЕЛИРОВАНИЯ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ**

*Прусский А.И.<sup>(1)</sup>, Громыко Д.В.<sup>(1)</sup>, Токко О.В.<sup>(1)</sup>, Котельникова Н.Е.<sup>(2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Петрозаводский государственный университет  
185014, г. Петрозаводск, ул. Университетская, д. 10

<sup>(2)</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН  
199004, г. Санкт-Петербург, Большой пр., д. 31

Методами рентгеноструктурного анализа и компьютерного моделирования исследована структура модифицированной атомами серебра порошковой целлюлозы (ПЦ), выделенной из лиственной лигноцеллюлозы. Методом полнопрофильного анализа определено, что исследуемый образец соответствует моноклинной фазе целлюлозы  $I\beta$  с антипараллельным расположением молекул. Периоды элементарной ячейки:  $a = 7.881 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.837 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.603 \text{ \AA}$ ; угол моноклинности  $\gamma = 95.63^\circ$ , объем  $V = 652 \text{ \AA}^3$ . Для анализа надмолекулярной структуры образца методом Шеррера определены размеры областей когерентного рассеяния (ОКР). Установлено, что в направлении  $[100]$  наблюдается увеличение, а в направлении  $[001]$  – уменьшение ОКР по сравнению с ОКР порошковой лигноцеллюлозы. Площадь поперечного сечения фибриллы модифицированного образца в плоскости  $ab$  ( $980 \text{ \AA}^2$ ) на  $\sim 8\%$  больше площади фибриллы ПЦ. Показатель кристалличности (ПК), рассчитанный методом Руланда, составляет  $79\%$ , что на  $7\%$  больше ПК порошковой целлюлозы. Итоговый кластер композита ПЦ и серебра имеет формульную единицу  $C_6O_5H_{10.12}Ag_{0.08}$

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ В КАЧЕСТВЕ ПАВ В ГЕТЕРОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

*Романенко Г.А.<sup>(1)</sup>, Ковтун И.Д.<sup>(2)</sup>, Короткий В.И.<sup>(1)</sup>,  
Гришина Т.А.<sup>(1)</sup>, Грицкова И.А.<sup>(1)</sup>*

<sup>(1)</sup> МИРЭА Российский технологический университет  
119454, г. Москва, ул. проспект Вернадского, д.78.

<sup>(2)</sup> Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН,  
117393, г. Москва, Профсоюзная улица, д. 70.

В настоящее время акриловые полимеры и композиции на их основе находят применение в различных областях науки и техники: машиностроении, авиационной промышленности, строительстве, легкой промышленности, медицине и др. Одним из основных промышленных методов получения полиметилметакрилата является гетерофазная полимеризация, в результате которой могут быть получены полимерные суспензии с необходимым набором свойств, таких как высокое содержание полимера в суспензии, диаметры частиц и их распределение по размерам. Однако одной из основных проблем данного процесса является повышение устойчивости полиакриловых суспензий в процессе их синтеза и эксплуатации. Решением данной проблемы может служить поиск и внедрение новых эффективных ПАВ. Среди широкого ассортимента ПАВ отдельное место занимают поверхностно-активные кремнийорганические соединения, к которым можно отнести и промышленно выпускаемые каучуки СКТН.

СКТН – нерастворимый в воде, вязкий кремнийорганический каучук, обладающий поверхностно-активными свойствами и несовместимостью со многими акриловыми полимерами.

Цель данной работы состояла в получении устойчивых полиметилметакрилатных суспензий с высоким содержанием полимера и узким распределением частиц по размерам в присутствии СКТН.

В ходе исследований было установлено, что при полимеризации ММА в присутствии СКТН-А возможно синтезировать полиметилметакрилатные суспензии с диаметрами частиц 0,8 мкм и узким распределением частиц по размерам ( $PDI = 1,02$ ). Было определено, что при использовании марки СКТН-Д в тех же условиях, частицы полимерных суспензий имеют также узкое РЧР ( $PDI = 1,1$ ), однако диаметры частиц имеют большее значение (1,1 мкм). Содержание полимера в полученных суспензиях также отличалось. Для марки СКТН-А содержание полимера составило 20 %, а для СКТН-Д – 15 %, что говорит о более высокой стабилизирующей способности каучука марки СКТН-А в процессе гетерофазной полимеризации.

Таким образом, кремнийорганические каучуки марки СКТН-А и СКТН-Д могут быть использованы в качестве стабилизаторов для получения устойчивых полимерных суспензий с узким РЧР и содержанием полимера 20 %.



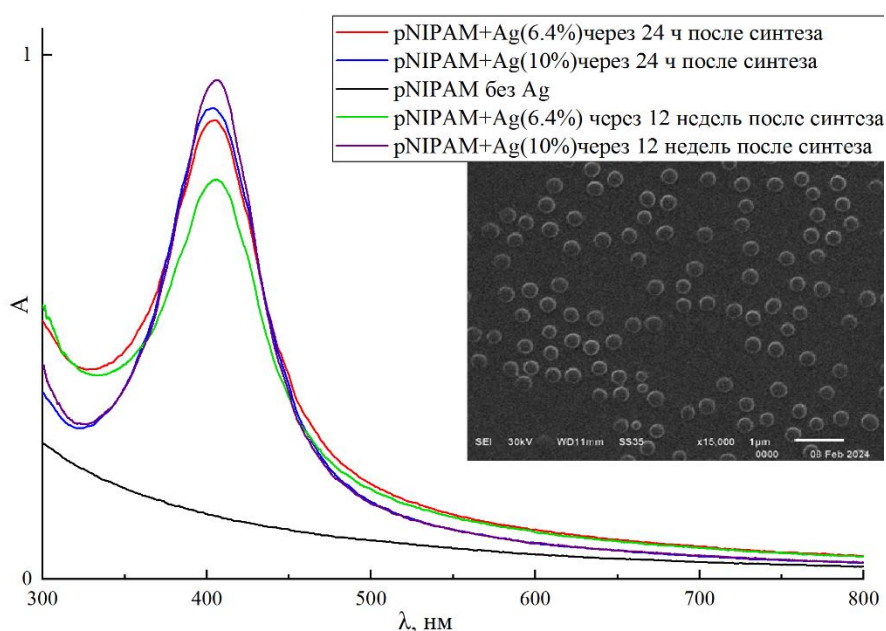
**ДИСПЕРСИИ ПОЛИ-N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА,  
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА***Самотина И.Ю., Куцев П.О., Шестаков А.С.*

Воронежский государственный университет

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

Дисперсии поли-N-изопропилакриламида (pNIPAM) модифицировали наночастицами серебра (AgNPs) посредством адсорбции ионов  $\text{Ag}^+$  с их последующим восстановлением до металлического состояния при помощи боргидрида натрия, взятого в 4-кратном избытке по отношению к концентрации ионов серебра. Получено два вида модифицированных микрогелей – 6.4 и 10 масс. % AgNPs от массы полимера. SEM-изображение (см. рисунок) демонстрирует узкое распределение полимер-металлических частиц по размерам, что также подтверждается методом динамического светорассеяния.

УФ-спектры всех дисперсий pNIPAM+AgNPs показывают устойчивость к седиментации и окислению для адсорбированного коллоидного серебра в течение длительного времени (см. рисунок). Для сравнения проведен контрольный синтез AgNPs без pNIPAM, но при тех же внешних условиях и концентрациях ионов серебра. Как и ожидалось, чистые серебряные дисперсии в отсутствие полимера со временем теряют свою седиментационную устойчивость, что выражается в снижении интенсивности пика плазмонной полосы для  $\text{Ag}^0$  при длине волны  $\lambda \sim 380\text{-}400$  нм вплоть до нулевых значений поглощения  $A$ .



Изменение УФ-спектров микрогелей pNIPAM+AgNPs во времени и SEM-снимок для дисперсии pNIPAM+Ag(6.4%)

## КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ ИЗ РАСПЛАВОВ

*Скрипов К.А., Вишивков С.А.*

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

Своеобразные формы роста кристаллов возникают в результате расщепления в процессе роста. Само по себе расщепление кристалла вызывается его неоднородностью, обуславливающей не строго параллельное расположение частей, из которых складывается реальный кристалл, этому явлению благоприятствуют: примеси к раствору или расплаву, быстрый рост, крупные размеры, значительные колебания температуры, механические повреждения кристалла. Расщепление начинается с образования расщелин у двух противоположных концов кристалла. Такое расщепление может привести к образованию сферолита с двулистником (см. рисунок).



Схема образования сферолита с двулистником

Другой тип сферолитов, сферокристаллы, составлены из молекулярных тонких волокон, исходящих из одного центра по радиусам; поверхность сферокристалла гладка и часто строго сферична. При рассматривании сферокристаллов в поляризованном свете при скрещенных николях виден черный крест, исчезающий при наблюдении в обыкновенном свете. Образование сферокристаллов с молекулярно-тонкими волокнами связано с разветвлением одного зародыша. Они построены из множества фибриллярных или пластинчатых кристаллов, расходящихся по радиусу из одного общего центра. Размеры сферолитов в поликристаллических полимерах обычно лежат в пределах 10–104 мкм. Как правило, зародышами кристаллизации служат маленькие кристаллики, образовавшиеся по механизму складывания цепей.

Целью работы явилось определение скорости линейного роста сферолитов полиэтиленгликолей ПЭГ ( $M = 2000, 6000$ ) при кристаллизации их из расплавов. Образцы выдерживали в течение 10 минут при 650 °С, температуре на несколько десятков градусов выше температуры плавления полимеров, и быстро перемещали на столик поляризационного микроскопа OLYMPUS BX51 с температурой 230 °С. Образование зародышей и их рост фиксировали с помощью видеокамеры микроскопа. Скорость роста сферолитов  $v$  рассчитывали по уравнению  $v = R/t$ , где  $R$  — радиус выросшего сферолита,  $t$  — время роста. Рассчитанные скорости роста сферолитов для ПЭГ разных молекулярных масс удовлетворительно согласуются с аналогичными данными для полиэтиленоксида.

**ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ  
НА ОСНОВЕ ПРОСТЕЙШИХ АМИНОКИСЛОТ И НИТРАТА СЕРЕБРА***Смирнова К.А., Пахомов П.М.*Тверской государственный университет  
170002, г. Тверь, Садовый пер., д. 35

Самоорганизация лежит в основе получения большого количества многокомпонентных систем из динамичных простых молекул. Ранее были синтезированы тиксотропные супрамолекулярные гели на основе L-цистеина и нитрата серебра, обладающие антибактериальными и фоточувствительными свойствами [1,2]. Полученный в работе [3] глицин-серебряный водный раствор (ГСР) на основе глицина и нитрата серебра обладал фоточувствительными свойствами, но, в отличие от цистеин-серебряного раствора (ЦСР), супрамолекулярный гель в растворе получить не удалось. Одним из наиболее эффективных методов исследования структурных перестроек в процессе самоорганизации ЦСР и ГСР оказался метод УФ спектроскопии.

Целью данной работы является изучение процессов, происходящих в растворах ГСР и ЦСР при нагревании, а также УФ облучении с помощью метода УФ спектроскопии. В работе использованы следующие реактивы: L-цистеин (99%) и нитрат серебра (99.8%) фирмы «Acros», глицин (99,9%) фирмы «Panreac». Все растворы готовили на дистиллированной воде. Рабочие концентрации водных растворов L-цистеина, глицина и  $\text{AgNO}_3$  – 0.01 М. Электронные спектры растворов регистрировали с помощью спектрометра «Evolution Aray» фирмы «Thermo-Scientific». Растворы нагревали в термостате «BiosanWB-4МС» при постоянной температуре 60 °С. УФ облучение растворов проводилось с помощью ртутно-кварцевого излучателя ОКН-1 1М с ртутно-кварцевой лампой ДРТ 240 (мощность: 280 Вт, диапазон длин волн: 220–400 нм).

Установлено, что выдерживание ЦСР и ГСР при 60 °С от 24 до 96 ч не приводит к образованию НЧС ввиду недостатка тепловой энергии для полного разрыва межмолекулярных связей в супрамолекулярной цепи. При этом обнаружено образование мелкодисперсного осадка, предположительно, оксида серебра в ГСР и меркаптида серебра в ЦСР. В УФ спектре облученного ЦСР обнаружена полоса плазмонного резонанса (ППР), что свидетельствует об образовании НЧС. После облучения ГСР не изменил окраску, а отсутствие ППР в УФ спектре доказывает отсутствие НЧС.

1. Pakhomov P. M., Khizhnyak S. D., Lavrienko M. V., Ovchinnikov M. M., Nierling W., Lechner M. D. // Coll. J. 2004. V.66. № 1. P.65.

2. Пахомов П. М., Хижняк С. Д., Овчинников М. М., Комаров П. В. Супрамолекулярные гели. Тверь: ТвГУ. 2011. 269 с.

3. Смирнова К. А., Хижняк С. Д., Иванова А. И., Пахомов, П. М. // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2023. №2. С. 41–56.

*Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета*

**ЗАВИСИМОСТЬ ПРОЧНОСТИ СВЯЗИ  
ЛИТЬЕВЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ С МЕТАЛЛОМ  
ОТ КРИТИЧЕСКОГО ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ**

*Тимиргалеев И.В.<sup>(1)</sup>, Шарипова А.Г.<sup>(2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Удмуртский государственный университет  
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д. 1

<sup>(2)</sup> ООО НПФ «Полипласт»

426065, г. Ижевск, ул. Автозаводская, д. 7

В качестве арматуры для полиуретановых (ПУ) изделий в большинстве случаев применяются металлы. Для наилучшей реализации взаимодействия между ПУ и металлом и повышения адгезионной прочности соединения применяются адгезивы. Поэтому весьма актуальным является изучение основных характеристик импортных и отечественных клеев для ПУ эластомеров с оптимальными адгезионными свойствами шва, а также установление связи между фундаментальными представлениями об адгезии и практической прочностью клеевых соединений.

Критическое поверхностное натяжение полиуретанов и адгезивов находили из зависимости краевого угла смачивания стандартных жидкостей с известным поверхностным натяжением. Прочность связи с металлом определяли согласно ГОСТ 411. В качестве адгезивов были исследованы Силбонд 49 СФС, Тиксон 406 и Лейконат. Для синтеза ПУ использовали предполимеры на основе простых и сложных полиэфиров: политетраметилэтиленгликоля с молекулярными массами 1000 и 2000 г/моль, полиэтиленбутиленгликольадипината и диизоцианатов: 2,4-толуилендиизоцианата (2,4-ТДИ) и 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ). Полученные ТДИ-предполимеры отверждали 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметаном, МДИ-системы - 1,4-бутандиолом.

Полученные результаты показали, что критическое поверхностное натяжение различных типов ПУ меньше критического поверхностного натяжения адгезивов, что позволяет ПУ, представляющему собой вязкую жидкость на стадии заливания его с отвердителем, растекаться по поверхности металла с нанесенным на него клеем.

Уменьшение молекулярной массы простого полиэфира приводит к улучшению смачиваемости поверхности вследствие увеличения количества уретановых групп и улучшению прочности связи металл-клей-ПУ. Использование сложных полиэфиров с высокими энергиями когезии приводит к еще большему увеличению критического поверхностного натяжения и повышению адгезионной прочности.

Из ряда исследованных адгезивов наилучшей клеящей способностью обладает Силбонд 49СФС с высокой поверхностной энергией и максимальным критическим поверхностным натяжением, что приводит к образованию плотного контакта с ПУ и высоким значениям прочности связи ПУ-металл.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В РАСТВОРАХ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

*Токарева М.Д., Русинова Е.В., Вишневков С.А.*

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

Синтез новых лекарств, белков, так называемых «умных» материалов в значительной степени зависит от способности ученых целенаправленно «собирать» молекулы в твердые тела с наиболее подходящей структурой для того, чтобы получать материалы с заданными функциональными возможностями. Полимеры, состоящие из длинных макромолекул с огромным конформационным набором, обладают полиморфизмом и являются уникальными объектами для создания таких материалов. Поиск способов получения новых полиморфов является актуальной научной задачей, лежащей также в основе синтеза кристаллов низко- и высокомолекулярных веществ.

В данной работе впервые обнаружено, что кристаллизация полимера (полиэтиленгликоля) из его растворов в этилацетате может существенно смещаться в область более низких температур, что свидетельствует об изменении морфологии поликристаллов и дает возможность управлять процессом кристаллизации. Исследования фазовых переходов в растворах полимеров сами по себе имеют как практическое, так и теоретическое значение. Интерес представляет информация об изменении температур фазовых переходов в растворах полимеров под влиянием механического, электрического или магнитного полей, поскольку она может быть использована для создания новых технологических схем направленного изменения структуры растворов и смесей полимеров при создании материалов с заданными оптическими, магнитными, механическими свойствами. Кроме того, такие данные могут быть необходимы для развития теоретических положений термодинамики полимерных систем во внешних полях.

Построены фазовые диаграммы для растворов двух образцов полиэтиленгликоля ( $M_n = 6000$  Да и  $3000$  Да) в этилацетате в магнитном поле ( $7,2$  кЭ) и в его отсутствие. С уменьшением  $M_n$  полимера температуры кристаллизации его из растворов понижаются. В данной работе обнаружено понижение температуры кристаллизации полимера в постоянном магнитном поле и инверсия этого эффекта в зависимости от концентрации полимера в растворе.

## ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ УСКОРИТЕЛЯ, СОУСКОРИТЕЛЯ И ИНИЦИАТОРА НА ВРЕМЯ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ

*Фараизов И.И., Тимофеев В.П., Махмутов А.Р., Сагадеева Р.Р., Ковшов А.Ю.*

ООО “Автопласт”

452680, г. Нефтекамск, ул. Автозаводская, д. 1Г

Ненасыщенные полиэфирные смолы (НПС) широко используются в различных отраслях промышленности, таких как автомобильное производство, судостроение. Одним из важных параметров при использовании таких смол является время гелеобразования, которое определяет скорость отверждения композитных составов. Правильная подобранная система ускоритель+соускоритель+инициатор влияет на процессы формования и отверждения конечного изделия. Оптимизация соотношения ускорителя, соускорителя и инициатора является важным шагом для достижения желаемых характеристик полимерного материала.

Исследуемыми параметрами в данной работе является мольное соотношение ускорителя, соускорителя и инициатора процесса радикальной сополимеризации.

В качестве инициатора полимеризации использовали Перекись метилэтилкетона в диметилфталате (ПМЭК). В качестве ускорителя использовался 2 % раствор нафтената кобальта (УНК) в толуоле. В качестве соускорителя использовался 10 % раствор диметиланилина в диметилфталате (ДМА). Для отверждения использовалась бромированная эпоксивинилэфирная смола марки ДЕПОЛ 950ТГ производство компании “Дугалак”.

Результаты исследований предоставлены в таблице.

### Результат измерения времени гелеобразования

Система	УНК:МЭКП:ДМА				
Мольное соотношение	105:47:1	105:70,3:1	105:94:1	105:117:1	105:141:1
Время гелеобразования, с	458	532	578	624	669

Система	УНК:МЭКП:ДМА			
Мольное соотношение	1:176:37	1:131:37	1:87:18	1:44:18
Время гелеобразования, с	1138	1103	912	689

## КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНТАЛЬПИИ МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ И НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ

*Фролов Д.А., Ильинова К.О., Сафронов А.П.*

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

Эпоксидные смолы (ЭС) находят широкое применение во многих областях промышленности и технологии. Одной из сфер применения является использование эпоксидной смолы в качестве полимерной матрицы композиционных материалов, содержащих частицы металлов нанометрового диапазоне размеров. Функциональные свойства композитов во многом зависят от взаимодействия полимерной матрицы ЭС с твердой поверхностью частиц. Оценка этого взаимодействия является одной из центральных задач материаловедения.

Цель данной работы калориметрическое исследование энтальпии межфазного взаимодействия в композитах эпоксидной смолы и наночастиц металлов.

Исследовали композиты на основе промышленной диановой смолы ЭД-20. В качестве наполнителя использовали сферические наночастицы железа с удельной поверхностью  $9.0 \text{ м}^2/\text{г}$  и алюминия с удельной поверхностью  $18.1 \text{ м}^2/\text{г}$ , полученные методом электровзрыва проволоки в Институте электрофизики УрО РАН. Средневзвешенный диаметр частиц составил 97 нм (Fe) и 109 нм (Al).

На микрокалориметре типа Тиана – Кальве марки ДАК-1-1 проводили измерения энтальпии растворения в толуоле заранее подготовленных композитов с разным процентным соотношением эпоксидной смолы и наночастиц металла алюминия. Навески наночастиц массой от 0.01 до 0.1 г помещали в тонкостенные стеклянные ампулы, после чего в них заливали предварительно приготовленный 70% раствор ЭД-20 в толуоле. Суспензию в ампуле гомогенизировали ультразвуком, после чего толуол испаряли при  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  до постоянной массы, и получали композиты с содержанием наночастиц от 10 до 90%.

Было обнаружено, что ЭД-20 растворяется в толуоле с относительно большим эндотермическим эффектом, а смачивания толуолом наночастиц металлов сопровождается экзотермическим эффектом. Значения энтальпии растворения всех композитов, оказались положительными и больше, чем аддитивная сумма энтальпий взаимодействия смолы и нанопорошка с толуолом. С использованием термохимического цикла Гесса на основании этих данных были рассчитаны значения энтальпии межфазного взаимодействия наночастиц алюминия и железа с ЭД-20 во всем диапазоне составов композитов. Эти величины были отрицательными, что указывает на энергетический выигрыш при адгезии ЭД-20 на поверхности частиц. Взаимодействие между смолой и наночастицами металлов достигает своего относительного максимума при массовой доле наполнителя равной 50%.

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

## ЭНТАЛЬПИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СОЛЕВОЙ ФОРМЫ МЕМБРАНЫ НАФИОН С ПОЛЯРНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Чернюк С.Д.<sup>(1,2)</sup>, Сафронов А.П.<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> Институт химии твердого тела УрО РАН  
620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

Мембраны семейства Нафион являются перспективными материалами в производстве водородных топливных элементов благодаря сочетанию химической устойчивости фторированных полимеров и униполярной проводимости по катионам  $H^+$ . Замена ионов водорода на  $Li^+$  позволяет использовать данный тип мембран в химических источниках тока, в которых полимер выполняет роль электролита и сепаратора.

Целью данной работы являлась термодинамика взаимодействия литированной мембраны Нафион с водой, низшими спиртами и полярными апротонными растворителями методами микрокалориметрии и квантового моделирования.

Коммерческие образцы мембраны Нафион переводились в солевую форму Li-Нафион путем выдержки в 1M LiOH при 60 °C в течение 2 часов с последующей промывкой дистиллированной водой. Энтальпия растворения сухой мембраны Li-Нафион в различных растворителях определялась методом микрокалориметрии Кальве. Навески сухого полимера помещались в герметичные стеклянные ампулы над избытком растворителя. По достижении равновесия в калориметре ампулы разбивали о дно ячейки с растворителем и измеряли тепловой эффект процесса взаимодействия. Квантовое моделирование парного взаимодействия молекулы растворителя с мономерным звеном цепи Li-Нафиона производилось в программных пакетах HyperChem 8.0.8 и CAShe 4.0 полуэмпирическими методами.

Было установлено, что энтальпия растворения Li-Нафион для всех исследованных систем отрицательна. Наибольшие значения теплового эффекта и степени набухания наблюдается для полярных апротонных растворителей – N,N-диметилформамида, N-метил-2-пирролидона и диметилсульфоксида. Тепловой эффект растворения Li-Нафион в ряду – вода, метанол, этанол – монотонно увеличивается с ростом углеродного радикала.

Квантовое моделирование полуэмпирическим методом PM3 показывает, что связывание молекул растворителя в основном характеризуется молекулярным комплексом с полярной сульфо-группой мономерного звена. Наибольший выигрыш в энергии связи «полимер-растворитель» определяется преимущественно связью « $SO_3Li - O-solv$ » со средней длиной связи 2 Å. Расчетные данные коррелируют с экспериментальными значениями энтальпии растворения мембраны Li-Нафион. Коэффициент корреляции  $R^2 = 0.77$ . Также показано, что все исследованные молекулы растворителей способны сольватировать  $CF_2$ -группы боковой цепи полимера с энергией близкой к водородным связям (-20 кДж/моль).



**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ  
ОРГАНИЧЕСКИХ ГОМОПОЛИМЕРОВ  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОТПЕЧАТКОВ  
И АЛГОРИТМА СЛУЧАЙНОГО ЛЕСА**

*Шадрина Г.Р., Улитин Н.В., Лифанов А.Д., Терещенко К.А.,  
Балдинов А.А., Родионов И.С., Казанская М.Г., Софьин А.О., Шиян Д.А.*  
Казанский национальный исследовательский технологический университет  
420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68

В настоящее время существует несколько аддитивных подходов для прогнозирования свойств полимеров. Каждый из них имеет те или иные ограничения. В частности, подход на основе вкладов атомов и межмолекулярных взаимодействий дает для поли-(2-хлорстирола), поли-(3-хлорстирола) и поли-(4-хлорстирола) одинаковые температуры стеклования (410 К). Подобного можно избежать, если использовать методы машинного обучения.

В настоящей работе рассмотрели задачу прогнозирования свойств полимеров с использованием машинного обучения на примере прогнозирования температуры стеклования органических гомополимеров. В качестве метода машинного обучения использовали алгоритм случайного леса, в качестве дескрипторов, отражающих структуры звеньев полимеров, – молекулярные отпечатки (Morgan's fingerprints) с параметрами радиус 2, длина 2048 бит (чем больше радиус, тем большие фрагменты кодируются; длина битовой строки выбрана для того, чтобы избежать потери информации о связях «структура-свойство»), а в качестве выходных данных модели – параметры, отнесенные к повторяющемуся звену полимера, в формуле для расчета температуры стеклования полимеров в подходе на основе вкладов атомов и межмолекулярных взаимодействий (это ван-дер-ваальсовый объем повторяющегося звена, параметр, отражающий вклад слабого дисперсионного взаимодействия, и параметр, отражающий вклад межмолекулярного взаимодействия). В обучающей выборке использовали порядка 800 органических гомополимеров, в тестовой выборке – 200 органических гомополимеров. Результаты обучения модели показали, коэффициент детерминации  $R^2 = 0.97$ , что свидетельствует о высокой прогностической способности модели. По итогам анализа тестовой выборки показали, что для органических гомополимеров, сходных по структуре повторяющегося звена, модель дает разные значения температуры стеклования. Экспериментальные значения температур стеклования лучше соотносятся со значениями, предсказанными нашей моделью, чем методом инкрементов А.А. Аскадского (см. таблицу).

**Сравнение значений температур стеклования**

T <sub>g</sub> , К	метод А.А. Аскадского	наша модель	эксп.
поли-(2-хлорстирол)	410	398	392
поли-(3-хлорстирола)	410	386	401
поли-(4-хлорстирола)	410	397	383, 388-401

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТЕПЕНИ НАПОЛНЕНИЯ  
НА МИКРОГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ  
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ  
МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ**

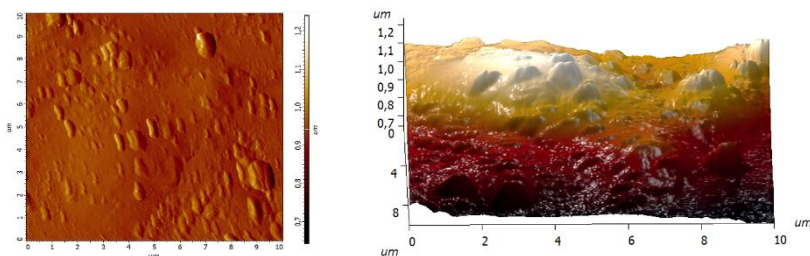
*Шамарина К.А.*

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

Степень наполнения композита является одним из важных параметров, влияющих на шероховатость поверхности. Наполнитель, будучи внедренным в матрицу, образует выступы на поверхности композита, которые и определяют его шероховатость, а также является причиной того, что истинная площадь поверхности выше, чем геометрическая.

Исследования поверхности полимерных композитов проводились с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47 в полуконтактном режиме. В качестве исследуемого образца использовались пленки Лестосила СМ, имеющие разную степень наполнения модифицированным карбонильным железом.

В ходе работы были получены топографические карты и трехмерные изображения поверхности пленок, которые позволяют увидеть морфологию поверхности и ее особенности (см. рисунок). Сканированные данные были обработаны в программе Image Analysis P9 для получения информации о микрогеометрических параметрах.



Скан поверхности композита (размер 10×10 мкм)

В рамках исследования были установлены значения средней шероховатости поверхности и значение истинной площади поверхности (см. таблицу).

**Зависимость микрогеометрических параметров  
от степени наполнения**

Степень наполнения пленки	Значение средней шероховатости	Значение истинной площади
20%	12,214 нм	100,814 мкм <sup>2</sup>
30%	23,874 нм	101,352 мкм <sup>2</sup>
40%	51,443 нм	102,083 мкм <sup>2</sup>

**СИНТЕЗ ВЯЗКОСТНЫХ ПРИСАДОК  
ЛИНЕЙНОЙ И РАЗВЕТВЛЕННОЙ СТРУКТУРЫ  
МЕТОДОМ ОБРАТИМОГО ИНГИБИРОВАНИЯ**

*Шанвар С.<sup>(1)</sup>, Колякина Е.В.<sup>(1)</sup>, Перепелицина Е.О.<sup>(2)</sup>, Гришин Д.Ф.<sup>(1)</sup>*

<sup>(1)</sup> Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского  
603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23

<sup>(2)</sup> Федеральный исследовательский центр  
проблем химической физики и медицинской химии РАН  
142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. ак. Семенова, д. 1

Рациональный подход к применению нефтяных горюче-смазочных материалов (ГСМ), заключающийся в улучшении их качества и расширении ресурсов ГСМ, является приоритетным в современной нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности. Добиться усовершенствования технологических характеристик минеральных масел можно путем применения присадок на полимерной основе – вязкостных компонентов.

Нами разработаны методики синтеза растворимых линейных и разветвленных (со)полимеров на основе высших эфиров метакриловой кислоты (фракции С10-С14) и стирола. В качестве инициатора радикальной полимеризации применяли динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК), роль сшивающих агентов, позволяющих синтезировать разветвленные полимеры, выполняли бифункциональные мономеры (дивинилбензол и этиленгликольдиметакрилат), а регулятора молекулярно-массовых характеристик – С-фенил-N-трет-бутилнитрон (ФБН).

Изучены гидродинамические и конформационные свойства (вязкостный фактор Зимма, кажущаяся плотность, константа Хаггинса, вязкостный гидродинамический радиус) для линейных и разветвленных (со)полимеров, синтезированных в присутствии ФБН. Установлено, что разветвленные макромолекулы в растворе по сравнению с линейными образцами идентичной молекулярной массы (*ММ*) обладают более компактной структурой.

Анализ вязкостных свойств присадок различной *ММ* и архитектуры при их введении в средневязкостный компонент масла или индустриальное масло показал, что наибольшей загущающей способностью обладают полимеры с высокими значениями *ММ* и широким молекулярно-массовым распределением. Вместе с тем разветвленные полимеры обладают меньшей загущающей способностью при высоких температурах в сравнении с линейными полимерами сопоставимой *ММ*. Оценены стабильности синтезированных присадок к механической и термоокислительной деструкции. Показано, что масло, загущенное разветвленными полимерами, обладает самокомпенсирующимися свойствами в отношении индекса вязкости при механической деструкции присадки в масле, при этом механическая деструкция полимеров в большей степени зависит от молекулярно-массовых характеристик, а не топологии синтезированных образцов.

## ПОЛУЧЕНИЕ ИСКУССТВЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СУСПЕНЗИЙ СКТН-Д С ПОЛОЖИТЕЛЬНЫМ ЗАРЯДОМ ЧАСТИЦ

*Шептун Н.О., Ивашкевич Д.С., Грицкова И.А.*

МИРЭА – Российский технологический университет

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

Силоксановые каучуки марки СКТН представляют собой универсальный материал с широким спектром применений, благодаря своим высоким диэлектрическим свойствам, гидрофобности и стойкости к воздействию атмосферных факторов, кислот, грибов и микроорганизмов. Каучуки СКТН применяются при изготовлении монолитных компаундов, герметиков и резиноподобных покрытий, способных выдерживать температурный диапазон от  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

На сегодняшний день производятся различные марки СКТН - А, Б, В, Г, и Д, которые отличаются вязкостью и молекулярной массой. Выбранный нами каучук марки СКТН-Д обладает наибольшей вязкостью и молекулярной массой.

На данный момент искусственные полимерные суспензии с отрицательным зарядом частиц преимущественно получают в присутствии анионоактивных ПАВ. Производство полимерных суспензий с положительным зарядом частиц, стабилизированных катионными ПАВ, значительно расширит область их применения. До настоящего времени сведения об использовании искусственных полимерных суспензий с положительным зарядом частиц отсутствуют. Данная проблема связана с отсутствием данных по выбору природы растворителя, катионного ПАВ, а также условий диспергирования растворов полимера водными растворами ПАВ. Условия диспергирования являются одним из важных факторов получения искусственных полимерных суспензий, поскольку они определяют конечный диаметр частиц и их распределение по размерам. Эти характеристики определяют эксплуатационные свойства и устойчивость полимерных суспензий.

В данной работе представлена методика получения искусственных полимерных суспензий СКТН с положительным зарядом частиц, полученных в присутствии катионных ПАВ различной природы. Впервые получены устойчивые искусственные полимерные суспензии СКТН, образующиеся в присутствии четвертичных аммониевых солей с различной длиной алкильного радикала. Получены агрегативно устойчивые полимерные суспензии СКТН, данные распределения частиц по размерам.

**СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ,  
МОДИФИЦИРОВАННОЙ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИМИ РАСТВОРАМИ***Шмелькова С.А.<sup>(1,2)</sup>, Бердонос Д.Ю.<sup>(1)</sup>*

<sup>(1)</sup> Санкт-Петербургский Государственный технологический институт  
(технический университет)

190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 24-26/49 лит. А

<sup>(2)</sup> НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ

188300, г. Гатчина, мкр. Орлова Роща, д. 1

Перспективным направлением исследований является разработка новых материалов на основе растительных полимеров с новыми свойствами. В данной работе была получена магнитная целлюлоза, модифицированная эндометаллофуллереном железа ЭМФЖ ( $\text{Fe}@C_{2n}$ ) методом загрузки просвета сухого экстракта и уникальным способом введения наполнителя через раствор ЭМФЖ в диметилформамиде. Метод загрузки просвета представляет собой размещение наполнителя непосредственно внутри капиллярно-пористой структуры целлюлозного волокна. Введенный наполнитель не препятствует межволоконному когезионному взаимодействию и оказывает меньшее негативное влияние на механическую прочность образца. Вторым направлением исследования были образцы целлюлозы, импрегнированные фуллеренсодержащими растворами в разных условиях.

Для оценки возможности использования полученных образцов в качестве перспективных порошковых сорбентов были проведены анализы на сорбционную обменную ёмкость (СОЕ) по метиленовому голубому (МГ) и объём сорбционного пространства по толуолу. В ходе исследований была обнаружена зависимость процесса сорбции от рН среды, а именно смещение максимума на УФ-спектре поглощения при различной кислотности. Были найдены оптимальные условия для получения достоверных результатов, а именно определение СОЕ при длине волны 660 нм.

По результатам анализов было выявлено, что образцы порошковой целлюлозы (ПЦ), импрегнированные фуллеренсодержащими растворами диметилформамида и о-ксилола, обладают высокими значениями СОЕ, а именно 359 и 459 мг/г соответственно относительно чистой ПЦ с СОЕ 233 мг/г. Образец магнитной порошковой целлюлозы, модифицированный экстрактом ЭМФЖ, обладает высоким значением объёма сорбционного пространства 0,1673 см<sup>3</sup>/г относительно объёма сорбционного пространства чистой ПЦ 0,0397 см<sup>3</sup>/г. Можно предположить, что использование о-ксилола и диметилформамида при повышенной температуре в качестве растворителя облегчает проникновение раствора фуллерена в поры целлюлозы. При этом физическая и химическая адсорбция МГ увеличивается, а с увеличением концентрации  $C_{60}$  адсорбция толуола падает.

Исследования по определению сорбционных свойств образцов целлюлозы с добавками фуллерена целесообразно продолжить для использования образцов в качестве магнитных порошковых адсорбентов.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕСЕЙ  
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА  
С ИЗОТРОПНЫМИ И АНИЗОТРОПНЫМИ ПОЛИМЕРАМИ**

*Шур И.М., Русина Е.В.*

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

Полимерные жидкокристаллические композиты изучают и используют для построения различных электрооптических устройств. По сравнению с обычными ЖК материалами они могут иметь неограниченные размеры и любую форму, не требуют поляризатора и герметика, характеризуются небольшими временами включения и выключения. Основное требование к полимерным ЖК композитам – взаимная нерастворимость полимера и низкомолекулярного ЖК (НЖК). Только в этом случае возможно образование капсул НЖК в матрице полимера. Разделение фаз полимера и НЖК в процессе получения композита может быть достигнуто с помощью разных способов: получение эмульсии НЖК в растворе полимера с последующим испарением растворителя; в процессе фазового разделения гомогенного раствора НЖК и полимера. Для реализации обоих этих методов необходимы данные о совместимости компонентов в широкой области температур, перекрывающей область переходов НЖК из изотропного в анизотропное состояние. Кроме того, представляет интерес исследование влияния магнитного поля на структуру композитов, температуры фазовых переходов индивидуального НЖК и НЖК в матрице полимера, а также на вид фазовой диаграммы тройной системы НЖК-полимер-растворитель. Такие данные в литературе отсутствуют.

В этой связи целью работы явилось получение композита на основе изотропного водорастворимого полимера и НЖК и изучение влияния магнитного поля на структуру композита и температуры фазовых переходов НЖК. Использовали термотропный НЖК *n*-бутил-*p*/*p*–этоксифенилокси-карбонил-фенилкарбонат и поливиниловый спирт (ПВС). Обнаружено, что температурный интервал нематической фазы находится в диапазоне 330–358 К. Процесс кристаллизации мезофазы имеет релаксационный характер. Получены данные о совместимости в тройной системе ПВС – НМЖ – растворитель.

**СЕКЦИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
И ХИМИИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**





## EVALUATION OF ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF ANTIMONY MODIFIED SCREEN-PRINTED CARBON ELECTRODES

*Kifle A.B., Malakhova N.A., Ivoilova A.V., Leonova N.M., Kozitsina A.N.*

Ural Federal University  
620002, Ekaterinburg, Mira St, 19

For many years, mercury-based electrodes, have been intensively used as the ideal working electrode for electrochemical determination of heavy metal ions and some electroactive organic compounds. Nevertheless, the potential toxicity of mercury and its salts led to the search for alternative environmentally-friendly “green” electrodes including antimony film electrodes (SbFEs). It’s impossible to use near-reversible redox couples such as  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  or  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$  for evaluation of SbFEs electrochemical performance. The redox potentials of these probes in solutions with a pH of 5–6, which are working ones for “classic” redox couples, extend to the anodic potential region where antimony films undergo dissolution from substrate surface.

Neutral Red (NR) has been employed as a novel redox probe to evaluate the electrochemical performance of screen-printed carbon electrodes (SPCEs) modified with antimony (Sb/SPCEs) under different potentiostatic pre-plating conditions. SPCEs and Sb/SPCEs have been studied electrochemically by cyclic voltammetry (CV) and scanning electron microscopy (SEM). It was demonstrated that NR in the protonated form performs quasi-reversible redox transformations at bare SPCE and Sb/SPCEs in phosphate buffer solutions (pH  $5.5 \pm 0.5$ ) in the potential range of  $(-0.30) - (-0.75)$  V where the antimony is not electroactive. As it was shown that the electrochemical process at bare SPCEs and Sb/SPCEs is mainly controlled by diffusion, the electroactive surface areas of the investigated electrodes were calculated using the Randles-Ševčík equation for reversible systems. The obtained CV and SEM data are consistent (see the Table).

### Electrochemical Characterization of electrodes studied in 0.05 M phosphate buffer solution + 0.1 M $\text{NaNO}_3$ + 0.05 mM NR (pH 5.0)

Electrode	$I_{pc}$ , $\mu\text{A}$	$I_{pa}$ , $\mu\text{A}$	$I_{pc}/I_{pa}$	$\Delta E$ , V	$A$ , $\text{cm}^2$	$C_s$ , $\text{mF}/\text{cm}^2$	$Sb_{cov}$ , %
bare-SPCE	7.9	3.1	2.5	0.08	0.71	0,1	0
Sb/SPCE-1	18.7	12.1	1.6	0.04	1.68	17,8	11.5
Sb/SPCE-2	13.1	8.0	1.6	0.05	1.18	4,3	4.3
Sb/SPCE-3	8.3	3.5	2.4	0.07	0.74	1,1	1.2

$I_{pc}$  – cathodic peak current;  $I_{pa}$  – anodic peak current;  $\Delta E$  – potential peak separation;  $A$  – electroactive area;  $C_s$  – specific areal capacitance;  $Sb_{cov}$  – degree of substrate coverage by antimony

The results show that using NR as a redox probe can help control modification processes while building innovative antimony containing sensors.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ  
С ВНУТРЕННИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ  
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖИРНОКИСЛОТНОГО ПРОФИЛЯ**

*Белоносова В.А.<sup>(1)</sup>, Данилов Д.А.<sup>(1)</sup>, Малышев А.Н.<sup>(1)</sup>, Киселева Д.В.<sup>(2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет

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

<sup>(2)</sup> Институт геологии и геохимии УрО РАН

620110, г. Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, д. 15

В ходе археологических раскопок на месте стоянок древних людей находят сохранившиеся керамические изделия (амфоры, горшки и т.д.) или их осколки. Анализ их внутренней поверхности помогает изучить пищевые привычки, образ жизни древних людей. Жирнокислотный профиль липидосодержащих включений позволяет идентифицировать их видовую принадлежность.

Для выделения и последующего определения жирокислотного состава, как правило, используют метод экстракции, позволяющий изолировать триглицериды и свободные жирные кислоты от мешающих компонентов (белков, полисахаридов, малых молекул).

В данной работе проводились исследования по оптимизации метода экстракции и дериватизации с целью получения неискажённого жирокислотного профиля, обеспечивающего достоверные индикаторные отношения, например, пальмитиновой и стеариновой кислот. Инструментально, в качестве эталона, выбрана хорошо себя зарекомендовавшая экстракция по Сокслету.

В настоящее время одним из наиболее популярных методов экстракции липидов является метод Фолча, где в роли экстрагента используют смесь хлороформ:метанол (2:1). Данный метод был разработан для выделения липидной фракции, содержащейся в биологических тканях человека. Различие в объектах анализа (биологические ткани и внутренние поверхности керамических изделий) может привести к искажённым результатам определения липидов при использовании данного метода экстракции.

Также для анализа органических остатков, содержащихся на внутренних поверхностях, в качестве экстрагента используют кислый метанол. Два данных экстрагента были сравнены в ходе исследования.

Измерения проводили на ГХ-МС Clarus 600 (Perkin Elmer), на колонке Elite-5MS (L:30 m; ID 0,25; DF 0,25). Скорость потока гелия 1 мл/мин.

**СОРБЦИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ  
СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННЫМ АМИНОМЕТИЛПОЛИСТИРОЛОМ  
В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**

*Буликеева А.М.<sup>(1)</sup>, Долгих И.Ю.<sup>(1)</sup>, Петрова Ю.С.<sup>(1)</sup>,  
Землякова Е.О.<sup>(2)</sup>, Пестов А.В.<sup>(1,2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

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

Драгоценные металлы обладают рядом уникальных свойств, благодаря чему они занимают важное место в различных областях промышленности. Поэтому особо актуальным становится исследование сорбционного извлечения ионов благородных металлов из реальных систем с целью их разделения и концентрирования.

Целью работы являлось изучение влияния кислотности среды на сорбцию палладия (II), платины (IV) и золота (III) сульфоэтилированным аминометилполистиролом со степенью модифицирования 0.35 (СЭАМПС 0.35). Сорбент синтезирован в ИОС УрО РАН под руководством к.х.н. А. В. Пестова.

Изучена селективность сорбции золота (III), палладия (II), платины (IV) при их индивидуальном и совместном присутствии в солянокислых растворах. Также была проведена сорбция благородных металлов из растворов, содержащих ионы переходных металлов: меди (II), кадмия (II), кобальта (II), никеля (II) и цинка (II). Эксперимент проводили в интервале pH от 1.0 до 5.0 и в 1 и 2 моль/дм<sup>3</sup> соляной кислоте в статических условиях методом ограниченного объема. Масса сорбента 0.0200 г, исходная концентрация металла  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>, объём раствора 50 см<sup>3</sup>. Концентрации металлов в растворах до и после сорбции определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре Thermo Electron Solaar M6. Концентрацию платины (IV) измеряли спектрофотометрическим методом по реакции с хлоридом олова (II).

Установлено, что в наибольшей степени СЭАМПС 0.35 извлекает золото (III), палладий (II), платину (IV) при их индивидуальном и совместном присутствии в интервале pH от 1.0 до 5.0. Максимальное значение степени извлечения палладия (II) составило 100 %, золота (III) – 96%, платины (IV) – 88 %. Выявлено, что в среде 1 и 2 моль/дм<sup>3</sup> соляной кислоты можно селективно отделить палладий (II) от золота (III). Значения степени извлечения в 2 моль/дм<sup>3</sup> соляной кислоте для палладия (II) и золота (III) составили 0 % и 72 % соответственно. Полученные экспериментальные данные показывают, что ионы переходных металлов не извлекаются сорбентом, и их наличие никак не влияет на сорбцию благородных металлов.

По результатам проделанной работы можно сделать вывод о том, что исследуемый сорбент (СЭАМПС 0.35) является перспективным материалом для селективного разделения благородных металлов при их совместном присутствии.

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО АНАТАЗА  
ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ЭКОТОКСИКАНТОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ***Печищева Н.В.<sup>(1,2)</sup>, Бурдина Л.Г.<sup>(1)</sup>, Нигматуллина А.Э.<sup>(1,2)</sup>*<sup>(1)</sup> Институт металлургии УрО РАН

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

<sup>(2)</sup> Уральский федеральный университет

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

Экотоксиканты (в частности, органические красители, шестивалентный хром) содержатся в сточных водах многих отраслей промышленности. Гидрофильность, химическая стабильность экотоксикантов позволяют им накапливаться в поверхностных и подземных водах, делая их непригодными для использования ввиду токсичности данных веществ. Перспективный метод борьбы с экотоксикантами – это применение фотокатализаторов для очистки вод.

Фотокатализатор (образец А80) был получен путем механоактивации  $\text{TiO}_2$  (анатаз 100%) в планетарной шаровой мельнице Pulverisette 7 Premium line (Fritsch GmbH). Размол в течение 80 мин, в среде изопропанола,  $v = 1000$  об/мин.

Исследование фотокаталитических свойств А80 в отношении  $\text{Cr(VI)}$  и красителя метиленового синего (МС) проводились при светодиодном освещении в видимом диапазоне спектра. Навеску образца 0.015 г помещали в  $15 \text{ см}^3$  раствора  $\text{Cr(VI)}$  (из  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) с концентрацией  $10 \text{ мг/дм}^3$  (рН = 6, ацетатный буфер). Смесь перемешивали в течении 15–180 мин при освещении диодом. Фотокатализатор от раствора отделяли центрифугированием, содержание общего  $\text{Cr}$  определяли методом ИСП-АЭС (Optima 2100DV, Perkin Elmer), концентрацию  $\text{Cr(VI)}$  в растворах определяли спектрофотометрически (Leki SS2109 UV) по поглощению его комплекса с 1,5-дифенилкарбазидом.

Изучение скорости фоторазложения МС в присутствии А80 проводили следующим образом: навеску А80 0.16 г помещали в  $200 \text{ см}^3$  раствор МС с концентрацией  $5 \text{ мг/дм}^3$  (рН = 6, ацетатный буфер). Из раствора отбирали по  $2 \text{ см}^3$  спустя 15–180 мин с начала освещения диодом. В аликвотах после центрифугирования оценивали содержание МС по собственному поглощению.

По полученным данным были построены зависимости восстановления  $\text{Cr(VI)}$  и разложения МС от времени освещения и рассчитаны константы скорости процессов ( $k$ ,  $\text{мин}^{-1}$ ). Образец А80 способен полностью удалить  $\text{Cr(VI)}$  из раствора за 60 мин, при этом  $C_{\text{Сгобщ}} < \text{ПДК}$  в питьевой воде. Фоторазложение МС в присутствии А80 занимает 120 мин. В обоих случаях скорость удаления экотоксикантов из растворов гораздо выше, чем в присутствии исходного анатаза.

На основании полученных данных можно утверждать, что механоактивация значительно улучшила фотокаталитические свойства анатаза в видимой области.

*Работа выполнена по государственному заданию ИМЕТ УрО РАН (№ 122013100200-2) и при финансовой поддержке Министерства наук и высшего образования РФ в рамках Программы развития УрФУ («Приоритет-2030»).*

**ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ  
N-ОКТАНОИЛ-N'-(8-ХИНОЛИЛСУЛЬФОНИЛ)ГИДРАЗИНА  
С ИОНАМИ Cu (II)**

*Бушкова М.Ю., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т.*

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

Исследования физико-химических и поверхностно-активных свойств N-октаноил-N'-(8-хинолилсульфонил)гидразина (ОХСГ) показали, что реагент является перспективным в процессах концентрирования цветных металлов (флотация, экстракция, сорбция).

Взаимодействие ОХСГ с ионами Cu (II) в аммиачной среде сопровождается образованием раствора темно-зеленого цвета. Зарегистрированы спектры поглощения реагента и его комплекса с ионами Cu (II). Максимальное светопоглощение комплексного соединения наблюдается при длине волны 390 нм. Контрастность спектрофотометрической реакции составляет 175 нм. Природу образующего комплексного соединения ионов Cu (II) с ОХСГ доказывали экстракцией комплекса в органическую фазу. Для этого окрашенный комплекс количественно переносили в делительную воронку и экстрагировали 5,0 мл хлороформа. Время экстракционного равновесия составляет 5 минут. После расслаивания фаз проводили реэкстракцию: добавляли к органической фазе 5,0 мл 1,0 моль/л раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Содержание ионов Cu (II) в реэкстракте определяли комплексометрическим титрованием в присутствии ацетатного буферного раствора (рН ~ 5) и 0,1 % раствора индикатора ПАН. Степень извлечения (83 %) подтверждает образование комплексного соединения ионов Cu (II) с ОХСГ.

Изучена зависимость комплексообразования ОХСГ с ионами Cu (II) от рН<sub>равн.</sub> раствора. Оптимальный интервал рН комплексообразования составляет от 11,8 до 12,6. Время развития окраски комплекса составляет 10 минут. В течение 60 минут качественный состав исследуемого комплекса не изменяется, о чем свидетельствуют идентичные спектры поглощения. Определение молярных соотношений [ОХСГ]:[Cu(II)] в комплексном соединении изучено методами насыщения, сдвига равновесий и кондуктометрического титрования. На основании полученных данных можно предположить образование комплексов в растворе с молярным соотношением [Cu(II)]:[ОХСГ] = 1:1 и 1:2.

В оптимальных условиях комплексообразования построен градуировочный график для определения ионов меди (II) с ОХСГ. Закон Бугера-Ламберта-Бера выполняется в интервале от 0,8 до 1,6 мг Cu (II)/25 мл. Кажущийся молярный коэффициент составил 5500 см<sup>2</sup>/моль.

Воспроизводимость и правильность разработанной фотометрической методики определены методом математической статистики. Удовлетворительная ошибка сходимости (1,56 %) и правильности (1,15 %) спектрофотометрического определения ионов меди (II) с ОХСГ позволяет использовать данную методику в методах концентрирования.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КЕТО-ЕНОЛЬНОГО РАВНОВЕСИЯ  
1,1,1-ТРИФТОР-6-ФЕНИЛГЕКС-5-ЕН-2,4-ДИОНА  
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ  
С ПРИМЕНЕНИЕМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ**

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

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

Известно, что  $\beta$ -дикетоны являются эффективными экстрагентами для ионов различных металлов. Для оптимизации производственных процессов, связанных с экстракцией, требуется фундаментальное исследование кето-енольных и протолитических равновесий методом спектрофотометрии. Для этого необходимо определить полосы собственного поглощения каждой формы реагента в различных средах.

Целью настоящей работы является качественное определение кето- и енольной формы, енолят-иона 1,1,1-трифтор-6-фенилгекс-5-ен-2,4-диона, образуемых при добавлении кислоты или основания в различных растворителях, с применением спектрофотометрического метода. Эксперимент состоял в приготовлении ряда растворов, содержащих разные концентрации 1,1,1-трифтор-6-фенилгекс-5-ен-2,4-диона в хлороформе, этиловом спирте (98 %) и в смеси этанол-вода 1:1. Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре Evolution 350 в интервале длин волн от 1100 до 190 нм в кварцевых кюветах с  $l = 1$  см относительно воздуха при постоянной времени 0.2. Полученные спектры поглощения обрабатывали с использованием фильтра Савицкого – Голея. Далее спектры обрабатывали в программе TRIANG для оценки числа светопоглощающих частиц. Затем спектры были рассчитаны после эксперимента в программном пакете ORCA для квантово-химических расчетов в рамках теории функционала плотности (DFT) с применением функционалов: BP, LDA, BLYP, PW91, B3LYP, B3PW, PBE0, TPSS, TPSSH, M06L. Расчеты позволили провести идентификацию енолят-иона и разрешить спектры в смеси этанол-вода 1:1. Таким образом при добавлении основания в серию растворов в смеси этанол-вода 1:1 было обнаружено присутствие енолят-иона.

Результаты эксперимента и расчеты представлены в таблице.

**Сравнение результатов квантово-химических расчетов  
и экспериментальных данных**

Функционал	$\lambda_{\max}$ (кето-формы), нм	$\delta$ , %	$\lambda_{\max}$ (енольной формы), нм	$\delta$ , %	$\lambda_{\max}$ (енолят-иона), нм	$\delta$ , %
B3LYP	305	2.0	361	2.3	305/353	2.0/0.0
B3PW	302	1.0	381	7.9	302/353	1.0/0.0
PBE0	297	0.7	354	0.3	295/342	1.3/3.1

**ОЦЕНКА ЭКОГЕОХИМИЧЕСКОГО СТАТУСА РЕК,  
ПРОТЕКАЮЩИХ ПО ТЕРРИТОРИИ ЗАПОВЕДНИКА  
ДЕНЕЖКИН КАМЕНЬ**

*Воронова А.Е.<sup>(1)</sup>, Киселева Д.В.<sup>(1,2)</sup>, Окунева Т.Г.<sup>(2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> Институт геологии и геохимии УрО РАН  
620110, г. Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, д. 15

На горном хребте Шемур, расположенном в Свердловской области на границе Ивдельского и Североуральского городских округов, расположен карьер по добыче медной руды. Недалеко от него находится заповедник «Денежкин камень».

Некоторые реки берут свое начало и протекают по заповеднику и далее движутся через населенные пункты. Проведение работ по добыче полезных ископаемых на Шемурском медноколчеданном месторождении оказывает негативное воздействие на состояние рек. Оценка экогеохимического статуса рек позволяет оценить природную чистоту воды, наличие вредных веществ и уровень загрязнения. Данное мероприятие включает в себя ряд процедур и методов таких, как отбор проб, анализ химического состава, изучение биоты, сравнение результатов анализов с нормативами и оценка влияния геологических и антропогенных факторов на геохимическое состояние реки. Такие исследования имеют существенное значение для понимания состояния экосистемы водоемов в рамках заповедника и для выработки рекомендаций по их сохранению.

Цель данной работы: выявить особенности распределения микроэлементов в водах рек, протекающих по территории заповедника «Денежкин Камень» под влиянием природных и антропогенных источников их поступления.

Задачи:

- провести анализ литературы, содержащей информацию о методах анализа микроэлементного и изотопного состава наземных вод и показателях качества воды;
- провести расчеты показателей качества воды;
- дать оценку уровня загрязнения воды и определить основные пути распространения загрязнений.

В данной работе для исследования качества воды применялся микроэлементный анализ методом ИСП-МС на квадрупольном масс-спектрометре NexION 300S. Проанализировано содержание микроэлементов в 26 образцах воды из рек Шегультан, Косьва, Ивдель, Тальтия, Сосьва, Банная, Ольховка, Тамшёр. Проведен расчет индексов, определяющих микроэлементный состав воды: индекс оценки следов металлов, индекс загрязнения микроэлементами, индекс токсичности металлов, неканцерогенный риск для здоровья населения, канцерогенный риск для здоровья населения, коэффициент комплексности загрязненности воды, комбинаторный индекс загрязненности воды, удельный комбинаторный индекс загрязненности воды.

**ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ДЕСОРБЦИИ  
СЕРЕБРА (I) И ЗОЛОТА (III) С ПОВЕРХНОСТИ СШИТОГО  
ПОЛИВИНИЛИМИДАЗОЛА В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**

*Головки С.И.<sup>(1)</sup>, Кузнецова К.Я.<sup>(1)</sup>, Петрова Ю.С.<sup>(1)</sup>,  
Неудачина Л.К.<sup>(1)</sup>, Пестов А.В.<sup>(1,2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> Институт органического синтеза УрО РАН  
620990, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

На сегодняшний день серебро и золото являются одними из наиболее важных металлов в современном мире. Но часто данные металлы в реальных объектах встречаются совместно. Поэтому важной задачей является разработка способов разделения и концентрирования серебра (I) и золота (III). Ранее нами установлено, что поливинилимидазол, сшитый 1,4-бис(бромметил)бензолом, сорбирует данные ионы металлов совместно. Вследствие этого определенный интерес представляет исследование возможности разделения золота (III) и серебра (I) с использованием подходящих элюентов.

Целью настоящей работы является исследование десорбции серебра (I) и золота (III) в динамических условиях с поверхности поливинилимидазола, сшитого 1,4-бис(бромметил)бензолом. Сорбент синтезирован и идентифицирован в ИОС УрО РАН под руководством к.х.н. А.В. Пестова.

После проведения сорбции патрон с 0.1000 г сорбента, промывали деионизованной водой, десорбцию ионов металлов осуществляли с использованием различных регенерантов. Раствор, выходящий из патрона со скоростью 2 см<sup>3</sup>/мин, собирали порциями по 10.0 см<sup>3</sup>. Концентрацию ионов металлов в растворах до и после сорбции определяли на атомно-абсорбционном спектрометре Solaar M6.

Установлено, что степень десорбции серебра (I) и золота (III) 90.0 см<sup>3</sup> 2 моль/дм<sup>3</sup> HCl составляет 64 %. Исследуемые ионы элюируются количественно при использовании 1 % раствора тиомочевины в см<sup>3</sup> 2 моль/дм<sup>3</sup> HCl. Однако использование раствора тиомочевины не позволяет разделять серебро (I) и золото (III), поскольку они десорбируются совместно.

Изучена десорбция серебра (I) и золота (III) после их сорбции на сшитом поливинилимидазоле путем последовательного пропускания через патрон с сорбентом 150.0 см<sup>3</sup> 1 моль/дм<sup>3</sup> раствора NH<sub>4</sub>SCN и 60.0 см<sup>3</sup> 1 % раствора тиомочевины в 2 моль/дм<sup>3</sup> HCl. Установлено, что большая часть золота (III) (93.8 %) десорбируется раствором роданида аммония. Степень десорбции серебра (I) составляет 38.1 % при использовании раствора роданида аммония и 54.4 % - при дальнейшем пропускании раствора тиомочевины. Таким образом, показана перспективность применения последовательного элюирования с использованием растворов роданида аммония и тиомочевины для разделения рассматриваемых ионов после их сорбции на сшитом поливинилимидазоле.



## СОРБЦИЯ ГИСТИДИНА СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННЫМИ АМИНОПОЛИМЕРАМИ

Голота А.А., Ильин В.А., Петрова Ю.С., Лебедева Е.Л.

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

Аминокислоты принимают участие в главных биохимических процессах организма. Гистидин считается частично незаменимой аминокислотой, является одним из строительных элементов гемоглобина. Его нехватка проявляется снижением уровня гемоглобина, что приводит к кислородному голоданию клеток. Низкое содержание гистидина в биологических объектах наряду с их сложным составом обуславливает необходимость разработки соответствующих гибридных методов анализа для его определения.

Целью данной работы является исследование сорбции гистидина сульфозетилованными аминополимерами с последующим определением методом лигандообменного капиллярного электрофореза. Исследованы следующие сорбенты в натриевой и медной формах: сшитый глутаровым альдегидом хитозан со степенью сульфозетилирования 0.5 (СЭХ 0.5), сшитый диэтиленгликолем полиэтиленмин со степенью сульфозетилирования 0.34 (СЭПЭИ 0.34), полиаминостирол со степенями сульфозетилирования 0.5 и 1.5 (СЭПАС 0.5 и СЭПАС 1.5).

Получены электрофореграммы растворов гистидина с концентрацией  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> через различные промежутки времени. В качестве фонового электролита использовали аммиачно-ацетатный буферный раствор с добавлением ионов меди (II) (рН = 5.5). Параметры пика аминокислоты остаются неизменными в течение как минимум 330 минут. Зависимости площади и приведённой площади пика от концентрации линейны в диапазоне  $6 \cdot 10^{-7}$  до  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Изучена сорбция гистидина из аммиачно-ацетатного буферного раствора в диапазоне рН 4.0–10.0. Масса сорбентов составляла 0.0200 г, объем раствора – 10.0 см<sup>3</sup>, концентрация гистидина –  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>, время контакта фаз – 40 и 330 минут. Установлено, степень извлечения гистидина достигает максимального значения при сорбции СЭПАС 0.5 и СЭПАС 1.5 в медной форме при рН 10.0 и времени контакта фаз 330 минут и составляет 91 и 94 %, соответственно. При сорбции СЭХ 0.5 и СЭПЭИ 0.34 количественного извлечения гистидина не наблюдалось. Таким образом, СЭПАС 0.5 и СЭПАС 1.5 в медной форме являются наиболее подходящими сорбентами для концентрирования гистидина из водных растворов.

*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".*

**РАЗДЕЛЕНИЕ РАЦЕМИЧЕСКИХ АМИДОВ  
N-ФТАЛОИЛ- $\omega$ -АМИНОКИСЛОТ И 3,4-ДИГИДРО-3-МЕТИЛ-7,8-  
ДИФТОР-2H-[1,4]БЕНЗОКСАЗИНА МЕТОДОМ ВЭЖХ  
НА ХИРАЛЬНЫХ НЕПОДВИЖНЫХ ФАЗАХ**

Горностаева Е.А.<sup>(1)</sup>, Тумашов А.А.<sup>(1,2)</sup>, Воздвиженская О.А.<sup>(2)</sup>,

Груздев Д.А.<sup>(2)</sup>, Левит Г.Л.<sup>(2)</sup>, Краснов В.П.<sup>(2)</sup>

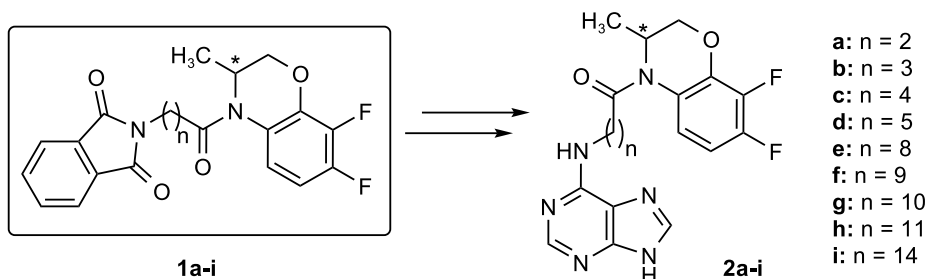
<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет

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

<sup>(2)</sup> Институт органического синтеза УрО РАН

620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Амиды *N*-фталойл- $\omega$ -аминокислот **1a-i** представляют интерес в качестве соединений-предшественников в синтезе конъюгатов пурина **2a-i** – высокоактивных противогерпетических и противоопухолевых агентов. Соединением-лидером в этом ряду является производное (*S*)-энантиомера 3,4-дигидро-3-метил-7,8-дифтор-2H-[1,4]бензоксазина (**S**)-**2d** (*n* = 5). Поэтому доказательство энантиомерной чистоты на каждом из этапов синтеза подобных веществ представляется важнейшей задачей.



Амиды *N*-фталойл- $\omega$ -аминокислот и конъюгаты пурина  
с 3,4-дигидро-3-метил-7,8-дифтор-2H-[1,4]бензоксазином

Известно, что ВЭЖХ на хиральных неподвижных фазах (ХНФ) является эффективным методом разделения и выделения изомеров оптически активных соединений. Методом нормально-фазовой ВЭЖХ на хиральных колонках “Chiralcel OD-H” и “Chiralpak AD” в системе растворителей гексан–изо-пропиловый спирт 5:1 (скорость потока элюента 1 мл/мин, УФ детектирование 254 нм) практически все амиды **1a-i** были успешно разделены. Лишь в случае соединений **1e** и **1i** в этих хроматографических условиях не удалось достичь полного разрешения пиков энантиомеров на колонке “Chiralpak AD”.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема № 124020200038-6).*

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ ХЛОРТЕТРАЦИКЛИНА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КАТИОНИТОМ КУ-2

*Городилова А.И., Лебедева Е.Л., Петрова Ю.С.*

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

Хлортетрациклин (ХТЦ) – антибиотик из группы тетрациклинов, входящий в российский перечень жизненно необходимых и важнейших лекарственных препаратов. Антибиотики данной группы широко используются в медицине, ветеринарии и животноводстве. Нарушение интервалов приёма и дозирования антибиотиков ведёт к накоплению в организме животных и человека. Они могут оказывать негативное воздействие на физиологические процессы организма, вызывать аллергические реакции и снижать иммунную защиту при высокой концентрации. Для обнаружения следовых количеств ХТЦ в различных объектах необходимо проводить его предварительное концентрирование.

Целью настоящей работы является исследование возможности сорбционного концентрирования ХТЦ из водных растворов с использованием катионита КУ-2.

В ходе данного исследования готовили серию растворов ХТЦ с концентрацией  $0,01 \text{ г/дм}^3$ , объемом  $20,0 \text{ см}^3$  и значениями рН в диапазоне от 2 до 7. Для поддержания значения рН использовали фосфатный буферный раствор, содержащий  $0,04 \text{ моль/дм}^3$  фосфата. Сорбцию ХТЦ на катионите КУ-2 (масса сорбента  $0,3 \text{ г}$ ) изучали методом ограниченного объёма в статическом режиме. Время контакта фаз составило около 8 часов. Концентрацию ХТЦ в растворе определяли методом капиллярного зонного электрофореза на системе капиллярного электрофореза «Капель-105М» (ГК «Льюэкс») по предварительно построенному градуировочному графику. Для анализа использовали фоновый электролит на основе фосфатного буферного раствора со значением рН = 11,0, содержащий  $0,04 \text{ моль/дм}^3$  фосфата и  $0,004 \text{ моль/дм}^3$  ЭДТА.

Установлено, что в диапазоне рН от 2 до 5 степень извлечения ХТЦ незначительно изменяется, максимальные значения сорбции и степени извлечения наблюдаются при рН = 2 ( $0,76 \text{ мг/г}$  и 81 % соответственно), а в диапазоне рН от 6 до 7 степень извлечения ХТЦ уменьшается.

Наблюдаемую закономерность можно объяснить тем, что исследуемое вещество при значении рН от 2 до 5 находится в растворе в катионной форме, которая способна взаимодействовать с отрицательно заряженными группами катионита, в диапазоне рН 6–7 ХТЦ находится в цвиттер-ионной форме.

Таким образом, КУ-2 является перспективным материалом для сорбционно-электрофоретического определения хлортетрациклина в диапазоне рН от 2 до 5.

*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".*

## РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ АНАЛИЗА ТОПЛИВНОЙ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ФТОРИДОВ ЛИТИЯ, НАТРИЯ И КАЛИЯ

*Грубцова К.А., Домбровская М.А., Лисиенко Д.Г.*

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

В последнее время все большую актуальность приобретает идея создания замкнутого топливного цикла, предполагающая полное использование делящихся материалов, и минимизацию радиоактивных отходов, образующихся в результате деления урана и плутония в ядерных реакторах.

В качестве матрицы ядерного горючего используют эвтектическую смесь фторидов лития, натрия и калия, с молярной долей (%) 46,5 LiF – 11,5 NaF – 42 KF (FLiNaK), с достаточно низкой температурой плавления.

Цель выполненных исследований состояла в разработке методики определения примесных элементов во FLiNaK атомно-эмиссионным методом с дуговым возбуждением. Контролируемыми микропримесными элементами являлись Al, B, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Si, Ti в диапазоне концентраций от  $10^{-4}$  до  $10^{-1}$  %.

Для регистрации спектров и обработки результатов использовали спектрометр PGS-2 (Carl Zeiss Industrielle Messtechnik GmbH, Германия) с твердотельным детектором МАЭС (ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск), работающим с программным обеспечением «Атом», и генератор «Fireball» (ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск).

Из-за отсутствия образцов для градуировки спектрометра на основе FLiNaK предложен способ градуировки по смесям с графитом, позволяющим использовать стандартные образцы утвержденного типа в качестве разбавителя, что повышает надежность градуировки и обеспечивает правильность определений.

Навеску материала испаряли из кратера графитового электрода формы «рюмка» в дуговом разряде переменного тока. Выбраны линии аналитов, свободные от наложений и молекулярных полос.

Для контроля динамики испарения пробы изучили кривые выгорания примесных элементов при регистрации спектра в режиме временной развертки. В серии экспериментов выбрано соотношение с графитом, обеспечивающее достаточную чувствительность анализа. В качестве графитсодержащих материалов использовали стандартные образцы состава графита комплект СОГ-21 (ГСО №4519-89-4523-89).

Выбор оптимальных условий анализа проводили методом планирования на основе полного факторного эксперимента. Изучено влияние силы тока в диапазоне от 12 до 20 А, навески анализируемого материала в диапазоне от 20 до 40 мг и рода тока.

С учетом рекомендаций РМГ – 61 были оценены метрологические характеристики методики для всего концентрационного диапазона.

## К ВОПРОСУ О БОЛЕЗНИ ГУБОК В БАЙКАЛЕ: ОТ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО СТРЕССА К БИОГЕННЫМ МИКРОЭЛЕМЕНТАМ И ФЕРМЕНТАМ

Никонова А.А.<sup>(1)</sup>, Дылгерова С.Д.<sup>(1,2,3)</sup>, Ханаев И.В.<sup>(1)</sup>,

Глызина О.Ю.<sup>(1)</sup>, Пашкова Г.В.<sup>(2,3)</sup>

<sup>(1)</sup> Лимнологический институт СО РАН

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

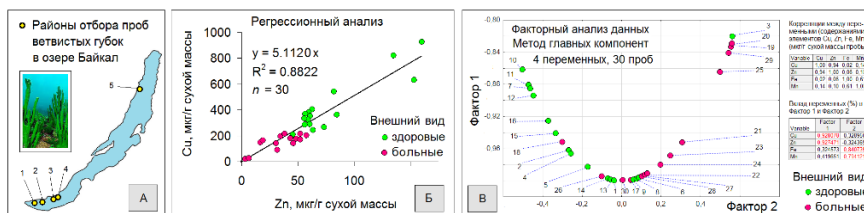
<sup>(2)</sup> Институт земной коры СО РАН

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

<sup>(3)</sup> Иркутский государственный университет

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

Губки являются одними из основных фильтраторов воды в озере Байкал. С 2011 г. известно об их массовой гибели. Ранее нами выявлены низкая антиоксидантная активность губок, их окислительный стресс, биоаккумуляция поллютантов (сульфонол). Для понимания механизма стресса на молекулярном уровне целью работы является исследование биогенных d-элементов Cu, Zn, Fe и Mn, входящих в состав губок и их белков, участвующих в Red-Ox процессах. Внешне здоровые ( $n = 16$ ) и больные ( $n = 14$ ) особи *Lubomirskia baikalensis* отбирали в Байкале в 2019, 2022 гг. (рисунок, А) с глубин 5–15 м. Определение металлов проводили методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением на спектрометре S2 Picofox (Bruker, Германия). Состав белков устанавливали методом спектрофотометрии на приборе Cintra 20 (GBC, Австралия).



Станции отбора проб (А) и статистическая обработка данных (Б, В)

Предложена методика определения Cu, Zn, Fe и Mn в губках и их белковых фракциях. С помощью регрессионного и факторного анализов (рисунок, Б, В) определена корреляция содержаний Cu и Zn в губках из разных районов Байкала и различие содержаний Cu и Zn для здоровых и больных особей, что говорит о важной биологической роли этих элементов для *L. baikalensis*. Наличие Cu и Zn в белковых фракциях говорит об их участии в работе антиоксидантной системы (Cu/Zn- и/или Cu-супероксиддисмутазы) и при переносе электронов между фотосистемами I–II (пластоцианин). Отмечены трудности при интерпретации, связанные с загрязнением проб железомарганцевыми осадками. Впервые показана важнейшая роль d-элементов в понимании причин болезни губок Байкала.

Работа выполнена в рамках гос. задания Минобрнауки РФ № 0279-2021-0005 "Трансформация водоемов..." и гранта №: 075-15-2021-0005. Благодарность директору ЛИИ СО РАН д.г.-м.н. Федотову А. П. за помощь в отборе проб.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА И ПЛАТИНОИДОВ В ОБЪЕКТАХ  
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ  
СПЕКТРОМЕТРИИ С ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ**

*Игошева В.С.<sup>(1,2)</sup>, Киселева Д.В.<sup>(1,2)</sup>, Пестов А.В.<sup>(1,3)</sup>, Казанцев Д.А.<sup>(3)</sup>*

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет

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

<sup>(2)</sup> Институт геологии и геохимии УрО РАН

620110, г. Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, д. 15

<sup>(3)</sup> Институт органического синтеза УрО РАН

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

Накопление и миграция золота и элементов платиновой группы (ЭПГ) в объектах окружающей среды (растительности, воде, почве, подстилающих породах) интересуют ученых различных направлений. Так, понимание этих процессов помогает в геологоразведке полезных ископаемых, проведении экологического мониторинга, разработке технологических процессов аккумуляции золота и платиноидов биотой (растениями – фитомайнинг, бактериями – биомайнинг). Для описания данных процессов необходимо иметь представление о количестве изучаемого элемента в объекте, а также форму его представления. Содержание драгоценных металлов в воде и почве зачастую не превышает десятков мг/т, в растительности и образцах горных пород может достигать единиц и десятков г/т.

Количественное определение драгоценных металлов возможно проводить различными методами элементного анализа. Нами был выбран метод атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией (ЭТААС) ввиду ряда ключевых особенностей: низких пределов обнаружения по всем анализам, возможности введения в кювету органических растворов (не требуется стадия реэкстракции) и суспензий, автоматического дозирования проб. Все измерения были выполнены с использованием атомно-абсорбционного спектрометра ContrAA 700 фирмы Analytik Jena.

В рамках нашего исследования разработана методика определения золота в рудах с сульфидной матрицей, метод опробован на ряде геологических проб и почв, получены первые результаты. С помощью метода термодинамического моделирования (ТДМ) описаны процессы, происходящие в графитовой кювете (подтверждено отделение золота от железа на стадии пиролиза). В образцах растительности и водных пробах было опробовано прямое определение золота, платины, родия и палладия с использованием модификатора (нитрата ванадия), было выполнено ТДМ с учетом солевой матрицы.

Селективное выделение платиноидов из ряда геологических образцов и почв было решено проводить хроматографическим методом. Для этой цели были разработаны уникальные сорбенты на основе полиэтиленimina, получены их термограммы, ИК-спектры, а также изображения СЭМ. Оценены статическая и динамическая объемные емкости.

*Работа выполнена в рамках г/б темы №123011800012-9 ИГТ УрО РАН.*

**СОРБЦИЯ МОЛИБДЕНА(VI) И РЕНИЯ(VII)  
НА МЕХАНОАКТИВИРОВАННОМ ГРАФИТЕ***Коробицына А.Д.<sup>(1)</sup>, Печищева Н.В.<sup>(1,2)</sup>, Коньшова Е.Ю.<sup>(1)</sup>,**Скрыльник М.Ю.<sup>(1)</sup>, Шуняев К.Ю.<sup>(1,2)</sup>*<sup>(1)</sup> Институт металлургии УрО РАН

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

<sup>(2)</sup> Уральский федеральный университет

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

Рений – редкий металл, имеющий стратегическое значение для нефтехимической, атомной, авиа- и судостроительной, металлургической промышленности. Рений практически не образует собственных рудных месторождений и присутствует в рудах других металлов как микропримесь. Производство рения в основном связано с переработкой молибденовых руд, где рений получают в качестве побочной продукции. Для отделения молибдена от рения применяют, в том числе, сорбционный метод. Углеродные материалы достаточно хорошо сорбируют рений как из щелочных, так и из кислых растворов, обладают высокими емкостными и кинетическими характеристиками. Данная работа посвящена изучению сорбции Re (VII) и Mo (VI) механоактивированным графитом (МАГ) и поиску условий, при которых сорбция этих ионов максимально различается.

Механоактивация графита способствует увеличению сорбции как рения, так и молибдена – степень сорбции Re (VII) из раствора серной кислоты возросла с 4 до 48 %, Mo (VI) – с 46 до 94 %. В случае сорбции Mo (VI) и Re (VII) на МАГ из раствора азотной кислоты при pH 3 разница их сорбции достигает 75 %. Разница увеличивается при добавлении в раствор 50 об. % изопропанола (до 84 %) и этанола (до 92 %). Для максимального разделения рения и молибдена установлены следующие оптимальные условия: 0,1 г сорбента на 15 мл раствора, 60 мин при постоянном перемешивании, раствор азотной кислоты при pH = 3 в присутствии 50 об. % этанола.

Получены изотермы сорбции Mo (VI) в присутствии 50 об. % этилового и изопропилового спиртов, которые были проверены на соответствие теоретическим моделям Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радужкевича. Максимальная сорбционная емкость составила 115,0 мг/г по модели Ленгмюра в 50 об. % изопропанола и 91,7 мг/г в 50 об. % этанола. Временная зависимость сорбции Mo (VI) была проверена на соответствие кинетическим моделям псевдо-первого и псевдо-второго порядка.

Таким образом, изучены сорбционные свойства МАГ по отношению к Re (VII) и Mo (VI) и установлены оптимальные условия, при которых сорбция металлов максимально различна, и которые могут быть использованы в качестве основы для метода разделения рения и молибдена.

*Работа выполнена по государственному заданию ИМЕТ УрО РАН (№ 122013100200-2) и при финансовой поддержке Министерства наук и высшего образования РФ в рамках Программы развития УрФУ («Приоритет-2030»).*

**ПОДХОДЫ К ОЦЕНИВАНИЮ БИОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ  
НАНОЧАСТИЦ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЖИВЫХ ОРГАНИЗМОВ  
РАЗНЫХ СИСТЕМАТИЧЕСКИХ ГРУПП**

*Максимова Е.Н.*

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

Трудности при оценивании безопасности наночастиц на живых организмах связаны с разнообразием сложных физиологических процессов, происходящих в них. Поэтому на данный момент не существует единого подхода к оценке безопасности наночастиц, нет стандартизированных для них методик, отсутствуют разработанные гигиенические нормативы.

В настоящей работе анализируется воздействие магнитных наночастиц (МНЧ) оксида железа ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) в виде электростатически стабилизированных водных суспензий на модельные организмы (тест-объекты) разных систематических групп в диапазоне концентраций 0,3–3000 мг/л, что соответствует 1-10000 ПДК по ионному железу. К гидробионтам относятся эукариоты: зеленые микроводоросли – *Chlorella vulgaris* Beijer и *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Vreb., грибы (черные дрожжи) – *Exophiala nigrum* R-11, ракообразные – *Daphnia magna* Straus; к представителям нормальной микрофлоры человека относится прокариотическая кишечная палочка – *Escherichia coli* (Migula) Castellani & Chalmers. Биологическую безопасность МНЧ по отношению к тест-объектам оценивали по физиологическим и морфологическим изменениям. Для культур микроводорослей – это удельная скорость роста, для грибов – прирост числа клеток и их морфология, для ракообразных – это выживаемость дафний, для бактерий – изменения ростовых характеристик, морфотип клеток и размер колоний. В результате было показано, что высокие концентрации МНЧ оказывают стимулирующий эффект на рост культуры черных дрожжей, но подавляют рост культур микроводорослей, прежде всего ввиду эффекта затенения. Содержание МНЧ 100 ПДК индуцируют изменение фенотипа колоний черных дрожжей. Концентрации раствора до 10 мг/л оказывают стимулирующий эффект на скорость роста культур микроводорослей. Дафнии отфильтровывают раствор, осветляя его, и сохраняют жизнеспособность в остром опыте в течение 48 часов. В концентрациях 1 и 10 ПДК МНЧ индуцируют увеличение размеров клеток кишечной палочки, их дисплазию, что указывает на формирование инволюционных форм. В целом можно констатировать, что наличие наночастиц в рассматриваемом диапазоне концентраций для эукариотических организмов не индуцирует токсических эффектов. Наиболее чувствительны к наличию в питательной среде наночастиц оказались прокариотические организмы.

*Автор выражает благодарность сотрудникам УрФУ Курляндской Г.В. и ИЭ УрО РАН Сафронову А.П. за возможность работать с суспензией МНЧ маггемита, сотрудникам ИГУ Денисовой Т.П., Польшину В.А., ИГМУ Симоновой Е.В. и Кокориной Л.А. за помощь в проведении экспериментов и их анализе.*



**ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ИОНОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ  
ИЗ РАСТВОРОВ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА СОРБЕНТАМИ  
НА ОСНОВЕ СШИТЫХ ПОЛИВИНИЛИМИДАЗОЛОВ**

*Родионов К.А.<sup>(1)</sup>, Кузнецова К.Я.<sup>(1)</sup>, Петрова Ю.С.<sup>(1)</sup>, Пестов А.В.<sup>(1,2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет

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

<sup>(2)</sup> Институт органического синтеза УрО РАН

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

Благородные металлы являются промышленно важными за счет их уникальных физико-химических свойств. В реальных объектах данные металлы содержатся в малом количестве на фоне переходных 3-d металлов, что обуславливает использование этапа концентрирования и разделения на стадии пробоподготовки. Для выделения благородных металлов можно использовать азотсодержащие сорбционные материалы, например, сшитые поливинилимидазолы.

Целью данной работы являлось исследование сорбции золота (III), платины (IV) и палладия (II) из растворов различного состава материалами на основе поливинилимидазола, сшитыми тетраметилендибромидом и пентаметилендибромидом со степенью кватернизации 52 и 45 %, соответственно. Синтез объектов исследования осуществлен в Институте органического синтеза УрО РАН под руководством к. х. н. Пестова А.В.

Сорбцию золота (III), палладия (II) и платины (IV) из индивидуальных солянокислых растворов исследовали методом ограниченного объема в интервале pH 1.0–5.0, а также из 1, 2 и 3 моль/дм<sup>3</sup> HCl. В конические колбы помещали навески сорбента массой 0.0200 г, заливали сорбционным раствором объемом 50.0 см<sup>3</sup>, содержащим исследуемый металл в концентрации  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>. По истечении 5 суток сорбент отделяли от раствора. Концентрацию ионов металлов до и после контакта с сорбентом определяли с использованием атомно-абсорбционного спектрометра Solaar M6. Аналогично исследовали сорбцию благородных металлов из бинарных и тройных систем, а также из систем, содержащих ионы Cu (II), Co (II), Ni (II), Zn (II), Cd (II).

Установлено, что Pd (II) и Pt (IV) извлекаются количественно поливинилимидазолами из индивидуальных солянокислых растворов при pH > 1.0, при этом степень извлечения золота (III) составляет 93 %. Стоит отметить, что вид кривых сорбции ионов Au (III) и Pd (II) при их совместном присутствии в растворе аналогичен их виду при сорбции из индивидуальных растворов. Установлено, что ионы Au (III) и Pd (II) в наибольшей степени извлекаются поливинилимидазолами в присутствии ионов переходных металлов при pH = 1.0–3.0. Однако, также в значительной степени извлекаются ионы Zn (II), Cd (II), степень их извлечения составляет 38 и 23 % соответственно.

Десорбцию ионов металлов с поверхности сорбента проводили 1 %-м раствором тиомочевины в 2 моль/дм<sup>3</sup> HCl. Установлено, что степень десорбции ионов палладия достигает 60–90 %, а ионов золота 80–100 %.

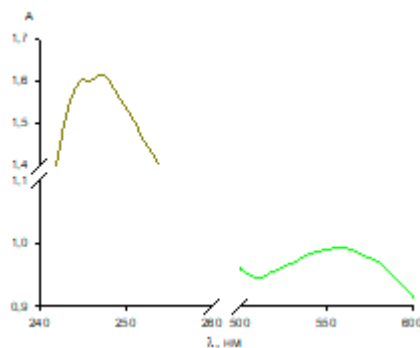
**ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
АЦИЛГИДРАЗОНОВ АЦЕТОНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ***Рубцов И.М., Чеканова Л.Г., Ваулина В.Н.*

Институт технической химии УрО РАН

614068, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3

Ацилгидразоны ацетона ранее были исследованы в качестве собирателей для флотации ионов и руд цветных металлов (ЦМ). При изучении процессов, происходящих при взаимодействии реагентов с поверхностью сульфидных минералов ЦМ, возникла задача установления их концентрации в водных растворах. Прямое спектрофотометрическое определение реагентов, содержащих алифатический радикал в гидразидной группе и поглощающих в ультрафиолетовой области спектра ( $\lambda_{\text{макс}}$  240–250 нм) оказалось затруднено из-за образования продуктов выщелачивания минералов, вызывающих помутнение растворов, и, следовательно, искажение результатов анализа.

Для решения этой проблемы была разработана методика экстракционно-фотометрического определения ацилгидразонов ацетона (на примере гептаноилгидразона ацетона (ГГА)) в водных растворах, основанная на образовании в аммиачной среде окрашенного комплекса с ионами меди(II) состава  $[\text{Cu}]:[\text{R}] = 1:2$ , его последующей экстракции в хлороформ и измерении светопоглощения экстрактов при 553 нм ( $\varepsilon = 128$  л/моль·см) (см. рисунок).



Спектр гептаноилгидразона ацетона (1) ( $C_R = 8,8 \cdot 10^{-5}$  моль/л) и его комплекса с медью (2) ( $C_{\text{комп}} = 8 \cdot 10^{-3}$  моль/л);  $l = 1$  см

Установлено, что комплекс реагент – медь (II) количественно извлекается в интервале  $\text{pH}_{\text{равн}}$  7–10 при однократной экстракции в течение 3 мин; для полного извлечения реагента достаточно пятикратного избытка меди (II); спектры комплексов гомологов ряда ацилгидразонов ацетона аналогичны.

Характеристики определения: линейный диапазон определяемых концентраций – 1,6–17,5 мкг/л;  $sr = 2,77$  %

Методика апробирована при изучении адсорбции ацилгидразонов ацетона на поверхности халькопирита.

**КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ СЕРЕБРА (I)  
ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ  
С ПОМОЩЬЮ ТИОКАРБАМОИЛИРОВАННОГО  
ПОЛИМЕТИЛСТИРОЛА**

*Сафронова В.А.<sup>(1)</sup>, Мельник Е.А.<sup>(1,2)</sup>, Петрова Ю.С.<sup>(1)</sup>,  
Неудачина Л.К.<sup>(1)</sup>, Пестов А.В.<sup>(1,3)</sup>*

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> Уральский НИИ метрологии

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

<sup>(3)</sup> Институт органического синтеза УрО РАН

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

Серебро представляет огромный интерес для различных видов промышленности. Тем не менее, его использование приводит к загрязнению объектов окружающей среды. Серебро может находиться в различных формах, однако форма  $\text{Ag}^+$  признана одной из самых токсичных для водных систем. Поэтому становится необходимым своевременный контроль концентрации ионов серебра.

Целью настоящей работы являлось изучение сорбции серебра (I) из многокомпонентных растворов в динамическом режиме с помощью тиокарбамоилированного полиметилстирола. Ранее нами исследованы селективные свойства сорбента и установлено, что максимальное извлечение реализуется при pH 5–7, однако, в этом интервале pH происходит извлечение меди (II). Поэтому для исследования сорбции в динамическом режиме нами выбрано значение pH 1, при котором реализуется селективное извлечение серебра (I).

Сорбцию проводили путем пропускания модельного раствора, содержащего ионы щелочноземельных и переходных металлов, pH 1 (азотная кислота) через концентрирующий патрон, содержащий исследуемый сорбент. Скорость пропускания  $2 \text{ см}^3/\text{мин}$ , масса сорбента 0,10 г, концентрация ионов металлов  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>. Определение концентрации ионов металлов до и после сорбции проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

На основании полученных данных рассчитана динамическая сорбционная емкость до проскока при эквивалентных концентрациях серебра (I) и неблагородных металлов, а также в случае 100 кратного избытка ионов неблагородных металлов, которая составила 0,10 и 0,12 ммоль/г соответственно. Таким образом, селективные свойства исследуемого сорбента позволяют количественно извлекать ионы серебра из многокомпонентных азотнокислых растворов.

*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»*

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАНОЛА В ВОДЕ  
МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОМЕТРИИ В ПАРОВОЙ ФАЗЕ  
В СОЧЕТАНИИ С ГАЗОВОЙ ЭКСТРАКЦИЕЙ**

*Смирнова А.С., Нехорошев С.В.*

Югорский государственный университет  
628012, г. Ханты-Мансийск, ул. Чехова, д. 16

Метанол – органическое вещество, относящееся к 3 классу опасности, ПДК которого составляет 3 мг/л для хозяйственно-питьевого водопользования и 0,1 мг/л для водных объектов рыбохозяйственного назначения. Метанол нашел широкое применение в нефтегазовой промышленности, например, в качестве ингибитора гидратообразования. При транспортировке, применении на технологических объектах и утилизации отработанного сырья, возможны разливы метанола, которые приводят к загрязнению почвы и водоемов. Метанол способен неограниченно смешиваться с водой, следовательно, приводит к нарушению естественной среды водоемов, за счет образования формальдегида, в условиях протекания химических и биохимических процессов окисления. Определение одноатомных спиртов проводят тремя группами физико-химических методов: электрохимическими, хроматографическими и спектральными. Более широкое применение нашли методы газовой капиллярной хроматографии и УФ-спектрометрии с хроматроповой кислотой. По сравнению с хроматографическими методами, ИК-спектрометрия имеет ряд преимуществ: отсутствие пробоподготовки, меньший расход реактивов и вспомогательных материалов, экспрессность. В связи с этим, актуальной задачей является повышение чувствительности метода ИК-спектрометрии одноатомных спиртов в водных средах. Решить задачу позволяет парофазная пробоподготовка, которая применяется исключительно для хроматографических методов анализа. Целью работы являлось ИК-спектрометрическое определение метанола в воде методом ИК-спектрометрии в паровой фазе в сочетании с газовой экстракцией.

Объектом исследования являлись модельные растворы метанола. Определение проводили на спектрометре FT-801 в диапазоне длин волн 4000–650 см<sup>-1</sup> в многопроходной обогреваемой газовой кювете (длина оптического пути 4,8 м; рабочий объем 2,4 л). Температура в газовой кювете – 100 °С. Разрешение прибора составляло 1/2, число сканирований – 100. Эксперимент проводился при постоянном барботировании. Завершение исследования производили по снижению показателя оптической плотности полосы поглощения 1033 см<sup>-1</sup>, характерной для валентных колебаний связи С-О. Регистрацию и обработку полученных ИК-спектров проводили с помощью MS Excel и ПО «ZaIR 3.5».

Проводился ряд исследований влияния температуры (25, 40, 60 °С), объема жидкостной кюветы (50, 100, 250, 1000 мл), высаливания солями NaCl и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, влияние параметров прибора (разрешение, число сканирований) на чувствительность метода, а также определялось мешающее влияние этилового и изопропилового спирта на определение метанола в водных средах.

## ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОДВИЖНОЙ СЕРЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ И ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ В ПРИСУТСТВИИ ОРТАНИЛОВОГО К В РАЗЛИЧНЫХ СУБСТРАТАХ

*Сорокина К.В., Лоханина С.Ю.*

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

В данной работе предложен метод определения подвижной серы в различных субстратах в присутствии ортанилового К фотометрическим и титриметрическим методами. Для оценки правильности и воспроизводимости результатов, полученных по разработанному алгоритму, применяли метод сравнения с аттестованной методикой в соответствии с ГОСТ 26490. В обоих случаях, пробу предварительно пропускают через колонку с катионитом, для устранения мешающих влияний.

Фотометрическое определение ведётся при двух длинах волн 580 и 635 нм и применяется для субстратов с содержанием определяемого компонента до 25 мг/кг. Разбавлять вытяжки рекомендуется не более, чем в 10 раз.

Проба готовится в мерной колбе и объемы добавляемых реагентов рассчитываются в зависимости от её объема. Реагенты необходимо добавлять в колбу в строго определенном порядке. В первую очередь берут необходимый объем индикатора ортанилового К, далее, для достижения нужного значения рН добавляют свежеприготовленный буферный раствор уротропина со значением  $\text{pH} = (4,0 \pm 0,2)$ , в качестве растворителя используют этанол, затем – раствор хлорида бария. Необходимый объем вытяжки вносят в самом конце и далее доводят объем до метки 1М раствором КСl. Оптическую плотность измеряют относительно раствора хлорида калия.

Для субстратов с более высоким содержанием определяемого компонента фотометрический алгоритм не подходит, так как значения погрешности в этом случае выходят за допустимый предел. Для решения этой проблемы разработан титриметрический алгоритм, который подходит для определения подвижной серы в субстратах с её содержанием от 37,5 до 250 мг/кг. Верхний предел данного алгоритма установлен в ходе титрования стандартных растворов и может быть в последствии увеличен при исследовании реальных объектов.

Определено допустимое содержание КСl в объеме аликвоты, которое равняется 0,75 %. Отсюда необходимое разбавление дистиллированной водой должно быть не менее 10 раз. Таким образом, на первом этапе работы отбирается проба вытяжки и разбавляется дистиллированной водой, при необходимости рН раствора доводят до 4 раствором гидроксила натрия. Далее – этиловый спирт и ортаниловый К. Титруют раствором гидроксида бария до перехода окраски с фиолетовой в зеленовато-голубую.

Оба метода апробированы на различных почвенных субстратах, а также на их смесях с древесной золой с промышленного предприятия Удмуртской Республики. Они достаточно эффективны в указанных диапазонах концентраций.

## СОРБЦИОННО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

*Стрельцова Х.И., Лакиза Н.В.*

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

Стремительное развитие промышленных технологий зачастую сопровождается активным использованием тяжелых металлов (ТМ), попадание которых в окружающую среду представляет собой серьезную опасность для экосистем. Следовательно, определение их содержания является актуальной задачей современной аналитической химии. Литературный анализ указывает на большой потенциал научного направления, основанного на использовании органических реагентов в сорбционных процессах для перевода ионов металлов в окрашенные формы с последующим анализом непосредственно в фазе сорбента. Таким образом, целью работы являлась оценка возможности разработки методики сорбционно-спектроскопического определения ионов ТМ.

В качестве объекта исследования был выбран буферный катионит КБ-4 с карбоксильными функциональными группами, характеризующийся слабой собственной окраской. Органическим реагентом выступал 4-(2-пиридилазо)резорцин (ПАР), который имеет максимум собственного светопоглощения при длине волны 414 нм. В статических условиях была изучена сорбция ионов кадмия (II), кобальта (II), меди (II), никеля (II), свинца (II) и цинка (II) катионитом КБ-4 как из индивидуальных, так и из многокомпонентных растворов в присутствии и в отсутствии ПАР. Концентрацию растворов до и после сорбции определяли на атомно-абсорбционном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой методом градуировочного графика.

Степени извлечения ионов всех исследуемых металлов из индивидуальных растворов катионитом стремятся к 100 %. При введении в сорбционный раствор органического реагента степень извлечения несколько уменьшается, что может быть вызвано протеканием конкурирующей сорбции между ионитом и ПАР.

Спектры диффузного отражения навесок катионита, выдержанных в растворах кадмия (II), свинца (II) или цинка (II) с органическим реагентом, близки к спектрам диффузного отражения сорбента, выдержанного в индивидуальном растворе ПАР. Это указывает на то, что ионы металла и ПАР сорбируются независимо друг от друга из одного раствора. Следовательно, извлечение данных металлов из растворов не сопровождается изменением окраски сорбента. В спектрах диффузного отражения образцов, содержащих кобальт (II), медь (II) или никель (II), наблюдается уширение полосы светопоглощения по сравнению со спектром образца, выдержанного в растворе 4-(2-пиридилазо)резорцина. Это может свидетельствовать об образовании смешанно-лигандных комплексов в фазе сорбента и возможности разработки методики сорбционно-спектроскопического определения указанных ионов тяжелых металлов.

**ИССЛЕДОВАНИЕ МИГРАЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ  
В СИСТЕМАХ СУБСТРАТ – ПШЕНИЦА  
МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ**

*Аникаева О.А., Трубачева Л.В.*

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

Субстрат – земельные смеси, составленные из разных природных компонентов и их заменителей. К ним относятся: дерновая земля, перегной, торф, песок, и т.п. Состав субстрата соответствует требованиям определенного растения.

В настоящей работе использованы различные субстраты как объект исследования в ходе проведения вегетационного эксперимента с использованием пшеницы: почвах разного генеза и их смесях с золой древесной.

Предварительно в субстратах определены такие макро- и микрокомпоненты как кальций, магний, карбонаты, гидрокарбонаты, хлориды, цинк, медь, свинец и кадмий.

Макрокомпоненты – это биогенные элементы необходимые для нормального функционирования растений к ним относятся соединения кислорода, азота, углерода. А металлы, если их содержание не превышает  $10^{-5}$  %, называются микроэлементами, к ним относятся цинк, медь и некоторые другие. Медь входит в состав голубых белков, которые являются переносчиками и хранителями запасов молекулярного кислорода. В растительных организмах усиливает фотосинтез и углеводный обмен. Роль цинка известна как цинксодержащие ферменты, без которых невозможен ряд процессов в живых клетках. Свинец и кадмий являются токсикантами, они наносят вред растениям и при увеличении концентраций этих элементов растение может погибнуть. Изучение загрязнения почв тяжелыми металлами (ТМ) является важной экологической проблемой. ТМ из почвы вымываются в грунтовые воды, попадают в водоемы, потребляются растениями и используются как продукты питания.

В данной работе использовался метод инверсионной вольтамперометрии для определения подвижных форм ТМ (цинк, кадмий, свинец, медь) в присутствии ацетатно-аммонийного буфера ( $pH = 4,8$ ) с использованием трехэлектродной электрохимической ячейки и амальгамных электродов. Установлено, что концентрация ТМ в исходных субстратах не превышает ПДК, а после посадки пшеницы концентрация этих элементов уменьшалась, поскольку растения поглощали ТМ. С добавлением в субстрат древесной золы количество ТМ увеличивалось незначительно.

В ходе исследования различных субстратов в отсутствие и присутствии древесной золы показано, что она улучшает качество почвы, ее влагоемкость, является разрыхлителем и увеличивает количество зеленой массы.

После проведения вегетационного эксперимента рассчитан эффект торможения, который показал, что при добавлении древесной золы в субстраты на основе разного типа почв рост пшеницы увеличивается.

**АДСОРБЦИЯ ИОНОВ Cd (II) и Zn (II) НА ХИТОЗАНЕ***Аникаева Ю.А., Дидик М.В.*

Удмуртский государственный университет

426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д. 1

Влияние человеческой деятельности на биосферу привело к ее загрязнению ТМ, радионуклидами, нефтепродуктами и другими вредными для живой природы и человека веществами. Наибольшую опасность из ТМ представляют медь, никель, хром и цинк. Извлечение малых количеств металлов, концентрирование и дальнейшее безопасное хранение является сложной технологической задачей. Для ее реализации возможно использование сорбционных методов с использованием минеральных, синтетических и органических сорбентов.

Среди органических сорбентов особое место занимает аминополисахарид хитозан, который хорошо себя зарекомендовал в качестве сорбента для очистки сточных вод. При этом доказано, что активными центрами в сорбционных процессах являются аминогруппы, которые образуют комплексы с ионами металлов.

В данной работе были изучены сорбционные свойства хитозана по отношению к ионам второй группы – Cd (II) и Zn (II). Сорбцию проводили в статических условиях из 1мМ растворов методом ограниченного объема при постоянной ионной силе  $I = 0.1$  моль/л ( $\text{KNO}_3$ ) и концентрации хитозана 1 г/л. После удаления сорбента остаточную концентрацию ионов металлов в растворе определяли фотометрически – при реакции ионов Zn (II) и Cd (II) в слабокислой среде с сульфарсазеном образуются комплексные соединения красно-оранжевого цвета. Оба изученных иона довольно медленно поглощаются хитозаном – адсорбционное равновесие устанавливается в течение двух часов. Рассчитаны константы скоростей по уравнениям псевдо-первого и псевдо-второго порядка. Кинетическое уравнение псевдо-второго порядка хорошо описывает экспериментальные данные во всем изучаемом интервале времени как для ионов Zn (II), так и для ионов Cd (II). Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что химическая реакция лимитирует скорость процесса за счет межмолекулярных взаимодействий сорбата и функциональных групп.

Показано, что во всем изученном диапазоне  $\text{pH} = 5\div 9$  сродство хитозана к ионам Cd (II) выше, чем к ионам Zn (II), что, по-видимому, связано с большим радиусом иона  $\text{Cd}^{2+}$ . Наибольшая эффективность хитозана проявляется в слабощелочных средах  $\text{pH} 8\text{--}9$  и составляет 70% для Cd (II) и 55–60% Zn (II).

Изотермы сорбции ионов Cd (II) и Zn (II) хитозаном относятся к I-типу и хорошо описываются уравнением Фрейндлиха. Максимальная емкость хитозана  $\Gamma_{\infty}$  по отношению к ионам Cd (II) в равновесных условиях составила 2,3 ммоль/г (258,5 мг/г), для Zn (II) – 1,5 ммоль/г или 98,1 мг/г. Ряд экспериментальных фактов – изменение равновесного значения  $\text{pH}$  растворов, ИК-спектры хитозана с адсорбированными металлами – доказывают вклад ионообменных и комплексообразующих взаимодействий в процесс сорбции.



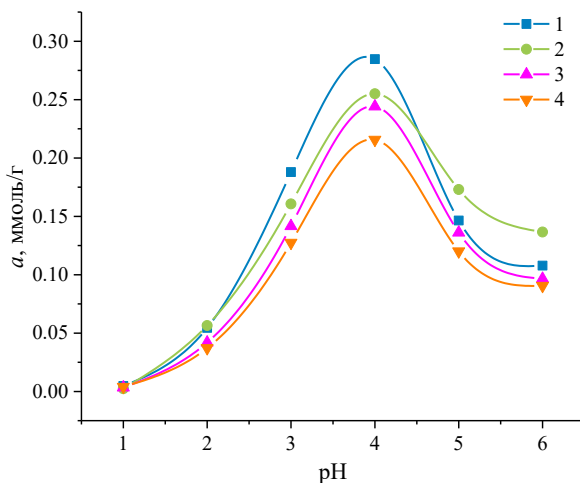
**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРА НА СОРБЦИЮ ИОНОВ СВИНЦА (II)  
СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ***Аптер Е.Д., Никитина М.М., Лакиза Н.В., Терзиян Т.В.*Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Свинец – один из наиболее распространенных и опасных для здоровья человека загрязнителей природных и сточных вод. Удобным и эффективным способом извлечения свинца из объектов окружающей среды является сорбция.

Альгинат натрия – природный полисахарид, способный образовывать сшитые гелевые матрицы с двухзарядными ионами металлов и имеющий наиболее высокое сродство к ионам свинца, что позволяет рассматривать его в качестве перспективного сорбционного материала.

Цель данной работы – изучение влияния состава раствора на сорбционные характеристики материалов по отношению к ионам свинца (II).

Сорбция ионов  $Pb^{2+}$  была изучена для четырех образцов одинакового состава, но синтезированных разными способами, в статических условиях из индивидуальных азотнокислых растворов при значениях pH от 1 до 6. На рисунке представлена зависимость сорбируемости ионов  $Pb^{2+}$  от кислотности раствора.



Зависимость сорбируемости ионов свинца от состава раствора

Видно, что извлечение ионов свинца наблюдается для всех образцов сорбентов. Максимальная сорбируемость в азотнокислой среде достигается при  $pH = 4,00$  и составляет 0,2846, 0,2551, 0,2442, 0,2157 ммоль/г для образцов с одним лиофильным высушиванием в конце синтеза (1), с двумя высушиваниями в середине и конце синтеза (2), с промежуточным высушиванием (3) и без лиофильного высушивания (4) соответственно.

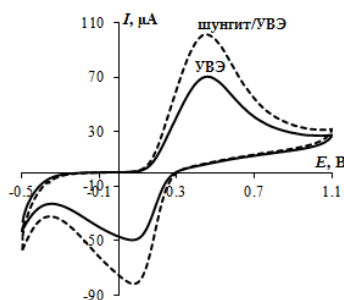
## ШУНГИТ – ПРИРОДНЫЙ КОМПОЗИТНЫЙ НАНОМОДИФИКАТОР ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ

*Бухаринова М.А.*

Уральский государственный экономический университет  
620144, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта/Народной Воли, д. 62/45

Углеродные наноразмерные материалы являются распространенными модификаторами вольтамперометрических сенсоров. Использование eco-friendly наноматериалов вызывает интерес в современном электроанализе. Одним из таких материалов является шунгит, ранее не применявшийся в электрохимических датчиках. Природный наноструктурированный материал шунгит представляет собой аморфную углеродную матрицу с высокодисперсными силикатными кристаллическими включениями. Морфологию шунгита обуславливают фуллереноподобные глобулы  $d \geq 10$  нм. С помощью энергодисперсионного анализа установлено, что основными элементами, входящими в состав шунгита являются углерод (51.1 %), кремний (28.6 %) и кислород (19.2 %). На остальные элементы (Al, Fe, Ti, Mg, K) суммарно приходится около 5 %.

Для оценки электроактивной площади модифицированного шунгитом углеволоконного электрода (УВЭ) регистрировали циклические вольтамперограммы стандартной окислительно-восстановительной пары  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  в 0.1 М КСl (см. рисунок). Установлено, что процесс электропревращения зонда является необратимым, поэтому электроактивная площадь была оценена по хроноамперометрическим данным и уравнению Коттрелла. Использование шунгита в качестве модификатора электродов способствует возрастанию электроактивной площади поверхности электродов. Площадь модифицированного Ш/УВЭ оказалась в 2.5 раза больше, чем УВЭ.



Циклические вольтамперограммы 1 мМ  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  в 0.1 М КСl на разных электродах,  $\nu = 50$  мВ/с

В качестве модельных примеров, демонстрирующих возможности аналитического применения Ш/УВЭ, использованы пищевой синтетический краситель E129 и анестетик амидного типа лидокаин. Аналитические сигналы E129 и лидокаина линейно возрастают с увеличением их концентрации.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НИТРОЗАМЕЩЕННЫХ ТРИАЗОЛОТРИАЗИНОВ С ОЛИГОНУКЛЕОТИДОМ

Варавинова А.Ю., Медведева М.В., Свалова Т.С.,

Дрокин Р.А., Русинов В.Л., Козицина А.Н.

Уральский федеральный университет

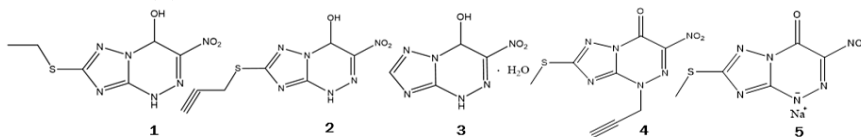
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Соединения триазолотриазинового ряда показывают выраженную противовирусную активность за счет взаимодействия с поверхностным белком вирусов – гемагглютинином. С другой же стороны триазолотриазины, являясь структурными аналогами природных азотистых оснований, могут взаимодействовать с вирусной РНК. Собственная электрохимическая активность нуклеиновых кислот позволяет использовать олигонуклеотиды в качестве источника электрохимического отклика.

Целью данной работы являлось исследование взаимодействия нитрозамещенных триазолотриазинов с модельным олигонуклеотидом.

Измерения проводили в капле, нанесенной на поверхность планарной трехэлектродной системы, изготовленной методом трафаретной печати. В качестве электрохимического отклика служил пик окисления аденина, содержащегося в структуре модельного олигонуклеотида. Последовательность модельного олигонуклеотида: 5'-САС-АСА-САС-АСА-САС-АСА-САС-АСА-3'. Были выбраны рабочие условия регистрации электрохимического отклика и зарегистрирована линейная градуировочная зависимость от концентрации модельного олигонуклеотида ( $I = 0,64 \cdot C + (4,12 \pm 0,42)$ ) в диапазоне 2–20 мкМ.

Были проведены исследования взаимодействия триазолотриазинов (см. рисунок) с модельным олигонуклеотидом. За аналитический сигнал принимали отношение уменьшения тока пика окисления олигонуклеотида после инкубации в растворе с исследуемой молекулой к току пика чистого олигонуклеотида ( $I^*$ ). Наилучшие результаты получены при взаимодействии модельного олигонуклеотида с триазолотриазинами с иммониевой группой:  $I^*(1) = 78,86 \%$ ;  $I^*(2) = 55,21 \%$ ;  $I^*(3) = 79,26 \%$ .



Структурные формулы исследуемых триазолотриазинов

Дальнейшие исследования будут направлены на изучение механизма взаимодействия соединений триазолотриазинового ряда с модельным олигонуклеотидом, а также могут стать основой для создания электрохимического сенсора для определения РНК-вирусов.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФ (проект № 20-13-00142-П).

## ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ СУБСТРАТА НА МИГРАЦИЮ МАКРОКОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМЕ СУБСТРАТ-РАСТЕНИЕ

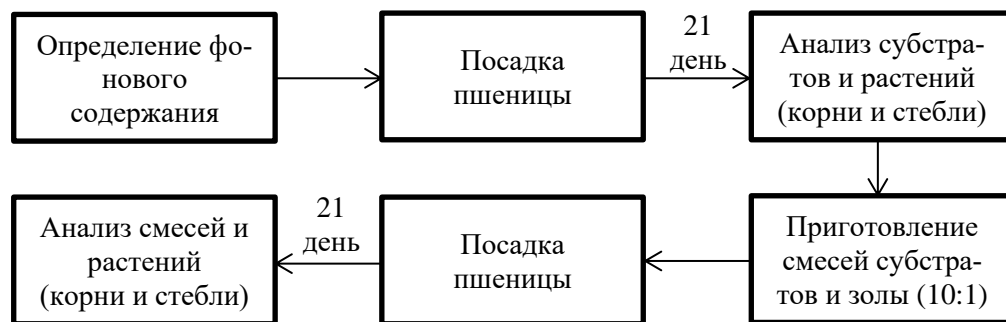
*Владыкина А.Д., Лоханина С.Ю.*

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

Показатель кислотности определяет формы нахождения многих элементов в почве, напрямую влияет на способность корнями усваивать питательные вещества и, как следствие, влияет на развитие растений. Такие макрокомпоненты, как кальций, магний и калий наиболее доступны для питания различных культур в обменной форме, так как они наиболее легко переходят в почвенный раствор. Увеличение содержания данных элементов осуществляется путем внесения удобрений. Поэтому исследование влияния кислотности субстрата на миграцию макрокомпонентов в системе субстрат-растение является актуальной задачей.

В качестве объектов исследования выбраны нейтральная и слабощелочная дерново-подзолистые почвы, универсальный питательный грунт и кислый торф. На всех этапах исследования для каждого субстрата определялись водородный показатель водной и солевой вытяжки, обменная и гидролитическая кислотность, содержание обменного кальция и магния и валовое содержание макрокомпонентов (Ca, Mg, K) с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра СПЕКТРОСКАН МАКС GV.

С целью уменьшения кислотности субстратов и их обогащения анализируемыми компонентами в качестве удобрения вносилась зола древесная. Вегетационный эксперимент проводился по схеме, представленной на рисунке.



По результатам работы можно сделать вывод, что цель внесения золы древесной достигнута для всех исследуемых объектов: уменьшилась кислотность и увеличилась доля мигрируемых макрокомпонентов из субстратов в растения. Основная доля кальция сосредоточена в корнях растений, в то время как содержание калия и магния больше в стеблях пшеницы.

**КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕТАКРИЛАТНОЙ ПЛЕНКИ В ПРИСУТСТВИИ ТЕТРАЦИКЛИНОВЫХ АНТИБИОТИКОВ***Гага А.С., Серебряков К.В., Волгина Т.Н.*

Томский политехнический университет

634050, г. Томск, пр. Ленина д. 30

Разработан полуколичественной (тест) и количественной (цветометрия) способы определения следов тетрациклина в продуктах питания (молоко и молочные продукты), пригодные для проведения скрининга большого числа проб. Скрининг приобретает особое значение при контроле содержания антибактериальных препаратов, которые нашли широкое применения в пищевой промышленности, в животноводстве и ветеринарии в качестве ингибиторов патогенной микрофлоры. Препятствием к повышению эффективности контроля пищевой продукции является недостаточность быстрых методов определения показателей качества производимой и реализуемой продукции, а также дороговизна и длительность лабораторных методов анализа. Мы предлагаем возможное внелабораторное решение за счет объединения твердофазной экстракции тетрациклина и его цветометрического определения в полимерной пластинке по изменению её цвета.

Полиметакрилатная матрица (ПММ) как основа колориметрических прозрачных сенсоров исследована в качестве среды для твердофазной экстракции, способной одновременно решить две задачи: селективной твердофазной экстракции тетрациклина непосредственно из продуктов питания и последующего проведения аналитической реакции непосредственно в объеме ПММ с образованием окрашенных продуктов. Прозрачность материала решает проблему сочетания визуальной и аппаратурной регистрации цвета, стабильность окраски матрицы с иммобилизованными или экстрагированными в твердую фазу реагентами позволяет повысить документальность анализа, что необходимо для простого и экспрессного определения антибиотиков. Выявлены основные взаимосвязи между структурой новой аналитической среды и химико-аналитическими характеристиками хромогенных продуктов в её фазе.

Правильность разработанного способа цветометрического определения тетрациклина проверена методом «введено-найдено» на образцах молока и молочных продуктов. Количественное извлечение тетрациклина  $R > 95\%$  ПММ с иммобилизованным катионом железа (III) происходит в статических условиях в интервале значений pH 2.5–3.5 при  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  в течение 20 мин. Сорбционная емкость по тетрациклину в оптимальных условиях кислотности среды составляет  $\sim 0,2$  ммоль/г. Достоинством методики является экспрессность, простота исполнения, экономическая доступность и хорошие метрологические характеристики. Методика может быть использована в практике лабораторий химического анализа пищевых продуктов.

*Работа поддержана Российским Научным Фондом по проекту 24-24-00160.*

## ТЕСТ-СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ НАТУРАЛЬНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ТКАНЕВЫХ МАТРИЦ

*Гарипов В.Т., Блинов А.А., Маслакова Т.И., Первова И.Г.*  
Уральский государственный лесотехнический университет  
620100, г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт, д. 37

Для эффективного экологического мониторинга уровня загрязнения атмосферного воздуха городов тяжелыми металлами, вызванного нарастающим количеством автотранспорта и высокими темпами развития строительной индустрии, особую востребованность имеет метод предварительного сорбционного концентрирования (накопления) ионов матрицами различной природы с последующим определением непосредственно в фазе сорбента.

В работе в качестве твердофазного носителя для определения ионов меди (II) и свинца (II) использованы обладающие высокой гидрофильностью и необходимой механической стойкостью тканые хлопковое и полиамидное волокна. Ахроматичность окраски волокон, возможность сорбционного концентрирования микропримесей на поверхности матрицы и «прививки» к ее поверхности 1-(4-толил(бромфенил))замещенных гетарилформазапов, образующих при взаимодействии с ионами металлов глубокоокрашенные соединения, обеспечивает высокую точность визуального тестирования.

При апробировании исследуемых тест-систем при определении содержания ионов меди (II) в смывах, взятых с листьев тополей, находящихся на углу улиц Сибирский тракт и Базовый переулок на расстоянии 2 и 5 метров от дороги, показано удовлетворительное совпадение данных визуального определения с результатами вольтамперометрического измерения в области средних значений стандартной шкалы. Метрологические характеристики свидетельствуют о правильности и отсутствии систематических погрешностей. Правильность методики доказана методом «введено-найдено».

При «проявке» гетарилформазапов на тканых матрицах ионов Cu (II) и Pb (II) после их сорбции из водных растворов отмечено, что наличие акцепторного заместителя в фенильном фрагменте формазаповой цепи увеличивает интенсивность цветового эффекта по сравнению с *p*-толилсодержащими формазаповами, что уменьшает предел и ошибку определения токсичных металлов с помощью аналитических тест-систем. Кроме того установлено, что под действием микроволнового излучения сорбционная емкость волокон по отношению к ионам Cu(II) в среднем повышается на 25 % для полиамидных матриц и на 10–15 % для хлопчатобумажных за счет повышения гидрофильности волокна и возрастания эффективной площади поверхности сорбента.

Тест-система на основе 1-(4-бромфенил)-3-метил-5-(бензотиазол-2-ил)формазапов предлагается для селективного извлечения и определения содержания ионов Cu (II) в концентрационных пределах 0,1 – 1,0 мкг/см<sup>3</sup> с помощью имитационных цветовых шкал. Нижняя граница определения – 0,05 мкг/см<sup>3</sup>.

**ИСП-МС АНАЛИЗ МЕДА И ПРОДУКТОВ ПЧЕЛОВОДСТВА***Глухова А.А.<sup>(1)</sup>, Киселева Д.В.<sup>(1,2)</sup>, Глухов М.С.<sup>(2,3)</sup>,**Окунева Т.Г.<sup>(2)</sup>, Рыбакова А.Д.<sup>(1,2)</sup>*<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет

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

<sup>(2)</sup> Институт геологии и геохимии УрО РАН

620110, г. Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, д. 15

<sup>(3)</sup> Казанский (Приволжский) федеральный университет

420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 4/5

В последние годы подтверждение подлинности и прослеживаемость происхождения пищевых продуктов стали основным требованием для потребителей и производителей по всему миру. Мед и продукты пчеловодства обладают высокой добавленной стоимостью, представляют большой интерес для оценки его подлинности (как географического происхождения, так и цветочных источников). Химический состав меда обычно связан с его ботаническим происхождением и, в меньшей степени, с географическим районом, где он был собран, поскольку окружающая среда (например, почва и климат) определяет медоносную флору. Дополнение элементного состава изотопными данными ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) в цепочке пчела – мед (продукт пчеловодства) – почва – растения – медоносы – вода, а также использование хемометрических подходов к установлению связей в ней позволяют разработать способ подтверждения географического происхождения меда и продуктов пчеловодства.

Объектами исследования являются пчелы, медовуха, изготовленная из меда, дождевая и подземная вода, растения и почвы, собранные на территории частной пасеки (г. Лысьва, Пермский край) в период с июля по сентябрь 2022 года. Для сравнения использованы медовухи, произведенные в Башкирии (с. Архангельское) и Краснодарском крае (г. Горячий Ключ).

Пробоподготовка и анализ проведены в блоке чистых помещений с классами чистоты 6 и 7 ИСО в ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН (г. Екатеринбург). Анализ микроэлементного состава проведен с помощью квадрупольного масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой NexION 300S. Для хроматографии использовалась хроматографическая смола SR (100–200 меш, Triskem). Измерения изотопного состава стронция проведены на магнито-секторном мультиколлекторном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой (МК-ИСП-МС) с двойной фокусировкой Neptune Plus (Thermo Fischer).

В составе исследованных образцов определены следующие элементы: Li, Be, B, Na, Mg, Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Bi, Th, U и изотопное отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ .

В программе Statistica V.10 выполнен анализ главных компонент, позволивший провести классификацию исследованных медовух по комбинации содержания ряда микроэлементов и изотопного отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ .

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ  
В ИССЛЕДОВАНИИ АНТИОКСИДАНТНЫХ СВОЙСТВ  
ПО ОТНОШЕНИЮ К КИСЛОРОДНЫМ РАДИКАЛАМ**

*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

Активные кислородные метаболиты, вырабатываемые в организме человека в процессе метаболизма, представляют интерес ввиду того, что их избыточное генерирование является одной из причин развития патологических состояний. Моделирование этих процессов осуществляется с использованием радикал-генерирующих систем, в результате распада которых или в результате химической реакции, образуются свободные радикалы, аналогичные или схожие по природе с радикалами, образующимся в живом организме. Изучение ингибирующего действия по отношению к таким активным кислородным метаболитам является актуальной задачей.

Ранее был предложен [1] потенциометрический способ исследования антирадикальных свойств с использованием инициатора пероксильных радикалов 2,2'-азобис(2-амидинопропан) дигидрохлорида (AAPH) в водной среде. В данной работе были исследованы липофильный инициатор 2,2'-азодиизобутиронитрила (AIBN) и гидрофильный инициатор другой структуры 2,2'-азобис[2-(2-имидазоллин-2-ил) пропан] дигидрохлорид (AIPH). Было показано, что предложенный потенциометрический подход является универсальным и позволяет проводить исследования с различными типами азоинициаторов. Определены скорости генерирования и константы скорости генерирования. Проведены сравнительные исследования антирадикальной емкости ряда модельных антиоксидантов с растворимостью в водных и органических растворителях. Описаны подходы, позволяющие проводить исследования с учетом кинетических особенностей взаимодействия антиоксидантов с генерируемыми пероксильными радикалами.

Предложен подход для исследования ингибирующих свойств по отношению к гидроксильным радикалам с использованием белкового субстрата окисления и вольтамперометрической детекции. Генерирование гидроксильных радикалов осуществляли по реакции Фентона. В качестве субстрата окисления использован ферритин, обладающий выраженным пиком окисления при 1,05 В, выбраны рабочие условия для квадратно-волновой регистрации вольтамперограмм. Получена прямолинейная зависимость аналитического сигнала от концентрации ферритина, что позволяет использовать это в качестве аналитического сигнала. Исследованы зависимости тока окисления ферритина от времени протекания реакции Фентона и концентрации добавленных ионов железа (II) и пероксида водорода.

1. Ivanova A. V., Gerasimova E. L., Gazizullina E. R. New antiradical capacity assay with the use potentiometric method // Anal. Chim. Acta. 2019. V. 10. P. 69–76.



**ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
АЛКИЛКАРБОНАТОВ В ВОДНОЙ СРЕДЕ***Горобец Е.М.<sup>(1)</sup>, Первова М.Г.<sup>(2)</sup>, Саморукова М.А.<sup>(2)</sup>, Салютин В.И.<sup>(2)</sup>*<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет

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

<sup>(2)</sup> Институт органического синтеза УрО РАН

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

Алкилкарбонаты – известные растворители и деалкилирующие агенты в органическом синтезе. Так, диметилкарбонат широко используются для синтеза полимеров на основе поликарбоната, эфиров дифенилкарбоната, изоцианатов, также применяется в медицинской химии, в химии пестицидов. Наибольшее применение алкил- и алкиленкарбонаты нашли в качестве апротонных растворителей, входящих в состав электролитов для литий-ионных аккумуляторов. Алкилкарбонаты обладают повышенной летучестью, за счет чего легко попадают в воздушную среду, загрязняют водные объекты и почвы.

Целью данной работы является разработка методики определения алкилкарбонатов в водной среде методом газовой хроматографии.

В качестве объектов исследования использовали водные растворы диметилкарбоната, метилэтилкарбоната и диэтилкарбоната. Для отработки методики проводили сравнение различных способов извлечения алкилкарбонатов из водной среды: жидкостной экстракцией, твердофазной сорбцией и парофазным анализом. Показано, что наиболее подходящим способом является парофазный анализ. Проведены исследования по подбору оптимальных условий выполнения парофазного анализа. Установлено, что для наибольшего извлечения алкилкарбонатов и наименьшего матричного влияния воды парофазный анализ необходимо проводить при выдержке пробы воды при температуре 80 °С и времени установления равновесия 40 мин. Показана линейная зависимость извлечения алкилкарбонатов от их концентрации в водных растворах. Предел определения алкилкарбонатов в водных растворах составил 0,5 мг/дм<sup>3</sup>. Для понижения предела определения изучили влияние высаливания на извлечение алкилкарбонатов при парофазном анализе. В качестве высаливателей использовали хлорид или сульфат натрия. Установлено, что наилучшим высаливающим агентом для извлечения алкилкарбонатов является сульфат натрия. Отработаны условия добавления высаливателя и показано, что оптимальным является добавление 4 г сульфата натрия при анализе 10 мл водной пробы. Показано, что при высаливании предел определения в водной среде понижается почти в 10 раз и составил 0,06 мг/дм<sup>3</sup> для всех исследованных алкилкарбонатов.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (№ гос рег 124020200024-9).*

## СЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ

*Гоцуленко О.А., Никитина М.М., Лакиза Н.В., Терзиян Т.В.*

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

Актуальная на сегодняшний день проблема загрязнения сточных и природных вод ионами тяжелых металлов может быть решена при помощи одного из самых эффективных и удобных в применении методов выделения, разделения и концентрирования – сорбции. При рассмотрении вопроса экологической безопасности могут быть предложены сорбенты на основе биоразлагаемых природных полисахаридов, одним из которых является альгинат натрия.

Альгинат способен образовывать сшитые гелевые матрицы в присутствии двухвалентных катионов в водных растворах за счет наличия карбоксильных групп в его структуре. Это свойство позволяет предположить, что включение биополимера альгината натрия в состав сорбента положительно скажется на его сорбционных способностях.

Одной из ключевых характеристик сорбционных материалов является их селективность.

Цель данной работы – изучение влияния условий синтеза, а также условий сорбционного эксперимента на селективные свойства сорбентов.

Оценка селективности проводилась на 4 сорбентах одинакового состава, синтезированных с применением технологии лиофильного высушивания. Синтез проводился путем радикальной полимеризации 1,6 моль/дм<sup>3</sup> акриламида в водном растворе в присутствии сшивающего агента метилendiакриламида, с последующим координационным сшиванием альгината натрия, чья концентрация в реакционной смеси составляла 3 %, ионами кальция. Для улучшения эксплуатационных характеристик сорбционных материалов было применено лиофильное высушивание на различных этапах синтеза: в конце синтеза, промежуточное высушивание, двукратное высушивание, помимо этого были синтезированы образцы сорбентов без высушивания. Изучение сорбции ионов свинца (II), кадмия (II), меди (II), цинка (II), никеля (II) и кобальта (II) осуществлялось из растворов при их совместном присутствии в диапазоне рН от 1 до 6. Для установления необходимого значения рН использовали 0,1 моль/дм<sup>3</sup> растворы гидроксида натрия и азотной кислоты.

По результатам исследования можно сделать вывод о том, что для всех синтезированных образцов сорбентов во всем изученном диапазоне рН наибольшее сродство наблюдается к ионам свинца (II).

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В БАЙКАЛЬСКИХ ГУБКАХ МЕТОДОМ РФА ПВО

Дылгерова С.Д.<sup>(1,2,3)</sup>, Пащикова Г.В.<sup>(1,2)</sup>, Ханаев И.В.<sup>(3)</sup>,

Глызина О.Ю.<sup>(3)</sup>, Никонова А.А.<sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> Иркутский государственный университет

664003, г. Иркутск, ул. Карла-Маркса, д. 1

<sup>(2)</sup> Институт земной коры СО РАН

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

<sup>(3)</sup> Лимнологический институт СО РАН

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

Ветвистая губка *Lubomirskia baikalensis* – один из основных фильтраторов в озере Байкал. Пропуская через себя большие объемы воды, она может служить биоиндикатором загрязнения. Цель данной работы – определение тяжелых металлов (ТМ) Cu, Zn, Fe, Mn, Ti и Pb, среди которых некоторые (Cu, Zn, Fe и Mn) могут являться биогенными элементами, в губках методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (РФА ПВО). Для проведения анализа к навескам губок, высушенных до постоянного веса (~50 мг), добавляли 1500 мкл HNO<sub>3</sub>(конц.) и 100 мкл H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, нагревали 5–8 часов при температуре 180 °С, добавляли 100 мкл стандарта Ga (100 мг/л), доводили до 5000 мкл сверхчистой водой. Раствор (5 мкл) наносили на подложку, высушивали. Измерения проводили на спектрометре S2 Picofox (Bruker, Германия). Указанные ТМ определены в губках *L. Baikalensis*, отобранных на 13 станциях с разным уровнем антропогенной нагрузки в трёх котловинах оз. Байкал (64 пробы) (см. таблицу). Уровни содержания Cu и Zn в губках из районов с минимальной и максимальной антропогенной нагрузкой сопоставимы. Это может быть связано с их биогенной природой. Повышенные значения Fe и Mn для ряда проб могут быть связаны с их поступлением из железо-марганцевых осадков. Возможна и антропогенная природа повышенных содержаний Fe, Mn, Ti и Pb [1].

### Среднее содержание металлов в губках озера Байкал

Районы и число проб (n)	С <sub>ср</sub> , мкг/г					
	Cu	Zn	Fe	Mn	Ti	Pb
с антропогенной нагрузкой (n = 37)	300	64.3	1600	151	76.8	2.39
фоновые районы (n = 27)	435	73.7	770	32.8	8.53	0.62

1. Белозёрова О. Ю., Егоров В. И. и др. Применение методов электронной микроскопии, масс-спектрометрии и рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа в эколого-аналитических исследованиях. // Известия БГУ. 2019. Т. 29, № 4. С. 533–544.

*Работа выполнена в рамках гос. задания Минобрнауки РФ № 0279-2021-0005 "Трансформация водоемов..." и гранта №: 075-15-2021-0005. Искренняя благодарность д.г.-м. наук Федотову А.П. за помощь в отборе проб.*

## ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРМУАЗИНА НА МОДИФИЦИРОВАННОМ УГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

*Елмашев Т.А., Кропачева Т.Н.*

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

Для определения пищевых синтетических красителей, в дополнение к широко используемому спектрофотометрическому методу, можно использовать вольтамперометрический метод, основанный на способности красителей к окислению или восстановлению. Целью настоящей работы являлось изучение электрохимического восстановления одного из азокрасителей – кармуазина (добавка Е122), применяемого для придания малиновой окраски различным продуктам. Для повышения чувствительности определения анионного красителя поверхность рабочего стеклоуглеродного электрода была модифицирована катионным ПАВ – цетилтриметиламмоний бромидом (ЦТАБ). Перед снятием вольтамперной кривой проводилось накопление кармуазина на электроде при потенциале 0 В в течение 60 с. Фоновым электролитом служил универсальный буферный раствор с pH 2–10. На циклической вольтамперограмме (ЦВА) кармуазина (рис. 1) при pH ≤ 7 в области потенциалов -450 ... -480 мВ наблюдается пик, связанный с необратимым двухэлектронным восстановлением азогруппы кармуазина по схеме, представленной на рис. 2.

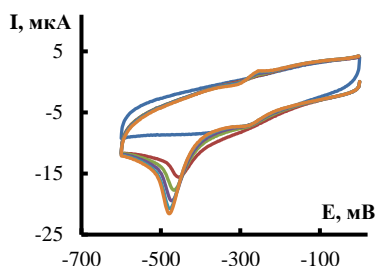


Рис. 1 – ЦВА кармуазина при концентрациях 0–10 мг/дм<sup>3</sup> при pH = 6,9

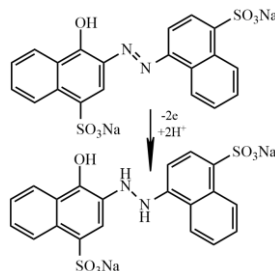


Рис. 2 – Механизм восстановления кармуазина при pH ≤ 7

Было установлено, что амплитуда пика  $I_p$  прямо пропорциональна концентрации кармуазина (в диапазоне 1–10 мг/дм<sup>3</sup>; предел обнаружения 0,4 мг/дм<sup>3</sup>) и растет с увеличением скорости развертки потенциала ( $I_p \sim V^{1/2}$ ). С увеличением pH раствора наблюдается смещение пика в область более низких потенциалов ( $\partial E_p/\partial pH = -43$  мВ). Повторное циклирование потенциала в диапазоне 0 ... -600 мВ при pH ≥ 7 приводит к появлению дополнительного обратимого катодного пика при -250 ... -300 мВ, что указывает на изменение механизма электродного процесса. Разработанная методика анализа была использована для определения содержания кармуазина в различных безалкогольных напитках, в том числе и в присутствии других красителей.

**МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА  
В ВЫДЫХАЕМОМ ВОЗДУХЕ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОМЕТРИИ***Иванова Ю.Е.<sup>(1)</sup>, Штин Т.Н.<sup>(2)</sup>, Жидеев А.В.<sup>(2)</sup>, Абдрахманова А.К.<sup>(2)</sup>*<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет

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

<sup>(2)</sup> «Екатеринбургский медицинский-научный центр профилактики  
и охраны здоровья рабочих промпредприятий»

620014, г. Екатеринбург, ул. Попова, д. 30

Диоксид углерода (CO<sub>2</sub>) представляет собой один из основных конечных метаболитов организма. Углекислый газ перемещается в организме по сети кровеносных сосудов с кровью, пересекает альвеолярную поверхность и появляется в выдыхаемом воздухе. Определение диоксида углерода в дыхании человека может быть полезным для диагностики ряда заболеваний неинвазивным способом. В настоящее время при исследовании концентрации диоксида углерода в выдыхаемых порциях альвеолярного воздуха в клинической практике используют два подхода: измерение CO<sub>2</sub> (капнометрию) и графическое изображение изменений этой величины (капнографию). Эти методы считаются морально устаревшими и неточными.

Целью данной работы являлась разработка новой методики определения CO<sub>2</sub> в выдыхаемом воздухе методом ИК-спектроскопии.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

– подобраны оптимальные условия отбора проб: забор выдыхаемого воздуха проводили после голодания в течение 12 ч. в мешки для отбора проб газовых смесей с последующей его аспирацией через три последовательно соединённых склянки Дрёкселя, содержащих 150,0 см<sup>3</sup> 2 %-го раствора NaOH в каждой, со скоростью 0,6 дм<sup>3</sup>/мин в течение 15 мин.;

– изучено влияние матричных компонентов выдыхаемого воздуха на поглощение определяемого вещества водным раствором щелочи: компоненты дыхания, такие как NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O, CH<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH, галогенионы устранены программной и аппаратурной коррекцией спектрометра;

– показана возможность химического разделения органического и неорганического углерода при определении аналита в выдыхаемом воздухе путем подкисления пробы 1 М раствором хлороводородной кислоты до значения pH ≤ 3;

– обоснована кратность разбавления анализируемой пробы ( $\eta = 50$ ) для обеспечения сравнимых условий десольватации в реальных пробах воздуха и градуировочных растворах;

– предложен расчётный метод определения объёмной доли и парциального давления CO<sub>2</sub> в выдыхаемом воздухе;

– обследованы 24 пациента, погрешность определения по методу введено – найдено составляет 6,1 %;

– методика оформлена в соответствии с требованиями, установленными в ГОСТ Р 8.563.

**РАВНОВЕСИЕ И КИНЕТИКА СОРБЦИИ  
ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ  
ПИРИДИЛМЕТИЛИРОВАННЫМ ПОЛИАЛЛИЛАМИНОМ**

*Истомина Л.В.<sup>(1)</sup>, Лакиза Н.В.<sup>(1)</sup>, Пестов А.В.<sup>(1,2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

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

В современной науке существует значительная потребность в точном определении низких концентраций тяжелых металлов, так как даже их микроскопическое содержание может оказывать негативное воздействие на окружающую среду и здоровье человека. Для достижения этой цели необходимо применять методы концентрирования, и одним из наиболее удобных и эффективных является сорбция.

Целью настоящей работы является изучение возможности использования пиридилметилированного полиаллиламина со степенью функционализации 0,95 (ПМПAA-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.

Изучение кинетических особенностей процесса сорбции ионов тяжелых металлов ПМПAA-0,95 проводили при их совместном присутствии в статических условиях при значении pH = 3,50, соответствующему максимальной селективности извлечения ионов Cu (II).

Для достижения равновесия в системе «ПМПAA – раствор солей тяжелых металлов» требуется около 2 суток. Обработку экспериментальных данных проводили в координатах линейных форм уравнений моделей псевдопервого, псевдovторого порядка, Еловича, модифицированной второго порядка, пленочной и гелевой диффузии. На основании полученных коэффициентов корреляции можно сделать вывод, что сорбция ионов Cu (II) наилучшим образом описывается моделями псевдovторого порядка и Еловича.

Исследование влияния концентрации иона-комплексообразователя на сорбцию ионов тяжелых металлов проводили в тех же условиях, что и изучение кинетических особенностей. На полученной изотерме сорбции ионов Cu (II) можно выделить два участка. Экспериментальные данные обрабатывали по моделям Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Гаркинса–Джура. Из полученных результатов следует, что первый участок лучше всего описывает модель Ленгмюра.

Для определения возможности повторного использования исследуемого сорбента была исследована эффективность регенерации ПМПAA-0,95 с использованием различных реагентов, таких как HCl, HNO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COOH и ЭДТА. Наилучшим образом ионы металлов десорбируются раствором ЭДТА.

**ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ  
И ИЗОТОПОВ СТРОНЦИЯ В ПОЧВАХ***Козырчикова К.А.<sup>(1)</sup>, Рянская А.Д.<sup>(2)</sup>, Киселева Д.В.<sup>(1,2)</sup>, Окунева Т.Г.<sup>(2)</sup>*<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет

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

<sup>(2)</sup> Институт геологии и геохимии УрО РАН

620110, г. Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, д. 15

Почвенный покров – сложная и неоднородная природно-антропогенная биогеохимическая система. Изучение только валового содержания тяжелых металлов и металлоидов (ТММ) в почвах является недостаточным. Наличие разных форм соединений ТММ, отличающихся как по подвижности, так и по механизмам закрепления в почве, определяет степень их экологической опасности и требует детального изучения. Последовательное фракционирование соединений ТММ в почвах, предполагающее последовательную обработку одной навески почвы специально подобранными экстрагирующими растворами, позволяет получить весьма полную картину распределения ТММ по формам соединений.

С другой стороны, изучение химического состава почв и их отдельных гранулометрических фракций, особенно микрочастиц, важно из-за обогащения многими поллютантами, в том числе тяжелыми металлами, что представляет высокий риск для респираторной системы человека. Мелкодисперсные фракции, в особенности диаметром <1 мкм (PM1), <2 мкм (PM2) и <10 мкм (PM10), представляют наибольшую опасность, обладая повышенной сорбционной емкостью ко многим поллютантам.

Исследованы 7 образцов почв из различных местонахождений, отличающихся географическим положением и геологическим строением подстилающих пород (Ростовская область, Краснодарский край, Республика Крым). Химическая подготовка образцов (разложение) проведена в блоке чистых помещениях (класс 1000, ИСО 6) и ламинарных боксах (класс 100, ИСО 5) в центре коллективного пользования «Геоаналитик» (ИГГ УрО РАН). В ходе работы изучены водорастворимая фракция, лабильная фракция – вытяжка ацетатом аммония, карбонатная фракция – вытяжка соляной кислотой, и нерастворившийся остаток – растворение в смеси азотной и плавиковой кислот; а также выделенные в ходе центрифугирования с заданными параметрами фракции PM10. Анализ элементного состава проведен на квадрупольном ИСП-масс-спектрометре NexION 300S (PerkinElmer). Измерения изотопного состава стронция проводили на магнито-секторном мультиколлекторном масс-спектрометре с двойной фокусировкой с индуктивно связанной плазмой (МК-ИСП-МС) Neptune Plus после хроматографического выделения на смоле SR (Triskem). Установлены закономерности накопления ряда микроэлементов и изотопов стронция в различных почвенных фракциях.

*Работа выполнена в рамках г/б темы №123011800012-9 ИГГ УрО РАН.*

## СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПИРИДИЛМЕТИЛИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА

*Лиханов В.А.<sup>(1)</sup>, Лакиза Н.В.<sup>(1)</sup>, Пестов А.В.<sup>(1,2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

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

Сорбционные методы с использованием хелатообразующих сорбентов, обеспечивающих высокую эффективность при концентрировании микроколичеств элементов из растворов сложного состава, находят широкое применение в анализе различных объектов окружающей среды. В связи с этим проблема синтеза и исследования свойств хелатных сорбентов является актуальной.

Объектом исследования настоящей работы является пиридилметилированный полиэтиленимин (ПМПЭИ) со степенью функционализации 0.8.

Исследование сорбционных свойств ПМПЭИ проводили из аммиачно-ацетатного и аммиачного буферных растворов при совместном присутствии ионов свинца (II), кадмия (II), цинка (II), кобальта (II), никеля (II), меди (II) при различных значениях pH.

Из аммиачно-ацетатной буферной системы наблюдается групповое извлечение перечисленных выше ионов металлов. Сорбция ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  практически не зависит от кислотности раствора. Извлечение ионов  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  увеличивается с уменьшением кислотности раствора. Ионы  $\text{Co}^{2+}$  во всем исследуемом диапазоне pH не извлекаются. Степень извлечения ионов при значении  $\text{pH} = 8.0$  составляет 40–80 %. Полученные зависимости также позволяют сделать вывод, что в диапазоне  $\text{pH} = 4.0\text{--}5.5$  возможно отделение ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  от  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ .

Исследуемый сорбент извлекает ионы меди (II), никеля (II), кадмия (II), цинка (II) и кобальта (II) из аммиачного буферного раствора во всем рассматриваемом диапазоне pH. Степени извлечения указанных металлов отличаются друг от друга на 5–15 %. Степень извлечения меди (II) возрастает с уменьшением кислотности раствора и достигает своего максимального значения при  $\text{pH} = 7.5$  ( $R = 78\%$ ), затем уменьшается. Степень извлечения никеля (II), кадмия (II), кобальта (II) и цинка (II) изменяется в пределах 10 % в рассматриваемом диапазоне pH.

Итак, ПМПЭИ-0,8 может быть использован для группового извлечения ионов тяжелых металлов из аммиачно-ацетатного и аммиачного буферных растворов.



**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРА НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА  
ПОЛИАЛЛИЛАМИНА, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО  
ПИРИДИЛЭТИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ**

*Лобанова Н.А.<sup>(1)</sup>, Лакиза Н.В.<sup>(1)</sup>, Пестов А.В.<sup>(1,2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет

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

<sup>(2)</sup> Институт органического синтеза УрО РАН

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

В настоящее время вопрос охраны окружающей среды и, в частности, водных объектов остро стоит перед человечеством. Для очистки воды от тяжёлых металлов могут быть использованы сорбционные материалы с заданными свойствами. Проблема синтеза и исследования сорбционных свойств хелатообразующих сорбентов остаётся актуальной.

Объектом исследования данной работы является N-(2-(2-пиридил)этил)-полиаллиламин (ПЭПАА) со степенью функционализации 0.80.

На сорбционные свойства материала влияет состав среды, в которой происходит процесс сорбции. Данное понятие включает в себя не только кислотность раствора, но и способ получения определённого значения рН среды (различные по составу буферные растворы, кислоты, щёлочи), наличие или отсутствие комплексообразователей, катионов и анионов.

Исследование сорбционных свойств ПЭПАА проводили из ацетатного, аммиачного и аммиачно-ацетатного буферных растворов при совместном присутствии ионов меди (II), кобальта (II), никеля (II), свинца (II), кадмия (II), цинка (II) методом ограниченного объёма при периодическом перемешивании.

Изучение влияния кислотности раствора показало, что при рН равном 7.5 ПЭПАА-0.80 селективно извлекает ионы меди (II) из ацетатного буферного раствора. Сорбируемость ионов меди (II) при этом составила 0.115 ммоль/г, а для остальных ионов – не превысила 0.030 ммоль/г. В среде аммиачно-ацетатного и аммиачного буферных растворов также наблюдается селективная сорбция ионов меди (II), но их сорбируемость значительно ниже (0.07 ммоль/г при значении рН 6.5 и 7.5 соответственно). Другие ионы металлов, присутствовавшие в растворе, сорбировались незначительно, аналогично ацетатной буферной системе.

Таким образом, ПЭПАА-0.80 может быть использован для селективного извлечения ионов меди (II) из водных растворов в среде ацетатного буферного раствора при рН = 7.5.

**ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СУЛЬФОКАТИОНИТА  
ДЛЯ ЭТЕРИФИКАЦИИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ  
ПРИ ПРОБОПОДГОТОВКЕ ИСТОРИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ**

*Мальшев А.Н., Данилов Д.А., Белоносова В.А.*

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

Известно, что использование соотношения пальмитиновой и стеариновой жирных кислот (П/С) активно применяется при определении типа используемого масла в художественной и настенной живописи или, например, для изучения археологических изделий, которые могли бы быть использованы в качестве посуды для приема или приготовления пищи.

Аналиты в данном случае будут находиться как в виде триглицеридов, так и в качестве свободных жирных кислот.

Ключевым является эффективность разрушения триглицеридов, так как в большей степени именно они являются источником ценной информации о соотношении П/С.

Во многом продолжают поиски реагентов и способов пробоподготовки, позволяющих сократить затрачиваемое время, повысить эффективность извлечения, быть более экономически выгодными. Классическим и хорошо зарекомендованным к использованию является кислый метанолиз. У него же есть ряд недостатков: 1) сложность и длительность процедуры насыщения метанола HCl; 2) необходимость в осушении растворителя; 3) при использовании H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, высокий риск деградации фазы колонки.

При изучении жирокислотного состава также применяют методику с метилатом натрия согласно ГОСТ 30418-96. Ее недостатком является неоднозначность применения по отношению к твердым объектам.

Цель данной работы заключается в оценке возможности и эффективности использования сульфокатионита КУ-2 при этерификации карбоновых кислот. Модельные эксперименты были проведены на льняном масле.

Анализ проводился на хроматографе Perkin Elmer Clarus 600 с масс-спектрометром Perkin Elmer Clarus 600T, капиллярная колонка Elite-5MS (30 м, 0,25 мм, 0,25 мкм). Скорость потока гелия 1 мл/мин.

Рассмотрены три варианта пробоподготовки объекта анализа: 1) этерификация с использованием КУ-2; 2) методика ГОСТ 30418-96, включающая использование метилата натрия; 3) кислый метанолиз. Сравнимыми характеристиками являлись аналитический сигнал и соотношение П/С.

Результаты показывают возможность применения сульфокатионитов для этерификации карбоновых кислот на примере использования КУ-2.

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ  
АНИОНООБМЕННИКОМ АВ-17, МОДИФИЦИРОВАННЫМ  
ОРГАНИЧЕСКИМ РЕАГЕНТОМ**

*Минко К.Д., Лакиза Н.В.*

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

Селективные свойства сорбционного материала зависят не только от природы сорбата и функциональных групп сорбента, но и от состава сорбционного раствора. Для практического применения сорбентов необходимо установить условия, при которых происходит селективное или групповое извлечение интересующих компонентов.

Целью данной работы является изучение условий количественного извлечения ионов тяжелых металлов анионитом АВ-17, модифицированным 4-(2-пиридилазо)-резорцином, из растворов различного состава – водного, ацетатного, боратного.

Извлечение ионов  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  при совместном присутствии проводили из водного раствора при  $pH = 5,67$ . Модифицированный ионит АВ-17 количественно извлекает ионы меди (II) и свинца (II), степени извлечения которых составляют 90 % и 96 %, соответственно. Степени извлечения остальных ионов не превышают 13 %. По значению сорбируемости ионы можно расположить в ряд:  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Cd^{2+}$ .

Сорбируемость перечисленных выше ионов (кроме  $Co^{2+}$ ) из ацетатного буферного раствора ( $pH = 5,86$ ) меньше, чем из водного. Так, ионы  $Cu^{2+}$  извлекаются на 63 %, а степень извлечения  $Pb^{2+}$  практически равна нулю. Сорбция ионов  $Co^{2+}$  в ацетатном растворе в два раза больше, чем в водном. Таким образом, можно предположить, что сорбция тяжелых металлов из ацетатного буферного раствора затруднена вследствие образования ацетатных комплексных частиц между исследуемыми ионами и компонентами буферной системы.

Из боратного буферного раствора ( $pH = 9,05$ ) наблюдается групповое извлечение всех исследуемых металлов, у которых степень извлечения меняется в ряду  $Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Pb^{2+} = Co^{2+} > Ni^{2+}$ . При этом максимальная степень извлечения составила 89 %, минимальная – 26 %.

Таким образом, сорбция из водного раствора может быть использована для количественного выделения ионов  $Cu^{2+}$  и  $Pb^{2+}$ , из боратного – для группового выделения всех металлов. Компоненты ацетатного буферного раствора препятствуют количественному извлечению исследуемых ионов тяжелых металлов.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЖЕЛЕЗА В СЫВОРОТКЕ КРОВИ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМОЙ

*Мкртчян А.А.<sup>(1)</sup>, Штин Т.Н.<sup>(2)</sup>, Перевалов М.Д.<sup>(3)</sup>,  
Жидеев А.В.<sup>(2)</sup>, Холманских И.А.<sup>(2)</sup>, Шонохова Т.А.<sup>(2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> «Екатеринбургский медицинский-научный центр профилактики  
и охраны здоровья рабочих промпредприятий»  
620014, г. Екатеринбург, ул. Попова, д. 30

<sup>(3)</sup> Уральский государственный колледж им. И.И. Ползунова  
620014, г. Екатеринбург, пр-кт. Ленина, стр. 28

Железо занимает в организме человека особое место, обладая высокой биологической активностью. Биологическое значение железа обусловлено его участием во многих ферментных системах. Диагностическая ценность сыворотки крови основана на измерении железа, связанного с её белком – трансферрином.

В настоящее время оценку феррокинетических показателей крови проводят колориметрическими и спектрофотометрическими методами.

Появившиеся в настоящее время новые направления атомно-эмиссионного анализа позволяют определять железо методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой (МП-АЭС).

Целью данной работы являлась разработка новой методики определения сыровоточного железа методом МП-АЭС.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

– подобраны оптимальные условия отбора проб: забор проб крови проводили в специальные вакуумные пробирки (цвет кода: белый);

– отработаны условия подготовки проб к анализу: определение связанного с трансферрином железа проводили после разбавления сыворотки водой в 10 раз;

– устранена склонность к пенообразованию после разбавления анализируемого образца использованием УЗ-ванны;

– достигнута стабилизация сигнала определяемого элемента в минерализате: градуировочную зависимость  $I = f(C)$  строили в водном растворе;

– определены условия определения железа в сыровоточном трансферрине методом МП-АЭС: длина волны – 385,991 нм; время считывания сигнала – 3 с; поток распылителя – 0,50 дм<sup>3</sup>/мин; число репликатов – 3; скорость подачи пробы – 15 об/мин; время забора пробы – 15 с; время промывки системы – 20 с; время стабилизации потока – 15 с; число пикселей – 3; коррекция фона – авто; плазмообразующий газ – азот воздуха;

– сокращено время элементопределения до 4 мин;

– установлен диапазон определения железа от 1,0 до 10000 мг/дм<sup>3</sup>, погрешность определения по методу введено – найдено составляет 3,8 %.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СЕРЕБРОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ СОРБЕНТОВ

*Молякова Е.А., Шишкина Е.Д., Азаренкова А.И., Штин С.А.*

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

Благородные металлы, благодаря уникальным свойствам и внешнему виду, широко используются в различных отраслях промышленности. Однако их добыча становится все более дорогостоящей и трудоемкой каждый год. Поэтому научное сообщество заинтересовано в разработки методов, которые позволяют повторно использовать благородные металлы путем переработки вторичного сырья. В настоящее время для потенциометрического определения различных ионов металлов в растворах широкое применение получили угольно-пастовые электроды (УПЭ). В угольную пасту вводят различные модифицирующие компоненты для улучшения характеристик электродов.

Целью настоящей работы является изучение влияния состава и концентрации привитых функциональных групп на ионоселективные свойства сорбентов. Для достижения цели конструировали УПЭ на основе поли(N-тиокарбамоил-3-аминопропилсилсесквиоксана) и поли(Nтиокарбамоил-(2-аминоэтил)-3-аминопропилсилсесквиоксана) с использованием в качестве связующего вазелинового масла (содержание связующего компонента 30 масс. %) с различным содержанием модификатора (содержание модифицирующего компонента 10 и 30 масс. %). Изученные сорбенты получены с различным содержанием функциональных групп. Концентрации привитых функциональных групп для исследуемых сорбентов определены авторами [1].

Для электродов были изучены их электрохимические характеристики: область линейности и крутизна электродной функции. Для изготовленных электродов установлена широкая область линейности, для большинства УПЭ она достигает  $1 \cdot 10^{-8}$  моль/дм<sup>3</sup>, что является результатом, сопоставимым с мировым уровнем.

В ходе работы установлено, что с увеличением концентрации функциональных групп увеличивается область линейности для изготовленных угольно-пастовых электродов. Крутизна электродной функции почти у всех модифицированных УПЭ в растворе серебра (I) имеет сверхнёрнстовский характер.

1. Мельник Е. А., Сысолятина А. А., Петрова Ю. С., и др. Изучение сорбции серебра из водных растворов твердофазномодифицированным поли(n-тиокарбамоил-3-аминопропилсилсесквиоксаном) // Аналитика и контроль. 2023. Т.27, № 1. С. 42–51.

**ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ НА ПРОЦЕСС  
ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ 5-(7-АМИНО-3-ФЕНИЛПИРАЗОЛО[1,5-  
А]ПИРИМИДИН-6-ИЛ)ТЕТРАЗОЛ-2-ИД НАТРИЯ  
КАК ПОТЕНЦИАЛЬНОГО ПРОТИВООПУХОЛЕВОГО ПРЕПАРАТА**

*Орешкова Д.Д., Ивойлова А.В., Можаровская П.Н., Ураков Г.В.,  
Саватеев К.В., Русинов В.Л., Иванова А.В., Козицина А.Н.*

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

В мире наблюдается рост онкологических заболеваний, которые приводят к высокой смертности. В настоящее время всё чаще в медицине применяются комбинированные способы лечения рака радио- и химиотерапия. На данный момент времени разработан ряд препаратов, однако высокой терапевтической активности зачастую достигнуть не удастся. Вследствие этого возникает потребность в создании более эффективных химиопрепаратов.

Соединение **(1)** 5-(7-амино-3-фенилпиразоло[1,5-*a*]пиримидин-6-ил)тетразол-2-ид натрия является перспективным противоопухолевым соединением в отношении кazeинкиназы 2. Механизм действия соединения **(1)**, обуславливающий высокую биологическую активность, на данный момент до конца не изучен. Известно, что многие лекарственные средства подвергаются редокс превращениям в организме пациента. Применение электрохимических методов анализа позволяют изучать превращения препарата *in vitro* максимально приближенное к процессам, протекающим *in vivo*. В результате протекания болезней рН биологических жидкостей может варьироваться от 5.5 до 9.5, что обычно связывают как с ацидозом клеток, так и наличия сопутствующих бактериальных инфекций. В зависимости от рН среды превращение **(1)** может идти по разным механизмам. Поэтому целью данной работы было изучение влияния кислотности среды на процесс электроокисления **(1)**. Информация, полученная в ходе исследования, позволит подробнее описать возможный путь окисления **(1)**.

По данным циклической вольтамперометрии (ЦВА) и квантово-механическим расчетам предполагается, что анодные сигналы на кривой, возможно, обусловлены протеканием необратимого процесса электроокисления (ЭО) аминогруппы **(1)** в водных средах. Форма ЦВА при рН 5.5 имеет вид двух слаборазрешенных и равных по величине тока пика окисления **(1)**. С увеличением рН среды наблюдается слияние двух пиков в один и его незначительное смещение в анодную область; при этом величина тока увеличивается. Однако, потенциал полуволны первого процесса остается постоянным на всем диапазоне рН и равен 0.75 В, что указывает на схожий путь протекания процесса ЭО и об облегчении второй стадий.

*Работа выполнена в рамках соглашения с Министерством науки и высшего образования № 075-03-2023-006 от 16.01.2023 (номер темы FEUZ-2023-0021)*

**РАЗДЕЛЕНИЕ КОНЕЧНЫХ ПРОДУКТОВ ГЛИКИРОВАНИЯ  
МЕТОДОМ ВЕРТИКАЛЬНОГО ГЕЛЬ-ЭЛЕКТРОФОРЕЗА***Прилуцкая Д.Л., Степанова М.И., Свалова Т.С., Козицина А.Н.*Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Сахарный диабет является одним из самых распространенных заболеваний во всем мире. Он характеризуется развитием стойкой гипергликемии, в результате которой увеличивается количество гликированных белков, приводящих к развитию различных осложнений. На сегодняшний день для идентификации гликированных белков, используют масс-спектроскопию и хроматографию. Однако, они отличаются высокой стоимостью оборудования и сложностью самого анализа, поэтому для первичного скрининга необходимо подобрать более простую и дешевую альтернативу – метод электрофореза.

На сегодняшний день существует методика разделения белков методом вертикального электрофореза, предложенная Лэммли [1], однако при её использовании не удается разделять белки с близкой молекулярной массой, поэтому подобрать правильное соотношение катализатора и инициатора полимеризации, а также дополнительные условия проведения анализа, которые будут обеспечивать максимальную разрешающую способность, является актуальной задачей.

Целью данной работы была разработка способа проведения электрофоретического разделения гликированных белковых молекул методом вертикального гель-электрофореза.

В ходе работы были подобраны условия для полимеризации герметичного геля. Носителем разделяемых проб является полиакриламидный гель. Его полимеризация протекает в присутствии двух реактивов: инициатора – персульфата аммония (ПСА) и катализатора – тетраметилэтилендиамина (ТЕМЕД). Исследования проводились с использованием камеры для вертикального электрофореза VE-10 производства фирмы Хеликон. Напряжение, устанавливаемое в ходе анализа: при вхождении проб в концентрирующий гель – 50 В, при нахождении проб в концентрирующем геле – 90 В, в разделяющем геле – 200 В. В качестве проводящего буфера использовался трис-глициновый буфер с  $\text{pH} = 8,6$ . Концентрация акриламида в полимеризованном полиакриламидном геле также является одним из параметров, влияющих на разрешающую способность,

По результатам работы были подобраны рабочие условия для проведения анализа, позволяющие относительно быстро и с небольшими затратами разделить и идентифицировать гликированные белки в смеси: соотношение ПСА к ТЕМЕД 2:1, объем вносимых проб 12 мкл, концентрация акриламида в геле 5%.

1. Munishwar N. G. Electrophoresis | Gel Electrophoresis: Polyacrylamide Gels // *Encyc. Of Anal.* 2019. P. 447–456.

**ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАЗРЕШЕНИЕ ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОМ МИКРОАНАЛИЗЕ ПОРОШКОВОЙ ПРОБЫ  $Y_3Fe_5O_{12}$** *Радостева Д.О.<sup>(1)</sup>, Булатов В.А.<sup>(2)</sup>, Желуницын И.А.<sup>(2)</sup>, Замятин Д.А.<sup>(2)</sup>*<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет

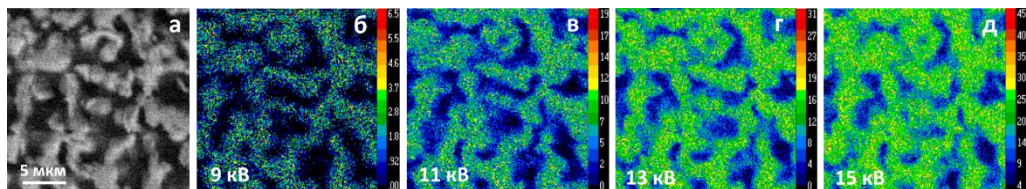
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> Институт геологии и геохимии УрО РАН

620110, г. Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, д. 15

Созданию мелкодисперсных однородных по химическому и фазовому составу материалов уделяется большое внимание. Рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ (ЭЗМА) является методом химического анализа с высоким пространственным разрешением (до долей мкм), что позволяет использовать его для оценки однородности по составу мелкодисперсных порошков. Железоиттриевый гранат (ЖИГ)  $Y_3Fe_5O_{12}$  – ферримагнитное соединение, широко применяемое в микроволновых и магнитооптических устройствах. Для создания материалов на основе ЖИГ необходимо достижение однородности морфологического строения, химического и фазового состава.

Цель работы – отработка методических подходов определения химического состава мелкодисперсных порошков методом ЭЗМА с максимальным разрешением на примере  $Y_3Fe_5O_{12}$ . Порошковая проба ЖИГ спрессована в таблетку и спечена при 1200 °С, подвергнута шлифовке и полировке. Определение и картирование на ЭЗМА Cameca SX100 выполнены при ускоряющих напряжениях 5, 7, 9, 11, 13, 15 кВ, токе зонда 10 нА. В качестве аналитических использовались линии Fe  $K_\alpha$  и Y  $K_\alpha$ ; стандартный образец –  $Y_3Fe_5O_{12}$ . Программа Casino v2.5.1 применялась для теоретической оценки пространственного разрешения ЭЗМА методом Монте-Карло. Продемонстрирована зависимость пространственного разрешения от энергии электронов посредством картирования по интенсивности линий Fe  $K_\alpha$  и Y  $L_\alpha$  при различных параметрах (см. рисунок). Выполнено моделирование проникновения электронов и генерации рентгеновского излучения в тонкодисперсной пробе; теоретические и экспериментальные оценки пространственного разрешения сопоставлены и использованы для оптимизации параметров прибора. С локальностью не более 1 мкм определено содержание  $Fe_2O_3$  (55 мас.%) и  $Y_2O_3$  (45.7 мас.%), что соответствует составу формулы  $Y_{2,96}Fe_{5,04}O_{12}$ .



BSE-изображение и карты распределения интенсивности линии Fe  $K_\alpha$  в  $Y_3Fe_5O_{12}$  при ускоряющих напряжениях 9 (б), 11 (в), 13 (г) и 15 (д) кВ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИГТ УрО РАН №123011800012-9 и №124020300057-6.



**СЕЛЕКТИВНОСТЬ СОРБЦИИ ЗОЛОТА (III)  
В ПРИСУТСТВИИ ПАЛЛАДИЯ (II) СОРБЕНТАМИ  
НА ОСНОВЕ  $\alpha$ -СУЛЬФОАМИНОПОЛИСТИРОЛА**

*Рудометова Е.И.<sup>(1)</sup>, Чусовитина М.А.<sup>(1)</sup>, Петрова Ю.С.<sup>(1)</sup>,  
Пестов А.В.<sup>(1,2)</sup>, Жарков Г.П.<sup>(1)</sup>, Неудачина Л.К.<sup>(1)</sup>*

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

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

Драгоценные металлы используются в различных областях промышленности благодаря их уникальным свойствам. Для извлечения золота, палладия из растворов чаще применяются сорбционные методы так, как они отличаются высокой селективностью, что определяется природой функциональных групп в составе сорбента. Эффективными материалами для сорбции ионов благородных металлов являются азотсодержащие сорбенты.

В данной работе изучена зависимость сорбции и селективности ионов палладия (II) ( $5 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>) и золота (III) ( $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>) сорбентом на основе  $\alpha$ -сульфоаминополистирола со степенью модифицирования 0.35 (САП 0.35). Сорбент впервые синтезирован и идентифицирован в ИОС УрО РАН под руководством к.х.н. А.В. Пестова. Исследование проводилось в статических условиях из солянокислых растворов с pH = 1.0, объем раствора – 50.0 см<sup>3</sup>, масса сорбента – 0.0200 г. Концентрации ионов металлов в растворах до и после сорбции определяли методом ААС.

В результате эксперимента получены зависимости сорбции золота (III) в присутствии палладия (II) САП 0.35 от времени контакта фаз. Установлено, что сорбционное равновесие в системе ион металла – сорбент для палладия (II) устанавливается в течение 120 минут, а для золота (III) в течение 30 минут. Максимальная степень извлечения ионов золота (III) САП 0.35 составляет 86 %, палладия (II) – 87 %.

По полученным данным рассчитаны коэффициенты селективности сорбции ионов золота (III) по отношению к ионам палладия (II) (см. таблицу).

**Коэффициенты селективности сорбции золота (III)  
по отношению к палладию (II) САП 0.35**

<i>t</i> , МИН	10	20	30	60	120	180	240
$K_{Au(III)/Pd(II)}$	45	4,7	6,3	2,9	1,1	0,7	1,3

Установлено, что в первые 10 минут САП 0.35 извлекает золото (III), степень извлечения палладия (II) составляет не более 1 %. Таким образом, существует потенциальная возможность разделения рассматриваемых ионов за счет разной скорости сорбции, что подтверждается соответствующим значением коэффициента селективности при 10 минутах контакта фаз.

**ИСП-МС ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО  
И ИЗОТОПНОГО СОСТАВА СТРОНЦИЯ РОССИЙСКИХ ВИН***Рыбакова А.Д.<sup>(1,2)</sup>, Киселева Д.В.<sup>(1,2)</sup>, Окунева Т.Г.<sup>(2)</sup>, Шагалов Е.С.<sup>(1,3)</sup>*<sup>(1)</sup> Институт геологии и геохимии УрО РАН

620110, г. Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, д. 15

<sup>(2)</sup> Уральский федеральный университет

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

<sup>(3)</sup> Уральский государственный горный университет

620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, д. 30

Установление подлинности вина и его географического происхождения являются одной из самых сложных задач аналитической химии вина. Существуют единые параметры оценки качества вин, которых не всегда достаточно для определения соответствия товара его маркировке. Для установления подлинности и региональной принадлежности вин используются подходы, основанные на определении микроэлементного и изотопного состава. Изотопный анализ стронция широко используется для отслеживания происхождения пищевых продуктов и выявления контрафактной продукции, в частности вин. Так как стронций переходит из почвы в растения практически без фракционирования, то по изотопной метке стронция можно соотнести продукцию (вино) с местом произрастания винограда.

Цель работы заключалась в выборе оптимального метода пробоподготовки вина, обеспечивающего простоту, экспрессность, минимизацию загрязнений и точность измерений изотопных отношений стронция.

Микроэлементный ИСП-МС анализ проведен на квадрупольном ИСП-МС NexION 300S. Измерения изотопного состава стронция проведены на многоколлекторном ИСП-МС Neptune Plus. Для коррекции масс-дискриминации при определении изотопного отношения стронция использовали комбинацию бреккетинга («взятия в вилку») и нормализации по экспоненциальному закону  $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 8.375209$  с использованием изотопного стандарта NIST SRM 987.

Для дальнейшего определения микроэлементного и изотопного состава стронция были взяты российские вина из различных винодельческих регионов Республики Крым, Краснодарского края и Ростовской области (51 шт), а также два виноградных сока.

По результатам корреляционного анализа были выявлены значимые взаимосвязи между изотопным отношением  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  и Rb, Y, Mo, PЗЭ и Th. С использованием указанных элементов был проведен анализ главных компонент; при этом первые два главных фактора объяснили 76 % и 9 % вариативности, соответственно. По результатам анализа главных компонент предпринята попытка классификации исследованных вин и оценки потенциала предложенного подхода для установления происхождения вин.

**ХРОНОАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
АНТИОКСИДАНТНОЙ ЕМКОСТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА С ПРОИЗВОДНЫМИ БИПИРИДИНА***Саликова К.К., Салимгареева Е.Р., Старновская Е.С., Ватолина С.Е.,**Копчук Д.С., Герасимова Е.Л., Иванова А.В.*Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В настоящее время создание простых и универсальных способов определения антиоксидантной емкости (АОЕ) различных объектов остается достаточно актуальной задачей. Наиболее простыми и информативными из описанных в литературе являются электрохимические методы. Ранее в работах был предложен хроноамперометрический способ (ХАС) определения АОЕ с использованием гексацианоферратов калия [1], заключающийся в регистрации хроноамперограмм Fe (II), образующегося при взаимодействии Fe (III) с антиоксидантами (АО) образца, и последующей добавки Fe (II). Однако использование гексацианоферратов калия ограничивает анализ липофильных АО.

Для решения данной задачи были выбраны комплексы железа с 2,2'-бипиридинами, растворимые в водно-органических и органических растворителях, и рекомендовавшие себя в оптических методах. На первом этапе работы в качестве модели окислителя был выбран комплекс Fe (III)-bipy для определения АОЕ ХАС. Низкая воспроизводимость полученных данных может быть связана с низкой устойчивостью комплекса Fe (II)-bipy и использованием кислой среды. Для увеличения устойчивости комплекса был синтезирован ряд производных бипиридина. В первоначальном скрининге установлено, что галогенпроизводные и производные бипиридина, содержащие фрагмент халкона или триэтиленгликоля, образуют более устойчивые комплексы с Fe (II). Таким образом, в качестве модельных окислителей выбраны комплексы Fe (III) с 4-(4-бромфенил)-1-(пиридин-2-ил)-6,7-дигидро-5Н-циклопента[с]пиридином, (E)-1-(4-метоксифенил)-3-(5'-фенил-2,2'-бипиридин-5-ил)проп-2-ен-1-оном, 2-(2-(2-(4-(2,2'-бипиридин-5-ил)фенокси)этокси)этокси)этанолом. Квазиобратимый характер окисления-восстановления выбранных комплексов дает возможность зарегистрировать эти процессы раздельно ХАС. Для выбранных комплексов были определены диапазоны линейности, предел обнаружения во всех случаях составил 5 мкМ. С их применением методом «введено-найдено» определена АОЕ модельных АО разной липофильности аскорбиновой кислоты и  $\alpha$ -токоферола и их смесей. Найденные данные соответствуют введенным с учетом стехиометрических коэффициентов. Таким образом, предложенный способ определения АОЕ является простым, экспрессным, позволяет анализировать АО разной гидрофильности и может быть в дальнейшем реализован в портативное устройство.

1. Brainina Kh. Z., Varzakova D. P., Gerasimova E. L. A Chronoamperometric method for determining total antioxidant activity // Journal of Analytical Chemistry. 2012. V. 67, N. 4. P. 409–415.

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИОКСИДАНТНОЙ ЕМКОСТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА С ПРОИЗВОДНЫМИ БИПИРИДИНА

*Салимгареева Е.Р., Старновская Е.С., Гуда М.Р., Ватолина С.Е.,  
Криночкин А.П., Копчук Д.С., Герасимова Е.Л., Иванова А.В.*

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

Известно, что определение антиоксидантной емкости (АОЕ) объектов сложного состава, содержащих вещества разной липофильности остается актуальной задачей, при решении которой важным моментом является выбор модельного окислителя, который будет взаимодействовать с антиоксидантами (АО) разной растворимости и позволит достоверно и точно получать аналитический сигнал.

Для определения АО широко используются комплексы железа. Известно об использовании комплексов железа с 2,2'-бипиридином для определения АОЕ оптическим методом [1]. Несмотря на простоту и информативность, метод имеет некоторые ограничения, такие как узкий диапазон определяемых концентраций, использование кислых сред, что сужает круг анализируемых объектов. Таким образом, для реализации поставленной задачи был синтезирован ряд производных бипиридина. В первоначальном скрининге было установлено, что производные бипиридина, содержащие фрагмент халкона или триэтиленгликоля образуют устойчивые комплексы как с Fe (II), так и с Fe (III), и хорошо растворимы в органических растворителях. Комплексы с Fe (II) имеют яркую интенсивную окраску и могут быть использованы в оптических методах анализа.

В работе предложен спектрофотометрический способ определения АОЕ с использованием комплексов с производными бипиридина, заключающийся в регистрации оптической плотности комплекса с Fe (II), образующегося при восстановлении Fe (III) до Fe (II) антиоксидантами образца. В качестве модельного окислителя выбраны комплексы Fe (III) с (*E*)-1-(4-метоксифенил)-3-(5'-фенил-2,2'-бипиридин-5-ил)проп-2-ен-1-оном, 2-(2-(2-(4-(2,2'-бипиридин-5-ил)фенокси)этокси)этокси)этанолом, 2-(2-(2-(4-(5'-Бром-2,2'-бипиридин-5-ил)фенокси)этокси)этокси)этанолом, образующиеся комплексы с Fe (II) имеют высокие константы устойчивости и молярные коэффициенты светопоглощения. С их применением методом «введено-найдено» определена АОЕ индивидуальных антиоксидантов различной растворимости. Найденные данные соответствуют введенным с учетом стехиометрических коэффициентов,  $S_r \leq 5\%$ .

Таким образом, предложенный оптический способ определения АОЕ является простым, экспрессным, позволяет анализировать АО разной гидрофильности и может быть в дальнейшем реализован в виде портативной тест-системы.

1. Naji K. M., Thamer F. H., Numan A. A. Ferric-bipyridine assay: A novel spectrophotometric method for measurement of antioxidant capacity // Heliyon. 2020. V. 6, N. 1. P. 2–5.

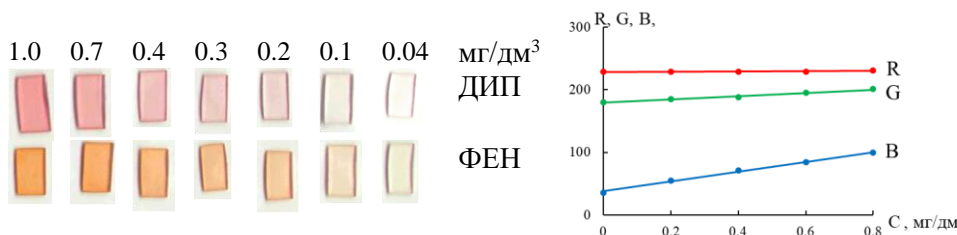
## ЦИФРОВАЯ ОБРАБОТКА ИЗОБРАЖЕНИЯ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО СЕНСОРА НА СМАРТФОНЕ ДЛЯ БЫТОВОГО КОНТРОЛЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

*Серебряков К.В., Гага А.С., Волгина Т.Н.*

Томский политехнический университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина д. 30

В этом исследовании предложен комбинированный подход использования программного обеспечения смартфона совместно с колориметрическим полимерным сенсором, который способен менять цвет в присутствии катионов тяжелых металлов. Сенсор представляет собой полиметакрилатную матрицу с включением распространенных фотометрических реагентов дипиридила и фенантролина в свой объем при сохранении ее прозрачности. Сенсор демонстрировал обычную эффективность спектрофотометрического обнаружения в диапазоне  $0.02\text{--}1.0\text{ мг/дм}^3$ , что ниже ПДК для большинства катионов тяжелых металлов в питьевой воде.

Пластинки ПММ-ДИП или ПММ-ФЕН окрашенные после контакта с раствором катионов выкладывали на белый лист бумаги и с помощью камеры смартфона сканировали на расстоянии 25 см. Цифровые изображения, не менее 80 % площади каждого сенсора, обрабатывали в мобильном приложении ColourGrab, определяли цветовые координаты R, G, B (см. рисунок).



Колориметрическая шкала сканированных образцов сенсоров ПММ с дипиридилом и фенантролином для определения железа (II, III) и градуировочная зависимость после обработки изображений сенсора по R,G,B каналам

Разработан алгоритм обработки цветного изображения, который вычисляет среднее значение цветовых координат RGB в выбранном изображении оптода и преобразует его в значение концентрации суммы тяжелых металлов. Цифровая обработка изображения в диапазоне концентраций  $0.04\text{--}5.0\text{ мг/дм}^3$  показала низкий предел обнаружения  $0.02\text{ мг/дм}^3$  без использования лабораторного оборудования. В сравнении с другими методами, модифицированная полиметакрилатная матрица представляет собой готовую колориметрическую систему с быстрым получением результата для контроля качества питьевой воды.

*Работа поддержана Российским Научным Фондом по проекту 24-24-00160.*

## ВЫДЕЛЕНИЕ СТРОНЦИЯ НА СИНТЕЗИРОВАННЫХ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛАХ

*Смирнова А.В.<sup>(1)</sup>, Игошева В.С.<sup>(1,2)</sup>, Киселева Д.В.<sup>(1,2)</sup>,  
Землякова Е.О.<sup>(3)</sup>, Пестов А.В.<sup>(1,3)</sup>*

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> Институт геологии и геохимии УрО РАН  
620110, г. Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, д. 15

<sup>(3)</sup> Институт органического синтеза УрО РАН  
620137, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, д. 22

Изотопные отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  крайне важны в археологических, экологических и палеонтологических исследованиях; по ним можно судить о процессах миграции животных и человека. Изотопное отношение стронция переходит в окружающую биосферу из горных пород практически без фракционирования и фиксируется в зубах и костях животных и человека, употребляющих растительную пищу, при замещении кальция стронцием.

Основная задача лабораторий, занимающихся подготовкой образцов для масс-спектрометрического изотопного анализа стронция, – получение моноэлементной фракции стронция, максимально свободной от присутствия других элементов, в частности рубидия и кальция. Предварительная хроматографическая подготовка позволяет получать готовый для измерения максимально «изолированный» стронций, исключая, тем самым, возможность влияния рубидия и стронция на результаты изотопного анализа.

В международной аналитической практике для выделения стронция используют ионообменные смолы DOWEX 50x8 (полистирол, сополимеризованный с дивинилбензолом (ДВБ)) и SR-TRISKEM (краун-эфир (4,4'(5')-ди-т-бутилциклогексил-18-краун-6), разбавленный октанолом). Для расширения коммерческой доступности и использования данных материалов предприняли попытку разработать методы получения аналоги коммерческих продуктов для выделения стронция. Синтезированные материалы охарактеризованы данными элементного анализа, ИК-спектроскопии, термогравиметрией с ИК-идентификацией продуктов разложения. Проведен СЭМ-ЭДС анализ, оценены сорбционные свойства по отношению к стронцию.

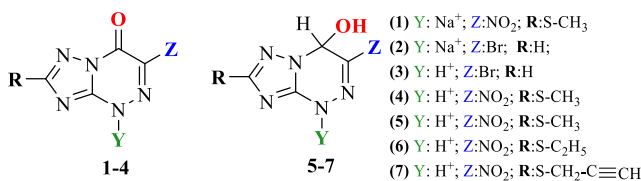
*Работа поддержана грантом РФФИ № 22-18-00593.*

**ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ  
КИСЛОТНОСТИ ВЕЩЕСТВ ИЗ РЯДА ТРИАЗОЛОТРИАЗИНОВ  
В АПРОТОННОЙ СРЕДЕ**

*Сычева А.Е., Можаровская П.Н., Ивойлова А.В., Цмокалюк А.Н., Балин И.А.,  
Дрокин Р.А., Русинов В.Л., Иванова А.В., Козицина А.Н.*

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

В настоящее время появляются новые противовирусные препараты из ряда 6-нитроазоло[5,1-с][1,2,4]триазинов, проявляющие активность в отношении вирусов гриппа на любой стадии заболевания. Расхождение данных о противовирусном действии, полученных *in vitro* и *in vivo*, доказывает, что механизм действия препаратов этой группы до конца не ясен. В соответствии со структурой 6-нитроазоло[5,1-с][1,2,4]триазинов, в которых имеется нитрогруппа, связанная с сопряженной гетероциклической системой, для этих соединений характерны Red-Ox превращения, которые могут сопровождаться образованием промежуточных продуктов радикальной природы. Различия в образовании того или иного вида интермедиата связано с непосредственным участием протонов. В средах, где наблюдается недостаток протонов, их донором может выступать сама молекула. На способность к самопротонированию может указывать константа кислотности этого вещества. В настоящее время не существует единой методики определения  $pK_a$  соединений из данного ряда в апротонной среде. Цель работы – предложить подход для изучения кислотно-основных свойств веществ из ряда триазоло[5,1-с][1,2,4]триазинов (см. рисунок) в апротонной среде методом потенциометрического титрования. Эмпирическим путем были найдены рабочие условия определения  $pK_a$  триазоло[5,1-с][1,2,4] триазинов: титрант – спиртовой раствор NaOH (0,1 М), растворитель – ДМФА, концентрация определяемого вещества – 0,1 М. Комбинированный электрод Ag|AgCl|KCl||ДМФА·LiClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 3М||KCl|AgCl|Ag использовался в качестве рабочего. Величины  $pK_a$ , определенные данным способом, равны: (3) – 5.2, (4) – 3.5, (5) – 4.4, (6) – 5.3, (7) – 2.4. Натриевые соли триазоло[5,1-с][1,2,4]триазинов (1 и 2) не проявляют кислотных свойств. Согласно квантово-химическим расчетам самым подвижным H<sup>+</sup> для веществ 3-7 является водород в Y положении азинового цикла. Как показали исследования, на значения  $pK_a$  влияют не только количество свободных протонов, но и заместители в молекуле, приводящие к индуктивному и/или мезомерному эффектам.



Структурные формулы определяемых веществ

*Работа выполнена в рамках соглашения с Министерством науки и высшего образования № 075-03-2023-006 от 16.01.2023 (номер темы FEUZ-2023-0021).*

**СОРБЦИЯ ЗОЛОТА (III) ИЗ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ И БИНАРНЫХ  
РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛИМИДАЗОЛОМ,  
СШИТЫМ ЭПИХЛОРГИДРИНОМ**

*Тележкина А.С.<sup>(1)</sup>, Кузнецова К.Я.<sup>(1)</sup>, Петрова Ю.С.<sup>(1)</sup>,  
Пестов А.В.<sup>(1,2)</sup>, Неудачина Л.К.<sup>(1)</sup>*

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

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

Золото – элемент с уникальными химическими и физическими свойствами, его используют во многих сферах: промышленность, медицина, электроника и др. В настоящее время является актуальным вопрос разработки сорбентов для селективного извлечения и концентрирования данного благородного металла. Сорбционный метод характеризуется эффективностью и позволяет решать задачи с определением малых количеств элементов в образцах сложного состава.

Целью данной работы являлось исследование сорбции золота (III) из индивидуальных и бинарных растворов поливинилимидазолом, сшитым эпихлоргидрином, со степенью кватернизации 71 %. Сорбент синтезирован в ИОС УрО РАН под руководством к. х. н. А. В. Пестова.

Сорбционный эксперимент проводили в статических условиях методом ограниченного объема из солянокислых растворов с концентрацией HCl 1, 2, 3 моль/дм<sup>3</sup> и в интервале pH 1.0–5.0. К сорбенту массой 0.0200 г добавляли 50.0 см<sup>3</sup> раствора, содержащего золото (III) в концентрации 1·10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>. По истечении 5 суток сорбент отделяли от раствора на фильтре «синяя лента». Концентрацию иона металла в растворах до и после сорбции определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре Solaar M6. Аналогично исследовали сорбцию золота (III) сшитым поливинилимидазолом в присутствии палладия (II).

Установлено, что поливинилимидазол, сшитый эпихлоргидрином, селективно извлекает золото (III) из индивидуальных растворов в интервале pH 1.0–3.8, при этом его максимальная степень извлечения составляет от 86 % до 92 %, соответственно. Показано, что присутствие палладия (II) практически не влияет на сорбцию золота (III). Также установлено, что степень извлечения палладия (II) из солянокислых растворов с концентрацией HCl 1, 2, 3 моль/дм<sup>3</sup> составляет 38–85 %, при этом сорбция золота (III) не превышает 10 %, что определяет перспективность разделения данных ионов в этих условиях. В интервале pH 1.0–5.0 золото (III) и палладий (II) извлекаются совместно.

Десорбцию ионов металлов с поверхности поливинилимидазола, сшитого эпихлоргидрином, проводили с использованием 25.0 см<sup>3</sup> 1 % раствора тиомочевин в 2 моль/дм<sup>3</sup> HCl. Установлено, что десорбция не является количественной, при этом максимальное значение степени десорбции золота (III) и палладия (II) не превышает 80 %.



**СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ  
ПИРИДИЛМЕТИЛИРОВАННЫМ ПОЛИАЛЛИЛАМИНОМ***Трофимов А.А.<sup>(1)</sup>, Лакиза Н.В.<sup>(1)</sup>, Пестов А.В.<sup>(1,2)</sup>*<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19<sup>(2)</sup> Институт органического синтеза УрО РАН  
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Определение ионов тяжелых металлов в различных объектах окружающей среды является одной из важных задач аналитической химии. Перспективы решения данной задачи открывают хелатообразующие сорбенты, для синтеза которых используется большой спектр материалов. Также интересны хелатные сорбенты, обладающие селективностью к какому-либо иону металла, ввиду их возможного использования в методах разделения и концентрирования ионов металлов.

Объектом исследования работы является N-(2-пиридил)метилполиаллиламин (ПМПАА) со степенью функционализации, равной 0,3. Синтез был осуществлен по реакции присоединения 2-хлорметилпиридина к хлоргидрату полиаллиламина. Получение сорбента осуществляли сшивкой ПМПАА эпихлоргидрином. Сорбция ионов меди (II), цинка (II), никеля (II), кобальта (II), кадмия (II) и свинца (II) была исследована из аммиачно-ацетатного буферного раствора при их совместном присутствии.

Изучение влияния кислотности раствора на совместную сорбцию ионов тяжелых металлов показало, что извлечение ионов меди (II) сорбентом ПМПАА проходит селективно во всем исследуемом интервале pH = 3,5–8,0. При этом максимальное значение сорбируемости указанного сорта ионов наблюдается при значении pH = 3,5 и составляет 0,149 ммоль/г. Наибольшая сорбция ионов никеля (II) и цинка (II) находится в диапазоне pH = 6,5–7,0, однако сорбируемость данных ионов составляет 0,044 и 0,030 ммоль/г. соответственно. Сорбция ионов кадмия (II) наблюдается при значениях pH от 6,5 и выше, а ионов кобальта (II) – только при pH = 3,5. Ионы свинца (II) сорбируются незначительно в рассматриваемом диапазоне кислотности раствора.

Исследование индивидуальной сорбции ионов меди (II) из аммиачно-ацетатного буферного раствора показало, что максимальное значение степени извлечения данных ионов достигается при pH = 3,5 и составляет 84,5 %. При совместной сорбции максимальное значение степени извлечения ионов меди (II) так же достигается при указанном значении кислотности раствора и составляет 83,1 %.

На основании полученных результатов ПМПАА-0,3 может использоваться в аммиачно-ацетатной буферной системе для селективного извлечения ионов меди (II) в присутствии ионов других тяжелых металлов в диапазоне pH от 3,5 до 8,0. Наибольшая сорбция ионов меди (II) наблюдается при значении pH = 3,5 независимо от наличия в растворе ионов других тяжелых металлов.

## АНАЛИЗ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО И ИЗОТОПНОГО СОСТАВА СТРОНЦИЯ ПРИРОДНОЙ ОХРЫ

*Тухватшина К.И.<sup>(1)</sup>, Окунева Т.Г.<sup>(2)</sup>, Киселева Д.В.<sup>(1,2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет

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

<sup>(2)</sup> Институт геологии и геохимии УрО РАН

620110, г. Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, д. 15

Наскальная живопись является одним из наиболее распространенных и информативных археологических артефактов. Исследование природы красящих пигментов древних рисунков помогает понять их происхождение, технологии производства и нанесения, а также процессы деградации пигмента с течением времени, и, следовательно, проблемы их консервации и реставрации. Цветные минералы (красная и желтая охры – оксиды и гидроксиды железа) издавна использовались для изготовления красителей.

В качестве объекта исследования выбраны девять оксидов и гидроксидов железа из ряда месторождений Уральского региона (Шабровское, Ахтенское, Алапаевское и др.).

Химическая подготовка образцов (разложение) проведена в блоке чистых помещений (класс 1000, ИСО 6) и ламинарных боксах (класс 100, ИСО 5) в центре коллективного пользования «Геоаналитик» (ИГГ УрО РАН). Все реагенты и вода дважды очищены при температуре ниже температуры кипения в аппаратах фирмы Savillex (США). Вся посуда, контактирующая с реагентами и образцами, изготовлена из PFA (Savillex, США) или PTFE (Nalgene, США).

В рамках процесса разложения проб охр выполнен ряд этапов, включающих последовательное растворение в концентрированных кислотах  $\text{HF}:\text{HNO}_3 = 1:3$ ,  $\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 3:1$ . Затем для образования нитратов добавили концентрированную  $\text{HNO}_3$ . После этого раствор выпаривали до сухого остатка и растворяли в 3 %  $\text{HNO}_3$ , количественно переводили в полипропиленовые колбы объемом 15 мл, в качестве внутреннего стандарта использовали In (10 мкг/л). Перед проведением анализа проведено центрифугирование для осаждения нерастворенного осадка на дно колбы.

Анализ элементного состава проведен на квадрупольном ИСП-масс-спектрометре NexION 300S (PerkinElmer). Измерения изотопного состава стронция проводили на магнито-секторном мультиколлекторном масс-спектрометре с двойной фокусировкой с индуктивно связанной плазмой (МК-ИСП-МС) Neptune Plus после хроматографического выделения на смоле SR (Triskem).

Полученные результаты обработаны в программе Statistica V.10. По результатам корреляционного анализа и анализа главных компонент предпринята попытка классификации исследованных охр и установления их происхождения.

*Работа поддержана грантом РНФ № 22-18-00593.*

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

*Фомичева Е.А., Штин С.А.*

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

Установление состава объектов окружающей среды – важная задача аналитической химии. Интерес к содержанию тяжелых металлов, включая ниобий и тантал, высок во многих сферах, например, в таких как металлургия и химические лаборатории. Хотя отравление этими металлами в повседневной жизни маловероятно из-за их низкого содержания, постоянное воздействие на человека может происходить при частой работе с ниобием, танталом и их соединениями. Обнаружение ниобия и тантала в окружающей среде затруднено из-за их малых количеств. Для этой цели необходим чувствительный, селективный, простой и экономичный метод анализа, например метод инверсионной вольтамперометрии (ИВА). На сегодняшний день продолжают поиски методик, позволяющих определять металлы, для получения вольтамперограмм (ВАГ) которых необходимо прилагать потенциалы свыше 1 В. При этом потенциале начинается процесс окисления воды, что отображается на ВАГ и мешает определению самих металлов. Чтобы избежать этого используют графитовые электроды, модифицированные металлами, потенциал электроокисления которых невелик, и определяют анализируемые металлы по пику окисления металла-модификатора из фазы интерметаллического соединения.

Целью данной работы является разработка методики определения ионов ниобия и тантала в растворе методом ИВА, а именно: подбор условий для получения вольтамперограмм и подбор оптимального металла-модификатора.

Для достижения цели проведен анализ литературы, описывающий метод инверсионной вольтамперометрии с использованием модификации электрода, в котором было выяснено, что такие металлы, как ниобий и тантал, ранее данным методом не определялись. Поэтому ниобий и тантал были выбраны в качестве металлов, которые будут использованы как анализируемые металлы при определении методом инверсионной вольтамперометрии с модификацией электрода. Также рассмотрены основные способы модификации электродов. Особый интерес представляет модифицирование электродов *in situ*, при котором растворимый модификатор вводят в анализируемый раствор. В качестве модификаторов используются металлы (ртуть, кадмий, медь, висмут и др.). Согласно патентам 2426108 РФ и 2237888 РФ методом *in situ* проводилась модификация раствора платины (II) введением растворов, содержащих ионы индия (III) и свинца (II). При этом потенциал электроокисления платины из интерметаллического соединения снижался, что позволило провести успешное определение содержания данного металла. Применение аналогичного подхода к определению ниобия и тантала позволяет надеяться на достижение поставленной цели.

**СОРБЦИЯ ЦИНКА (II) И КАДМИЯ (II) ПОЛИВИНИЛИМИДАЗОЛОМ, СШИТЫМ 1,4-БИС(БРОММЕТИЛ)БЕНЗОЛОМ***Фролова Е.А.<sup>(1)</sup>, Кузнецова К.Я.<sup>(1)</sup>, Петрова Ю.С.<sup>(1)</sup>, Пестов А.В.<sup>(1,2)</sup>*<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет

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

<sup>(2)</sup> Институт органического синтеза УрО РАН

620990, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

В настоящее время область применения переходных металлов в промышленности широка. Цинк, кадмий и их соединения обладают спектром важных свойств. Часто в реальных объектах цинк и кадмий встречаются совместно с другими переходными металлами. Поэтому важной задачей является разработка новых сорбентов для селективного извлечения цинка (II) и кадмия (II) из растворов различного состава.

Цель работы – изучение сорбции ионов цинка (II) и кадмия (II) из индивидуальных и многокомпонентных растворов сорбентом на основе поливинилимидазола, сшитого 1,4-бис(бромметил)бензолом. Сорбент синтезирован в ИОС УрО РАН под руководством к. х. н. Пестова А. В.

Эксперимент проводили в статических условиях методом ограниченного объема. Масса сорбента составляла 0.0200 г, концентрация ионов металлов  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>, объем раствора 50.0 см<sup>3</sup>. Изучена сорбция из солянокислых растворов и аммиачно-ацетатных буферных растворов с рН 4.0–8.5. Концентрации ионов металлов в растворах до и после сорбции определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Установлено, что степень извлечения ионов цинка (II) из индивидуальных растворов является максимальной в диапазоне рН 4.0–5.0 и составляет от 58.9 до 66.1 %. Ионы цинка (II) также в значительной степени извлекаются из 2–3 М растворов HCl, степень извлечения при этом составляет 22.7 и 25.2 %, соответственно. Аналогичный характер имеет зависимость сорбции кадмия (II) от кислотности раствора. Максимальная степень извлечения составляет 33.5 % при рН 5.0. Из бинарной системы оба иона извлекаются в равной степени: на 43.2 % при рН = 5.0. Коэффициенты селективности  $K_{Cd(II)/Zn(II)}$  в целом принимают во всем диапазоне кислотности невысокие значения и не превышают 3.4. Установлено, что из аммиачно-ацетатных буферных растворов цинк (II) практически не извлекается. При сорбции из растворов, содержащих ионы никеля (II), кобальта (II) и меди (II), кадмий (II) и цинк (II) извлекаются совместно не более чем на 25 %. Сопутствующие ионы металлов характеризуются сопоставимыми степенями извлечения. Установлено, что в динамических условиях сшитый поливинилимидазол не извлекает цинк (II) и кадмий (II) из солянокислых растворов с рН = 5.0.

**ФИТОСИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА***Хамзина Е.И.<sup>(1)</sup>, Тамошенко В.К.<sup>(2)</sup>, Стожко Н.Ю.<sup>(1)</sup>*<sup>(1)</sup> Уральский государственный экономический университет  
620144, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта/Народной Воли, д. 62/45<sup>(2)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Наночастицы серебра занимают лидирующие позиции среди большого многообразия наноматериалов благодаря своей универсальной природе и обширной сфере применения. Ежегодно производится 500 тонн наночастиц серебра. Ожидается, что объем их производства будет постоянно расти. Наравне с традиционными химическими и физическими методами получения наночастиц серебра набирает популярность фитосинтез, основанный на использовании биовосстановителей, например, растительных экстрактов. В состав растительных экстрактов входят флавоноиды, ферменты, полифенолы, аминокислоты, белки, алкалоиды, терпеноиды, спиртовые соединения и полисахариды, которые ответственны за восстановление ионных форм серебра до металлических наночастиц, их стабилизацию и укрупнение. Восстановительная способность растительного экстракта обусловлена присутствием компонентов, содержащих группы  $-NH_2$ ,  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-SH$ . Наиболее богаты этими группами разнообразные антиоксиданты, входящие в состав растений, в связи с чем наблюдается положительная корреляция между восстановительной способностью и антиоксидантной активностью (АОА) растительных экстрактов.

В работе синтезированы наночастицы серебра с использованием экстрактов из листьев разных растений. В ряду растений крыжовник – жимолость – земляника – облепиха увеличивается антиоксидантная активность экстрактов. При использовании растительного экстракта с большей АОА синтез наночастиц происходит быстрее. Основная масса наночастиц образуется в первые минуты «зеленого» синтеза, в дальнейшем происходит их созревание и укрупнение. Цвет полученных золь серебра изменяется от светло до темно-коричневой окраски по мере увеличения АОА растительного экстракта. Наименьшая величина оптической плотности при длине волны (408–420) нм наблюдается у золь серебра, полученного с помощью экстракта крыжовника, а максимальная – с помощью экстракта облепихи. Поскольку величина оптической плотности, как известно, напрямую связана с количеством образовавшихся наночастиц серебра, то увеличение АОА растительного экстракта способствует образованию большего количества наночастиц серебра. Исследования с помощью электронной просвечивающей микроскопии показали, что с увеличением антиоксидантной активности растительного экстракта уменьшается размер наночастиц серебра. Варьирование величиной АОА растительного экстракта и условиями синтеза дает возможность прогнозировать и получать наночастицы серебра с заданными свойствами.

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

**СОРБЦИЯ ПАЛЛАДИЯ (II) ИЗ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ И  
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ СОРБЕНТОМ  
НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛИМИДАЗОЛА,  
СШИТОГО ЭПИХЛОРГИДРИНОМ**

*Цанова П.А.<sup>(1)</sup>, Кузнецова К.Я.<sup>(1)</sup>, Петрова Ю.С.<sup>(1)</sup>,  
Пестов А.В.<sup>(1,2)</sup>, Неудачина Л.К.<sup>(1)</sup>*

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> Институт органического синтеза УрО РАН  
620990, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Палладий является весьма редким и ценным металлом и используется как в ювелирном деле, так и в различных областях промышленности. В реальных объектах его содержание является очень низким по сравнению с сопутствующими ему неблагородными металлами. Поэтому при определении палладия часто используют методы разделения и концентрирования. Для извлечения палладия из растворов особый интерес представляют азотсодержащие сорбенты. Эти материалы обладают способностью извлекать целевые компоненты как за счет ионного обмена, так и за счет комплексообразования.

Целью данной работы являлось изучение сорбции палладия (II) из индивидуальных и многокомпонентных растворов сорбентом на основе поливинилимидазола, сшитого эпихлоргидрином со степенью кватернизации 71 %. Сорбент синтезирован в ИОС УрО РАН под руководством к. х. н. А. В. Пестова. Сорбционный эксперимент проводили в статических условиях методом ограниченного объема из солянокислых растворов в интервале pH 1.0–5.0 и с концентрацией HCl 1, 2, 3 моль/дм<sup>3</sup>. К сорбенту массой 0.0200 г добавляли 50.0 см<sup>3</sup> раствора, содержащего палладий (II) в концентрации 1·10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>. Колбы оставляли на 5 суток при постоянном перемешивании, после этого сорбент отделяли от раствора. Концентрации ионов металлов в фильтрате определяли методом ААС. Аналогичным образом исследовали сорбцию ионов палладия (II) в присутствии ионов меди (II), кадмия (II), никеля (II), кобальта (II) и цинка (II) в эквимольном соотношении и в присутствии их 10-кратного избытка.

Установлено, что максимальная степень извлечения палладия (II) из индивидуальных растворов достигается из 1 моль/дм<sup>3</sup> раствора HCl и при pH 1.0 и составляет 74 %. Также показано, что ионы переходных металлов в эквимольных количествах не влияют на сорбцию палладия (II). Установлено, что 10-кратный избыток ионов переходных металлов приводит к незначительному уменьшению степени извлечения палладия (II) до 61 % при оптимальных значениях кислотности среды.

Десорбцию ионов металлов с поверхности сорбента проводили с использованием 25.0 см<sup>3</sup> 1 % раствора тиомочевины в 2 моль/дм<sup>3</sup> HCl. Установлено, что максимальное значение степени десорбции составляет порядка 80 %.

**РАЗРАБОТКА ТВЕРДОФАЗНОГО РЕАГЕНТА  
ДЛЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО И ВИЗУАЛЬНОГО  
ОПРЕДЕЛЕНИЯ УРАНИЛ-ИОНОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ**

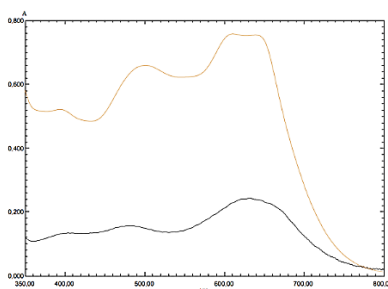
*Ширяев Н.Р., Мельник Т.А., Маслакова Т.И., Мельник А.А.*

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

Соединения U(VI) обладают высокой миграционной способностью и химической токсичностью, поэтому определение содержания уранила является одной из актуальных задач для аналитического контроля водных объектов.

В слабокислых средах ион  $\text{UO}_2^{2+}$  приобретает способность гидролизаться и образует комплексные соединения с органическими реагентами, содержащими различные функциональные группировки. Подобными реагентами являются бисазопроизводные хромотроповой кислоты, в том числе арсеназо III.

Методом спектрофотометрического титрования показано, что при взаимодействии с уранил-ионом арсеназо III образует внутрикомплексное соединение (ВКС) стехиометрического состава L:M = 2:1 ( $\lambda_{\text{max}} = 650 \text{ нм}$ ). Контрастность реакции составляет 112 нм. Наблюдаемая окраска ВКС обнаруживается при значениях pH не ниже 4–5, в данных условиях и другие элементы, в том числе тяжелые металлы, связываются с функциональными группами арсеназо III, поэтому избирательность реакции невелика. Для повышения селективности реагента проведена иммобилизация арсеназо III на пищевой листовой желатине Ewal по ионному механизму за счет сил электростатического взаимодействия, о чем свидетельствует невысокое значение энергии адсорбционного взаимодействия равное 7,71 кДж/моль. Анализ спектров поглощения комплекса иона  $\text{UO}_2^{2+}$  с арсеназо III в растворе и на модифицированном желатине фирмы Ewal показал идентичность структуры полученного комплекса (см. рисунок).



Спектры поглощения комплекса уранил-иона с арсеназо III:

1 – в растворе ( $C_{\text{Ар. III}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$ ;  $C_{\text{U(VI)}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$ ); 2 – на модифицированном желатине

Отмечено, что иммобилизация арсеназо III на оптически прозрачной матрице желатина позволит получить твердофазный реагент для спектрофотометрического и визуального определения ион  $\text{UO}_2^{2+}$  в водных средах.

**СОРБЦИЯ СЕРЕБРА (I) о-СУЛЬФОАМИНОПОЛИСТИРОЛАМИ В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ НЕБЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ***Юрченко Д.К.<sup>(1)</sup>, Чусовитина М.А.<sup>(1)</sup>, Петрова Ю.С.<sup>(1)</sup>,**Пестов А.В.<sup>(1,2)</sup>, Жарков Г.П.<sup>(1)</sup>, Неудачина Л.К.<sup>(1)</sup>*<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет

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

<sup>(2)</sup> Институт органического синтеза УрО РАН

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

Серебро – металл, имеющий колоссальную важность в промышленном производстве. В большинстве случаев концентрация серебра в пробах весьма мала, кроме того, зачастую ему сопутствуют другие металлы. Именно поэтому развитие методов концентрирования и разделения ионов серебра (I) является актуальной задачей для аналитической химии.

Данная работа посвящена изучению влияния ионов неблагородных металлов ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) на селективность сорбции ионов серебра (I) из 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 методом ограниченного объема из аммиачных буферных растворов в интервале рН от 6 до 8, объем раствора – 50.0 см<sup>3</sup>, масса сорбента – 0.0200 г. Концентрация ионов серебра (I) и сопутствующих металлов – 10<sup>-4</sup> и 10<sup>-3</sup> моль/дм<sup>3</sup> соответственно. Десорбция проводилась 50.0 см<sup>3</sup> 1% раствора тиомочевины в 1 моль/дм<sup>3</sup> азотной кислоте, а также 1 моль/дм<sup>3</sup> азотной кислотой. Концентрации ионов металлов в растворах до и после сорбции определяли методом ААС. Получены зависимости сорбции ионов металлов САП 0.35 и САП 0.87 от рН аммиачного буферного раствора. Степень извлечения серебра (I) составляет от 70 до 90 % во всем интервале кислотности среды. Сопутствующие ионы металлов извлекаются не более чем на 5 %. Увеличение степени модифицирования сорбента и изменение кислотности аммиачно-ацетатного буферного раствора оказывают незначительное влияние на извлечение ионов металлов. Сравнивая полученные результаты с результатами исследования систем с эквимольным содержанием ионов металлов, можно сделать следующий вывод: увеличение концентрации сопутствующих d-металлов не оказывает значительного влияния на извлечение серебра (I) из раствора. Степень десорбции серебра с поверхности САП раствором азотной кислоты не превышает 14 %. Количественно серебро десорбируется азотнокислым раствором тиомочевины.

*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 ПАЛЛАДИЯ (II) И ЗОЛОТА (III)  
ПОЛИВИНИЛИМИДАЗОЛОМ, СШИТЫМ 1,4-  
БИС(БРОММЕТИЛ)БЕНЗОЛОМ, ИЗ РАСТВОРОВ РАЗЛИЧНОГО  
СОСТАВА В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**

*Якурнова О.Д.<sup>(1)</sup>, Кузнецова К.Я.<sup>(1)</sup>, Петрова Ю.С.<sup>(1)</sup>, Пестов А.В.<sup>(1,2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет

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

<sup>(2)</sup> Институт органического синтеза УрО РАН

620990, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Актуальной задачей является развитие сорбционных методов разделения и концентрирования ионов благородных металлов. Данные методы позволяют повысить селективность и чувствительность последующего определения рассматриваемых ионов металлов в составе различных объектов. Целью работы являлось исследование сорбции золота (III) и палладия (II) поливинилимидазолом, сшитым 1,4-бис(бромметил)бензолом, из растворов различного состава в динамических условиях. Сорбцию палладия (II) и золота (III) сшитым поливинилимидазолом проводили из индивидуальных солянокислых растворов при pH 1.0. Через патрон с сорбентом массой 0.1000 или 0.1500 г пропускали раствор объемом 240.0 см<sup>3</sup>, содержащий ион металла в концентрации  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> со скоростью 2 см<sup>3</sup>/мин. Выходящий из патрона раствор собирали порциями по 10.0 см<sup>3</sup>. Концентрацию ионов металлов в растворах до и после сорбции определяли методом ААС. Аналогично изучали сорбцию из бинарной системы, содержащей золото (III) и палладий (II), и из многокомпонентного раствора в присутствии ионов меди (II), кадмия (II), никеля (II), кобальта (II), цинка (II).

Установлено, что в условиях эксперимента динамические выходные кривые сорбции палладия (II) и золота (III) не выходят на насыщение. Динамическая обменная емкость сорбента по ионам палладия (II) при сорбции из индивидуального раствора составляет > 92.1 мкмоль/г, золота (III) – > 63.9 мкмоль/г. Проведение сорбции их бинарных растворов не приводит к изменению характера динамических кривых и уменьшению значений емкости сорбента. Из многокомпонентных растворов в присутствии ионов неблагородных металлов палладий (II) и золото (III) также извлекаются количественно и совместно, сорбция сопутствующих ионов металлов является незначительной. В наибольшей степени извлекается кадмий (II), емкость по которому составляет 9.65 мкмоль/г. Десорбцию ионов металлов с поверхности поливинилимидазола проводили с помощью 1 % раствора тиомочевины в 2 моль/дм<sup>3</sup> HCl. Установлено, что десорбция является количественной при использовании 10.0 см<sup>3</sup> раствора регенеранта.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета в соответствии с программой стратегического академического лидерства "Приоритет-2030".*

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ NADPH  
ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ С NADP**

*Яныбаева Е.В., Рыбина Е.А., Герасимова Е.Л., Салимгареева Е.Р., Иванова А.В.*

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

Восстановленная форма никотинамидадениндинуклеотидфосфата (NADPH) и его окисленная форма (NADP) являются коферментами, которые используются в многочисленных клеточных функциях: энергетический обмен, функции митохондрий, гомеостаз кальция, окислительный стресс, экспрессию генов, иммунологические функции, старение и апоптоз клеток. Данная система является одним из ключевых звеньев в поддержании окислительно-восстановительного баланса в организме и достаточно часто используется для *in vitro* моделирования биологических процессов и исследования влияния потенциальных биологически активных соединений. Поэтому актуальным является разработка их количественного определения. Поскольку эта система коферментов существует в постоянном равновесии, то необходимо предложить способ их детектирования при совместном присутствии. В настоящее время описано ограниченное количество подходов, решающих эту задачу.

Из литературных данных известен спектрофотометрический метод детектирования [1]. Окисленная форма имеет узкую полосу поглощения с максимумом при 260 нм. У восстановленной формы, помимо полосы поглощения при 260 нм присутствует вторая полоса поглощения с максимумом при 340 нм, что позволяет селективно определять NADPH. Однако было отмечено уменьшение регистрируемой оптической плотности NADPH в присутствии NADP, возможно, обусловлено взаимным влиянием, приводящим к изменению электронного состояния молекул. Данные ограничения не описываются в литературе.

Описанного влияния позволяет избежать использование электрохимических методов, в частности метода вольтамперометрии. NADPH, как выраженный восстановитель, обладает пиком окисления при потенциале  $\approx 0,8$  В. Выбраны рабочие условия для квадратно-волновой регистрации вольтамперограмм (амплитуда – 70 мВ; шаг – 7 мВ; частота – 25 Гц). Получена прямолинейная зависимость тока окисления от концентрации NADPH (0,02–0,20 мМ), что позволяет использовать его в качестве аналитического сигнала. Показано, что введение NADP в широком интервале концентраций не влияет на величину аналитического сигнала NADPH.

1. E. J. Dell, Franka Ganske. Overview of ELISA assays and NADH/NADPH conversion detection // BMG LABTECH, 12/2014.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-13-00142, <https://rscf.ru/project/20-13-00142/>.*

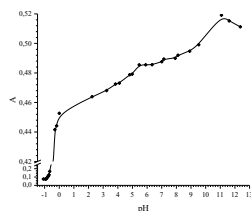
## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ ТИОКАРБАМИДА

Мошкина Д.А., Голуб А.Я., Неудачина Л.К.

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

Тиокарбамид, образующий устойчивые комплексные соединения с ионами переходных металлов, широко применяется в методиках определения и извлечения благородных металлов из различного сырья. Дискуссионным остается вопрос о механизме образования таких комплексных соединений, данные о константах устойчивости которых немногочисленны. Данное исследование посвящено изучению протолитических и комплексообразующих свойств тиомочевины.

В спектрах поглощения растворов тиомочевины при рН 8 отмечается полоса ( $\lambda_{\text{max}} = 235$  нм), которая при увеличении концентрации реагента испытывает гиперхромный эффект. Влияние кислотности среды на состояние лиганда проявляется в резком уменьшении светопоглощения при высоких концентрациях HCl (см. рисунок), когда протонироваться могут как атом серы, так и атомы азота.



Влияние рН на светопоглощение раствора тиомочевины ( $\lambda = 235$  нм,  $l = 1,00$  см,  $C_{(\text{NH}_2)_2\text{CS}} = 40$  мкмоль/дм<sup>3</sup>, раствор сравнения – дистиллированная вода)

В менее кислых средах тиокарбамидные группы за счет тион-тиольной таутомерии, могут протонироваться по атому серы, с ростом рН равновесие смещается в сторону тионной формы. Высокое значение константы ионизации, рассчитанной по экспериментальным данным ( $K_a = 3,72$ ), указывает на выраженные кислотные свойства тиольной группы. Диаграмма распределения демонстрирует, что тионная структура начинает преобладать при падении концентрации  $\text{H}^+$  ниже  $3,6 \text{ M}$ , и при рН 2–4 тиокарбамид полностью находится в S-форме. Скачок на кривой при рН > 9 обусловлен, вероятно, депротонированием аминогруппы.

Тионная форма лиганда способна координировать ионы металлов, в отличие от тиольной, протонирование которой затрудняет комплексообразование. Спектроскопически установлено, что тиомочевина координирует кобальт (II) при рН = 2; платину (IV) – в более кислых средах; медь (II) – в щелочной области (вероятно, в координации ионов меди (II) участвует амино-, а не тиогруппа).

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Программы развития УрФУ в соответствии с программой стратегического академического лидерства "Приоритет-2030".*

**ПРИМЕНЕНИЕ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩЕГО СОРБЕНТА,  
СОДЕРЖАЩЕГО ФРАГМЕНТЫ ПАРА АЦЕТАМИДА БЕНЗОЙНОЙ  
КИСЛОТЫ ДЛЯ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ (II)**

*Абилова У.М., Гаджиева С.Р., Чырагов Ф.М.*

Бакинский государственный университет

AZ-1148, Азербайджан, г. Баку, ул. З. Халилова, д. 23

В представленной работе даны результаты исследования по извлечению и концентрированию микроколичеств палладия полимерным хелатообразующим сорбентом, содержащим фрагменты пара ацетамида бензойной кислоты.

Раствор металла готовили растворением точной навески  $\text{PdCl}_2$  в дистиллированной воде и добавляли 1 мл концентрированной хлороводородной кислоты. Рабочие растворы получали разбавлением исходного. Необходимые значения pH поддерживали растворами  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$  и аммиачно-ацетатным буферным раствором. Ионную силу создавали рассчитанными количествами  $\text{KCl}$ . Кислотность раствора контролировали стеклянным электродом на иономере РН-009(1)А. Концентрации растворов измеряли с помощью фотоколориметра КФК-2.

Изучена зависимость сорбционной емкости от кислотности раствора. Сорбцию палладия (II) изучали из 20 мл раствора. При  $\text{pH} = 4$  степень сорбции проходит через максимум. С увеличением концентрации палладия в растворе увеличивается количество сорбированного металла, а при концентрации равной  $16 \cdot 10^{-3}$  моль/л оно становится максимальным ( $CE = 360$  мг/г).

Известно, что ионная сила раствора существенно влияет на гибкость твердофазной матрицы и состояние функциональных групп аналитического реагента. Поэтому исследована зависимость аналитического сигнала от ионной силы раствора в диапазоне 0,1–1,2. Отмечено отрицательное влияние увеличения ионной силы раствора на свойства сорбента, что объясняется экранированием координационно-активных групп ионами электролита. Все дальнейшие опыты проводили в растворах с ионной силой 0,8. Сорбционное равновесие достигается в течение 90 минут контакта раствора с сорбентом.

Изучено влияние разных минеральных кислот ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) с одинаковыми концентрациями на десорбцию палладия (II) из сорбента. Эксперимент показал, что максимальная десорбция металла происходит в перхлоратной кислоте. Разработанная методика применена для выделения металла из сточной воды.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИФЕНОЛОВ В БАД ИЗ ИНДИИ***Авакумова М.А., Яценко Н.Н., Житарь С.В., Зиновьева Е.Г., Лыщиков А.Н.*

Чувашский государственный университет

428015, г. Чебоксары, ул. Московский проспект, д. 19

Ухудшение экологической обстановки и несбалансированное питание приводит к увеличению спроса БАД у населения. Наблюдается ежегодный рост рынка БАДов в денежном и натуральном выражении. По итогам 2023 г. коммерческий рынок БАД в России увеличился в рублях на 14 % относительно 2022 г. [1]. Особую популярность имеют натуральные индийские БАД на основе лекарственных трав. Благодаря большому количеству полифенолов в их составе такие добавки повышают иммунитет, обладают антиоксидантными, противовоспалительными и противомикробными свойствами, практически не вызывают привыкания. Актуальной проблемой во всем мире является поиск эффективных решений по контролю производства, хранения и реализации БАД населению, так как увеличение спроса неизменно приводит к росту доли фальсификата. Индийские БАД содержат соединения фенольной природы, которые можно идентифицировать современными физико-химическими методами. Среди таких методов выделяют кулонометрическое определение, которое отличается надежностью и точностью [2]. Анализ содержания полифенолов позволит наряду с другими параметрами оценивать качество БАД. К настоящему времени нет единой методики определения полифенолов в реальных объектах, а проведение анализа одного и того же образца разными методами приводит к противоречивым результатам. В связи с этим важно накапливать экспериментальные данные, полученные различными методами, для создания единой базы по определению подлинности БАД. Целью данной работы является изучение возможности применения кулонометрического метода для входного контроля качества индийских БАД по содержанию полифенолов. Установлено, что метод гальваностатической кулонометрии позволяет проводить количественное определение полифенолов в БАД. Впервые в работе рассмотрены условия контроля качества известных индийских БАД по содержанию веществ фенольной природы с помощью электрогенерированных брома и гексацианоферрат (III)-иона в водной, водно-спиртовой и солянокислой средах. Экспериментально установлено, что в исследуемых образцах БАД (Himalaya Wellness Triphala Bowel Wellness, Narayana Kalpa Srisriayurveda, Shatavari Shri Ganga, Triphala Churna Divya и Chyawanprash Patanjali) содержание полифенолов варьируется в диапазоне от  $22,1 \pm 0,3$  до  $404,5 \pm 9,1$  мг/100 г в зависимости от природы экстрагента, выбора электрогенерированного титранта и стандартного вещества.

1. DSM Group. Фармацевтический рынок России. Декабрь 2023. Отчет. <https://dsm.ru>.

2. Yaschenko N. N., Zhitar S. V., Zinovjeva E. G. Determination of phenolic compounds in medicinal preparations by galvanostatic coulometry // *Chimica Techno Acta*. 2021. Vol. 8(1). № 20218110. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2021.8.1.10>

## ХИМИКО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ЧЕРНЫХ ГРЯЗЕЙ ОЗЕР ВОСТОЧНОГО КАЗАХСТАНА

*Акимжанова Х.Г.<sup>(1)</sup>, Сабитова А.Н.<sup>(1)</sup>, Мусабаева Б.Г.<sup>(2)</sup>*

<sup>(1)</sup> НАО «Университет им. Шакарима»

071412, Казахстан, г. Семей, ул. Глиники, д. 20а

<sup>(2)</sup> Международный университет «Астана»

010000, Казахстан, г. Астана, проспект Кабанбай батыра, д. 8

Природные грязи – это сложный продукт геохимического и биологического происхождения, возникающий в результате длительных сложных процессов. Объектами исследования были пробы, отобранные с восточного берега оз. Алаколь (46.0317416; 82.1127986) и оз. Арасан (49.2653393; 81.745069). Отбор проб проводился в осенний период (сентябрь 2022 г., июнь 2023г.). Проба грязи имеют однородную массу темно-серого цвета, маслянистого блеска, вязко-жидкой консистенции, со слабым запахом сероводорода. Образцы Алаколь и Арасан можно отнести к типу «глинисто-песчаных», в пробе Алаколя содержится до 3% крупной песчаной фракции, образец обогащен минералом альбитом, а Арасан – магнетитом, кальцитом и галитом. По полученным физико-химическим показателям оба образца относятся к высокоминерализованным грязям. Минерализация пробы Арасан в 2,4 раза выше, чем у Алаколя. По сравнению с пробой Алаколь грязь Арасан содержит гуминовый углерод несколько выше, но ниже фульвокислот. По сравнению с фульвокислотами гуминовые кислоты обладают более высокой способностью поглощать элементы, улучшать термические свойства и образовывать структурные минеральные агрегаты. По сравнению с данными состава грязей других регионов грязевые растворы озер Алаколь и Арасан характеризуется низким содержанием ионов кальция, магния, хлорида и повышенным содержанием сульфатов. Алаколь относится к щелочному, натриево-сульфатно-аммонийному типу, Арасан – к слабощелочному, сульфатно-аммонийному типу и характеризуется формулой Курлова:

$$\text{Алаколь образец} \quad M40 \frac{SO_4 56.15}{NH_4 666.78 Na 36.962 [Mg 2.5]}, \% \text{ ммоль, } pH = 9.25$$

$$\text{Арасан образец} \quad M96 \frac{SO_4 171.15}{NH_4 365.84 [Mg 3.25]}, \% \text{ ммоль, } pH = 8.87$$

В большинстве случаев количество микроэлементов в обоих образцах меньше по сравнению с кларками земной коры, кроме лития в 2,7 раз (Арасан), мышьяка в 2,4 раз (Алаколь) и 8,0 раза (Арасан), молибдена в 2,6 раз (Арасан), висмута в 126,6. раз (Алаколь) и 54,2 раз (Арасан), серебра в 4,3 раза (Алаколь) и 3,0 раза (Арасан), кадмия в 5,8 раза (Алаколь) и 4,3 раза (Арасан), сурьма в 3,2 раза (Алаколь) и 7,0 раза (Арасан) выше. Детальное изучение химического и минералогического состава черных грязей восточного побережья Алаколя и соленых озер Арасан проведено впервые и позволяет дать научную оценку их эффективного и безопасного использования в медицинских целях.

**ИЗМЕНЕНИЕ РАЗМЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК *CANDIDA ALBICANS* ПРИ ДЕЙСТВИИ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ**Аксёнова А.А.<sup>(1)</sup>, Денисова Т.П.<sup>(1)</sup>, Кокорина Л.А.<sup>(2)</sup><sup>(1)</sup> Иркутский государственный университет

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

<sup>(2)</sup> Иркутский государственный медицинский университет

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

Проведены исследования реакций грибов рода *Candida* в условиях *in vivo* с железосодержащими наночастицами, диспергированными в жидкой питательной среде в различных концентрациях (0,1 ПДК, 1,0 ПДК, 10,0 ПДК). Экспонирование микроорганизмов осуществляли в течение 144 часов. В такой же питательной среде без наночастиц выращивали грибы в контрольном варианте.

Через определенное время экспонирования микроорганизмы из жидкой питательной среды пересевали на агар Никерсона, регистрировали появление колоний и их размер. Сравнение средних размеров колоний между опытными и контрольным вариантами проводили в зависимости от стадии развития культуры: в лаг-фазе, затем в лог-фазе и в стационарной фазе.

В начале эксперимента (лаг-фаза) в контроле регистрируются колонии размером от 4000 до 9000 мкм. В варианте с 0,1 ПДК оксида железа размеры колоний чуть меньше контроля, но достоверной разницы не выявлено ( $p > 0,05$ ). В опытах с 1 и 10 ПДК оксида железа средние размеры колоний больше контроля в 1,2 раза и разница размеров статистически доказана ( $p < 0,05$ ).

В стадию активного роста (лог-фаза) в контроле колонии преимущественно меньше, чем в лаг фазе, размеры начинаются от 1000 мкм, но также единично встречаются крупные колонии размером до 12000 мкм, средний размер составил 3900 мкм. В опытных вариантах с 10 ПДК и 1 ПДК оксида железа средний размер колоний в 1,7–1,6 раза больше, чем в контроле ( $p < 0,05$ ). Достоверная разница регистрируется и при 0,1 ПДК, так размеры колеблются от 800 до 12000 мкм, средний размер составил 4800 мкм, что больше колоний из контроля в 1,23 раза.

В фазу стационарного роста средние размеры колоний в контроле и опытных вариантах имели приблизительно одинаковые значения, и составили: 4100 мкм в контроле, 4700 мкм в 0,1 ПДК, 4700 мкм в 1 ПДК и 4600 мкм в 10 ПДК. Но тем не менее, размеры колоний в контроле оказались меньше, чем в опытных вариантах. Достоверно доказаны различия контроля с опытными вариантами 0,1 ПДК и 10 ПДК ( $p < 0,05$ ).

На основе выполненных экспериментальных исследований получено, что 0,1 ПДК, 1 ПДК, 10 ПДК оксида железа приводит к появлению более крупных колоний *S. albicans*, демонстрируя стимулирующий эффект скорости размножения и роста клеток.

## ОЦЕНКА ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И СТЕПЕНИ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ Р. ОЛХА ЗА 2022 ГОД

*Бабенко И.А.<sup>(1)</sup>, Пройдакова О.А.<sup>(2)</sup>, Самсонова Д.А.<sup>(1)</sup>,  
Минеева Л.А.<sup>(1)</sup>, Кулева Т.В.<sup>(1)</sup>*

<sup>(1)</sup> Иркутский государственный университет  
664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, д. 1

<sup>(2)</sup> Институт геохимии

664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1А

Не секрет, что качество воды, которую люди используют в своей повседневной деятельности, является важнейшей составляющей, поскольку оно сказывается на здоровье населения. В ходе нашей работы осуществлено изучение изменения химического состава воды р. Олха в различные времена года по 15 наиболее важным показателям на участке пос. Рассоха – устье р. Олха в период с января по декабрь 2022 г., а также произведен расчет степени загрязненности воды [1] по шести из оцениваемых показателей: железо, марганец, перманганатная окисляемость, нитрат-ион, кремний и гидрокарбонат-ион.

Общая протяженность участка р. Олха, на котором проводилась оценка, составляет 48,5 км. Выбранный участок реки интересен тем, что первая точка находится выше самого первого населенного пункта, а значит на нее оказывает наименьшее влияние человеческая деятельность. Далее исследуемый участок реки проходит через три населенных пункта, в непосредственной близости от берега находится немалое количество садоводств, а также парк-отель и база отдыха. Таким образом, при спуске по реке от первой точки отбора к устью прослеживается увеличение антропогенной нагрузки на водоем.

В результате проведенных исследований воду р. Олха можно классифицировать (согласно классификации Алекина [2]) как кальциево-магниевую гидрокарбонатную группу преимущественно II типа, являющуюся пресной водой малой и средней минерализации. При сопоставлении полученных данных с нормативными документами выявлен ряд случаев превышения значений ПДК по следующим показателям: перманганатная окисляемость, железо, марганец и нитрат-ион. Наибольшее превышение значения ПДК отмечается для перманганатной окисляемости в теплый период года, что является логичным, поскольку наблюдается рост водорослей и повышение активной деятельности различных организмов, обитающих в водоеме. Согласно оценке индекса загрязнения воды [1] р. Олха в целом может быть охарактеризована как «чистая», за исключением нескольких случаев, в которых отмечается повышенное содержание металлов, объясняемое активной деятельностью человека.

1. Гагарина О. В. Обзор методов комплексной оценки качества поверхностных вод // Вестник Удмуртского университета. 2005. № 11. С. 45–58.

2. Алекин О. А. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеорологическое издательство, 1953. 296 с.



## СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ГЕТИТА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ Co (II) и Ni (II)

Войцеховская Е.А., Семенова К.В., Чернова С.П.

Удмуртский государственный университет

426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д. 1

Актуальной проблемой в настоящее время является очистка природных и сточных вод от различных загрязнителей, в том числе от ионов тяжелых металлов (ТМ). Одним из вариантов очистки водных растворов является использование сорбционных технологий. При этом часто применяются минеральные сорбенты, к которым относится гетит ( $\text{FeOOH}$ ) – оксигидроксид железа (III).

Цель данной работы заключается в изучении адсорбционных свойств гетита по отношению к ионам ТМ, таких как Co (II) и Ni (II).

Использованный в работе сорбент получали путем смешивания растворов  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  и щелочи, с последующим выдерживанием суспензии при температуре  $70^\circ\text{C}$  в течение 60 часов. Далее полученный гетит отфильтровывали и высушивали на воздухе. Содержание ионов Co (II) и Ni (II) в равновесных растворах после сорбции, определяли спектрофотометрическим методом, основанном на реакциях взаимодействия ионов Co (II) с нитрозо-R-солью, и ионов Ni (II) с диметилглиоксимом. Определено, что время установления равновесия в системе гетит–Co (II) составляет 25 минут, а в системе гетит–Ni (II) – 15 минут (рис. 1). Кроме того, исследовано влияние pH на сорбцию гетитом ионов Co (II) и Ni (II). Установлено, что максимальное значение степени сорбции (25 %) ионов Co (II) достигается при pH = 6, а ионов Ni (II) (23 %) при pH = 7 (рис. 2).

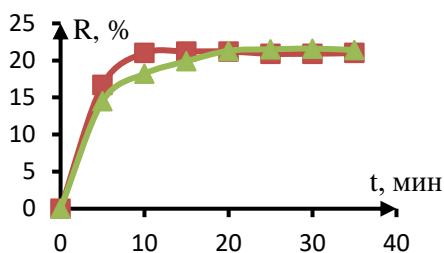


Рис. 1. Кинетическая зависимость степени сорбции ионов Co (II) и Ni (II) гетитом от времени,  $C(\text{Co}^{2+}) = C(\text{Ni}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C(\text{FeOOH}) = 1$  г/дм<sup>3</sup>, pH  $\approx$  6–7

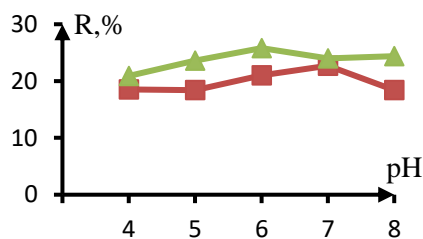


Рис. 2. Зависимость степени сорбции ионов Co (II) и Ni (II) гетитом от величины pH,  $C(\text{Co}^{2+}) = C(\text{Ni}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C(\text{FeOOH}) = 1$  г/дм<sup>3</sup>

В дальнейшем планируется изучение влияния концентрации ионов Co (II) и Ni (II) на сорбционные характеристики гетита, а также его модифицирование с последующим исследованием адсорбционных свойств.

**СИНТЕЗ ЛИПОСОМ И ИММОБИЛИЗАЦИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ  
ЗОЛОТОГО ЭЛЕКТРОДА ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЕНСОРА***Гаспарян А.А., Фарафонова О.В., Ермолаева Т.Н.*

Липецкий государственный технический университет

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

Липосомы – это сферические везикулы, состоящие из одного или нескольких липидных слоев. Формирование распознающего покрытия пьезоэлектрического сенсора на основе липосом позволяет увеличить удельную поверхность и шероховатость слоя, а высокая биосовместимость, простота и дешевизна получения везикул делает слой экономически выгодным. В зависимости от способа синтеза можно получить частицы размерами от 50 до 500 нм. При работе с пьезоэлектрическим сенсором важно контролировать массу распознающего покрытия. Чтобы избежать срыва сигнала, применяют липосомы небольших размеров.

В работе изучены условия синтеза липосом из соевого лецитина методом гидратации тонкой липидной плёнки (способ А) и тепловым методом (способ Б). В состав лецитинов растительного происхождения или фосфолипидов входят сложные эфиры аминспирта холина и диглицеридфосфорные кислоты. Нормальная липосома включает гидрофобное ядро и полярный гидрофильный слой, в котором группы диглицеридфосфорных кислот соприкасаются с водой. Способ А основан на выпаривании 1 % спиртового раствора соевого лецитина до тонкой плёнки и последующего растворения ее в фосфатном буферном растворе (рН = 6.74), содержащем ПАВ (Triton X-100). В способе Б 1 % водный раствор лецитина после полной гидратации в течение 2 ч смешивали с 3 % раствором глицерина при нагревании при 70 °С в течение 1 ч. В обоих случаях системы обрабатывали ультразвуком с частотой 40 кГц в течение 45 мин. Размеры полученных везикул контролировали турбидиметрическим методом и методом атомно-силовой микроскопии. Диаметры синтезированных липосом составляли 94–96 нм (А) и 100–102 нм (Б). Методом ИК-спектроскопии установлено наличие в везикулах углеводородных связей, карбонильных и фосфатных групп. С применением метода пьезокварцевого микровзвешивания выявлено, что покрытия на основе липосом, синтезированных способом А, имеют большую массу (1,1 мкг), что связано с более плотным расположением везикул на поверхности сенсора.

При формировании распознающего слоя методом самосборки предварительно модифицировали поверхность электрода пьезоэлектрического сенсора 5 % растворами цистеамин и N-этил-N'-(3-диметиламинопропил)карбодиимид гидрохлорида. Далее наносили 1 мкл заранее приготовленной дисперсии липосом с 0,017 М N-гидроксисукцинимидом. На липосомальный слой наносили 3 мкл 2,5 %-го глутарового ангидрида, добавляли 5 мкл 0,05 %-го раствора конъюгата тетрациклина с бычьим сывороточным альбумином. Подготовленный сенсор применяли в конкурентном формате анализа.

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ИММОБИЛИЗАЦИИ АРСЕНАЗО III И СУЛЬФОФЕНИЛЗАМЕЩЕННОГО БЕНАЗОЛИЛФОРМАЗАНА НА СИЛИКАГЕЛЕ С ЦЕЛЮ ПОЛУЧЕНИЯ ТВЕРДОФАЗНЫХ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ**

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

В настоящее время на основе силикагелей получен большой ассортимент твердофазных реагентов, взаимодействие которых с ионами металлов сопровождается визуальным эффектом, позволяющим определять элементы в широком диапазоне концентраций.

В работе для получения твердофазных реагентов использован силикагель Диасорб-250-Амин (количество группировок 0,04 ммоль/г). Наличие на поверхности силикагеля Диасорб-250-Амин положительно заряженных аминогрупп и диссоциированной сульфосодержащей группировок у арсеназо III и 1-(4-сульфофенил)-3-метил-5-(бензотиазол-2-ил)-формаза позволяет закрепить реагенты за счет электростатического взаимодействия. При контакте с арсеназо III силикагель окрашивается в фиолетовый цвет, а при закреплении бензазолилформаза – в малиновый.

При изучении кинетики адсорбции реагентов на силикагеле Диасорб-250-Амин отмечено, что адсорбционное равновесие в случае иммобилизации арсеназо III наступает в 2 раза быстрее. Однако количество иммобилизованных группировок арсеназо III составляет ~11,2 Ммоль/г, в то время как при сорбции 1-(4-сульфофенил)-3-метил-5-(бензотиазол-2-ил)-формаза ~ 51 Ммоль/г.

Для выяснения механизма иммобилизации арсеназо III на силикагель получена изотерма адсорбции. Экспериментальные данные описаны с использованием адсорбционных изотерм Ленгмюра, Фрейдлиха, Темкина, результаты обработки представлены в таблице.

**Результаты обработки изотерм адсорбции арсеназо III на силикагеле ДИАСОРБ-250-амин в рамках мономолекулярных моделей сорбции**

Изотерма	Уравнение адсорбции	Коэффициент корреляции, $R^2$
Модель Ленгмюра	$y = 0,1045x + 71,685$	0,86
Модель Фрейдлиха	$y = 0,3598x - 1,166$	0,92
Модель Темкина	$y = 0,0035x + 0,0291$	0,89

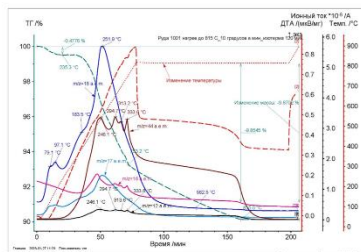
Показано, что процесс закрепления арсеназо III на неорганической матрице лучше всего описывается уравнением Фрейндлиха ( $R^2 = 0,92$ ). При взаимодействии синтезированных твердофазных реагентов с ионами тяжелых металлов наблюдается образование комплексных соединений, сопровождающееся хромогенной реакцией, что позволит использовать полученные материалы для визуального определения компонентов в водных объектах.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ МАССЫ ПРОБЫ ПРИ НАГРЕВАНИИ ТВЕРДОГО МИНЕРАЛЬНОГО ТОПЛИВА***Гольнец О.С.<sup>(1,2)</sup>, Макарова С.Г.<sup>(1)</sup>, Медведевских М.Ю.<sup>(2)</sup>*<sup>(1)</sup> Уральский НИИ метрологии

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

<sup>(2)</sup> Национальный исследовательский технологический университет МИСиС  
119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4

Одним из ключевых показателей в горнодобывающей промышленности, который является индикатором потерь топлива в процессе добычи, обогащения и последующего сжигания угля, служит содержание органического углерода. Существующие методики определения органического углерода, основанные на потере при прокаливании, не учитывают влияние нетермостойких компонентов минеральной части углей. В 2023 году специалистами УНИИМ – ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» совместно со специалистами НИУЛ «Физико-химии углей» НИТУ МИСиС разработана «Методика измерений массовой доли органического углерода в пробах отходов добычи, переработки, обогащения и сжигания твердого минерального топлива гравиметрическим методом». Область применения методики – проведение технологического, геологического контроля и (или) оценки потерь органического углерода в процессах добычи, переработки, обогащения и сжигания, в частности определение химических и механических недожогов при сжигании твердого минерального топлива, а также экологического контроля – при установлении компонентного состава отходов твердого топлива, в том числе определяющих класс их опасности.

**Нагрев горной породы до 815 °С в течение 120 минут**

В качестве средства контроля точности методики измерений ведется разработка стандартных образцов с известным содержанием органического углерода (далее  $\text{CO}_2$ ). На термограмме, полученной на термогравиметрическом анализаторе с масс-спектрометрическим детектированием STA 449F5 Jupiter фирмы «NETZSCH-Geratebau GmbH» (см. рисунок) приведена зависимость изменения массы при нагревании. В интервале температур от 180 °С и до 562 °С показано изменение массы, обусловленное влиянием одновременного выделения воды и углерода (в форме  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ ).

*Работа выполнена в рамках Программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».*

**ЭКСТРАКЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ***Гусейнов Э.Р., Шарифова С.К., Абдуллаева Ф.А., Бехбудова С.К.*

Институт катализа и неорганической химии

AZ-1143, Азербайджан, г. Баку, проспект Г. Джавида, д.113

Экстракционное извлечение металлов из щелочных растворов, где они преимущественно находятся в виде гидроксо-анионов, является малоизученным вопросом современной экстракционной химии [1].

Представленная работа посвящена результатам экстракции редко-земельных элементов (РЗЭ) из щелочных растворов в интервале концентраций NaOH 1.0–8.5 н экстракционным реагентом – N-алкил(C<sub>8</sub>–C<sub>9</sub>)производными аминспиртов. Определены оптимальные условия селективного извлечения РЗЭ в зависимости от различных концентраций металлов и экстрагента, времени контактирования фаз, а также влияния природы органического разбавителя. Установлено, что гидроксо-анионы РЗЭ эффективно экстрагируются в виде внутрикомплексных соединений, в составе которых содержатся не менее трех молекул хелатообразующего реагента на атом металла. Выявлено, что экстрагируемость РЗЭ увеличивается с возрастанием их порядкового номера и составляет следующий ряд: Sm < Eu < Gd < Tb < Dy < Ho < Er < Tm < Yb < Lu.

Изучен механизм взаимодействия исходных компонентов в двухфазных экстракционных системах и рассчитаны константы экстракции. Определен состав экстрагируемых соединений и установлено, что коэффициенты распределения Sm, Eu, Tb, Dy, Ho с возрастанием концентрации NaOH уменьшаются, а для Gd, Er, Tm, Yb и Lu остаются при этом постоянными. Выявлено, что органические разбавители с различной полярностью, влияющие на экстрагирующую способность реагента составляют ряд: спирты < бензол < хлороформ < CCl<sub>4</sub> < гексан, керосин.

Реэкстракция РЗЭ из органической фазы легко осуществляется разбавленными растворами минеральных кислот (более 99 %).

Таким образом, различие в экстрагируемости РЗЭ при извлечении их N-алкил(C<sub>8</sub>–C<sub>9</sub>)производными аминспиртов из щелочных растворов можно использовать для селективного концентрирования их, а также с целью качественного и эффективного разделения этих металлов, что является актуальной задачей химии экстракционных процессов и химии окружающей среды.

1. Степанов С. И., Чекмарев А. М. Разделение редкоземельных элементов. –М: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2016. 136 с.

**ПОИСК ОПТИМАЛЬНОЙ МЕТОДИКИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
КАРОТИНОИДОВ В *DUNALIELLA SALINA* КРЫМСКОЙ ЭКОСИСТЕМЫ***Дегтяр И.В., Веляев Ю.О., Лантушенко А.О., Осокин А.Р.*

Севастопольский государственный университет

299053, г. Севастополь, ул. Университетская, 33

Изучение состояния организмов, населяющих окружающую экосистему, является важной задачей, поскольку позволяет оценить степень влияния абиотических и биотических факторов на биохимические процессы, проходящие в них. Обитатели гиперсоленых озер способны к адаптации в широком диапазоне природных факторов, что делает их ценным компонентом экосистемы в условиях изменяющегося климата. Они способны вырабатывать важные и востребованные в пищевой и фармацевтической промышленности биологически активные вещества. Дуналиелла солонowodная (*Dunaliella salina*) – вид одноклеточных галофильных зеленых микроводорослей, обитающих во многих гиперсоленых озерах, в том числе и на территории Крымского полуострова. Важными метаболитами этих гидробионтов, являются каротиноиды, обладающие различной биологической активностью [1]. Знание каротиноидного состава важно для понимания биотехнологической ценности конкретного штамма. Для определения данных соединений было необходимо выбрать наиболее эффективную методику их выделения из конкретной биологической матрицы и параметры режима их последующего определения. Исследования по определению каротиноидов из микроводоросли *Dunaliella salina* (полевой изолят из озера Сасык-Сиваш, Крым, Россия) проводились в ацетоновом экстракте с помощью жидкостного хроматомасс-спектрометра Shimadzu LCMS-8060 с фотодиодным и спектрофлуорометрическим детекторами. Сравнивалось несколько методик [2-4] разделения и последующего определения каротиноидов в полученном экстракте. Методом [4] было достигнуто эффективное разделение  $\alpha$ - и  $\gamma$ -каротина. В дальнейшем его можно будет использовать для определения влияния воздействия внешних факторов на синтез каротиноидов данного типа для различных штаммов *Dunaliella salina* из гиперсоленых озер Крыма.

1. Xu Y. et al. Potential of new isolates of *Dunaliella salina* for natural  $\beta$ -carotene production // *Biology*. 2018. Т. 7. №. 1. С. 14.

2. Zelenkova E. N. et al. HPLC analysis of carotenoids in particular carrot (*Daucus Carota* L.) cultivars // *Vestnik MАН*. 2015. Vol. 4, Nr 57, P. 9–15.

3. Tamm M. et al. Pigment-based chemotaxonomy - A quick alternative to determine algal assemblages in large shallow eutrophic lake // *Plos One*. 2015 Vol. 10, Nr 3, e0122526.

4. Hua C.C. et al. Determination of carotenoids in *Dunaliella salina* cultivated in Taiwan and antioxidant capacity of the algal carotenoid extract // *Food Chemistry*. 2008. 109. P. 439–446.

*Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования РФ, проект № FEFM-2023-0005 (№ гос. регистрации 123021300156-4).*

**СОРБЦИЯ ИОНОВ Pb (II) И Zn (II) НА ГЕТИТЕ***Дунаев А.Л., Палагута О.Д., Дидик М.В.*Удмуртский государственный университет  
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д. 1

Свинец и цинк, как и многие другие тяжёлые металлы, образуют соединения, способные накапливаться в живых организмах. При превышении ПДК в организме человека (Pb – 0,42 мг/сут., Zn – 150 мг/сут.) ионы этих металлов способны вызывать отравление, развитие патологических изменений в кровеносной и нервной системах, гормональные нарушения. Цинк и свинец попадают в организм через питьевую воду, атмосферный воздух, продукты питания, поэтому необходимы контроль их содержания и развитие технологий по устранению этих экотоксикантов в природных средах.

Одним из наиболее известных и целесообразных методов очистки является сорбция на минеральных сорбентах из водных растворов. В данной работе изучена сорбция ионов  $Pb^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  на оксигидроксида железа (III) –  $FeO(OH)$ .

Гетит синтезировали путём смешивания растворов нитрата железа (III) и гидроксида калия с последующим старением коллоидного раствора при 70 °С в течение 60 часов. После промывания и высушивания осадка получили порошок желто-коричневого цвета. Сорбционный эксперимент проводили в статических условиях при одинаковой ионной силе (0,1 М  $KNO_3$ ) и концентрации гетита 1 г/дм<sup>3</sup>. Содержание свинца и цинка осуществляли спектрофотометрическим методом с применением металлоиндикатора – сульфарсазена.

Кинетические эксперименты показали, что ионы  $Pb^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  из 1 мМ растворов очень быстро сорбируются гетитом – в течение 5–10 мин устанавливается равновесие между жидкой и твердой фазой, при этом достигается степень поглощения 60–70 % для  $Pb^{2+}$  и лишь 20 – 30% для  $Zn^{2+}$ .

Показано, что с ростом pH сорбция обоих изученных ионов усиливается, достигая предельного значения при pH 5,5 для  $Pb^{2+}$  и pH 8,5 для  $Zn^{2+}$  (верхнее значение pH ограничено склонностью металлов к образованию осадков гидроксидов).

В изученном интервале концентраций ионов (0,2÷5 ммоль/дм<sup>3</sup>) при постоянных pH, температуре и времени сорбции изотермы адсорбции  $Pb^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  имеют линейный вид, то есть описываются изотермой Генри, что указывает на монослойное заполнение поверхности гетита. Константы Генри составляют  $K_{Pb} = 1,18$  дм<sup>3</sup>/г, для цинка  $K_{Zn} = 0,27$  дм<sup>3</sup>/г.

Улучшить емкостные характеристики минеральных сорбентов позволяет их модифицирование, заключающееся в ковалентной иммобилизации веществ, способных прочно удерживать ионы металлов на поверхности. Такими модификаторами могут быть комплексоны, полимеры. Поэтому ближайшая перспектива связана с получением органоминерального сорбента с гетитом в роли матрицы.

**СОРБЦИЯ СЕРЕБРА (I) СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННЫМИ  
АМИНОМЕТИЛПОЛИСТИРОЛАМИ  
С РАЗЛИЧНЫМИ СТЕПЕНЯМИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ**  
*Ишнызева А.Е.<sup>(1)</sup>, Долгих И.Ю.<sup>(1)</sup>, Петрова Ю.С.<sup>(1)</sup>, Пестов А.В.<sup>(1,2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

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

Благодаря уникальным свойствам серебро используется во многих отраслях промышленности, однако активное применение серебра приводит к попаданию его в окружающую среду. Определение данного металла в природных объектах затрудняет не только его низкое содержание, но и мешающее воздействие посторонних ионов. Решением проблемы является применение методов разделения и концентрирования.

Цель работы – изучение сорбционных свойств сульфоэтилированного аминометилполистирола со степенями модифицирования 0,35 (СЭАМПС 0,35), 0,5 (СЭАМПС 0,5) и 0,6 (СЭАМПС 0,6) по отношению к ионам серебра (I).

Извлечение ионов серебра (I) в присутствии меди (II), никеля (II), кобальта (II), цинка (II), магния (II), кальция (II) и кадмия (II) СЭАМПС изучалось из аммиачно-ацетатного (рН 4,5–8,0) буферного раствора методом ограниченного объема: масса сорбента составляла 0,0200 г, объем раствора – 50,0 см<sup>3</sup>, концентрация ионов металлов –  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>. Установлено, что из аммиачно-ацетатного буферного раствора сорбенты селективно извлекают ионы серебра (I) во всем диапазоне рН, сорбция сопутствующих ионов металлов незначительна. Степень извлечения серебра (I) СЭАМПС 0,35 с ростом рН от 4,5 до 6,5 возрастает от 57 до 87 %, далее в незначительной степени снижается. СЭАМПС 0,5 и СЭАМПС 0,6 характеризуются схожими закономерностями влияния рН на сорбцию серебра (I): степень извлечения при рН 4,5–5,5 и 7,0–8,0 не превышает 67 %, а при рН 6,0 – составляет более 90 %. Коэффициент селективности сорбента по отношению к серебру (I) в присутствии меди (II) значительно возрастает при увеличении степени модифицирования СЭАМПС. Максимальный коэффициент селективности  $K_{Ag/Cu}$  равен 67, 592 и более  $10^3$  для СЭАМПС 0,35, СЭАМПС 0,5 и СЭАМПС 0,6 соответственно при рН = 6,0.

Десорбция ионов серебра (I) с поверхности СЭАМПС проводилась в статических условиях с применением различных регенератов: 0,1 моль/дм<sup>3</sup> NH<sub>3</sub>, 0,1 моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>, 0,5 % раствора тиомочевины в 1 моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>, 1 % раствора тиомочевины в 1 моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> и 0,1 моль/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Использование азотно-кислого 1 %-ого раствора тиомочевины обеспечивает наибольшую степень десорбции ионов серебра (I) с поверхности СЭАМПС по сравнению с другими регенерантами, которая равна 74,4, 25,8, 34,8 % для СЭАМПС 0,35, СЭАМПС 0,5 и СЭАМПС 0,6 соответственно.



## ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ 1-ИЗОПРОПИЛТИОКАРБОНИЛ-2-БЕНЗОИЛГИДРАЗИНА

Кононов Е.А., Чеканова Л.Г., Гусев В.Ю.

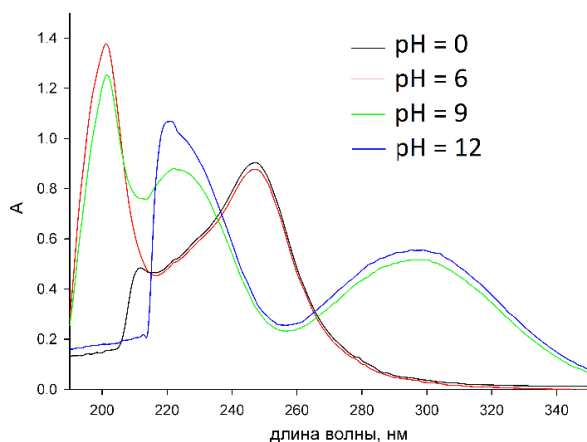
Институт технической химии УрО РАН (филиал ПФИЦ УрО РАН)  
614068, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3

Тиокарбазаты, содержащие в своем составе тиогидразидную группу, способную к комплексообразованию с ионами цветных металлов, могут быть рассмотрены как реагенты для их концентрирования, например, в процессах флотации.

Цель данной работы – изучение физико-химических свойств соединения класса тиокарбазатов – 1-изопропилтиокарбонил-2-бензоилгидразина ( $i\text{-PrOC(S)NHNHC(O)Ph}$ ), а также закономерностей его комплексообразования с ионами меди (II).

Растворимость реагента, определенная при 23 °С в воде – гравиметрическим, этаноле – рефрактометрическим, в 0.16 моль/л растворе NaOH – фотометрическим методами, составила соответственно, г/л: 0.24; 93.92; 30.29.

Спектрофотометрическим методом установлено, что в растворах реагента возможны протолитические равновесия (см. рисунок)  $\text{H}_3\text{L}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{L} \leftrightarrow \text{HL} \leftrightarrow \text{L}^{2-}$ , характеризующиеся соответствующими константами:  $pK_{a_1} = 1.63 \pm 0.14$ ,  $pK_{a_2} = 7.54 \pm 0.03$ ,  $pK_{a_3} = 10.62 \pm 0.23$ .



Электронные спектры поглощения раствора реагента при разных pH;  
 $C = 5.0 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 4 : 1$ ,  $l = 1$  см

Показано, что комплексы реагента с ионами меди (II) существуют в широком диапазоне значений pH = 4 ÷ 11. Методами насыщения и изомолярных серий определен состав комплекса фиолетового цвета (1:1), образующегося в спиртово-водной смеси.

## СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ФОСФАТА ОЛОВА (IV), МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

*Краснова Ю.А., Подобед А.С.*

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

За последние годы в России увеличился интерес в изучении ионообменных процессов. Химия ионообменных материалов предполагает поиск и синтез новых неорганических сорбентов для разделения близких по химическим свойствам элементов, их концентрирования, выделения из сложных смесей индивидуальных компонентов.

Целью данной работы является синтез модифицированного фосфата олова (IV) и определение его сорбционной способности. Для достижения поставленной цели синтезированы образцы модифицированного фосфата олова (IV). Синтез осуществлялся методом прямого осаждения. В качестве модификатора использовали оксиэтилидендифосфоновую кислоту (ОЭДФК), которая вливалась в момент синтеза. Образцы исследованы комплексом физико-химических методов: ИК-спектроскопии, рентгеноструктурным методом. Рентгеноспектральный анализ показал, что образцы имеют рентгеноаморфную структуру и являются кислотными фосфатами состава  $\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Результаты ИК-спектроскопии показали, что широкая интенсивная полоса с максимумом  $2900 \text{ см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям ОН-групп аниона. Деформационным колебаниям групп Р-ОН соответствует полоса, проявляющаяся в виде пика при  $1240 \text{ см}^{-1}$ . Деформационные колебания гидроксильных групп кристаллогидратной воды наблюдаются в области  $1630 \text{ см}^{-1}$ . Результаты ионообменной способности на ионы щелочных металлов представлены в таблице на основании проведенных экспериментов.

**Результаты сорбции на щелочные металлы**

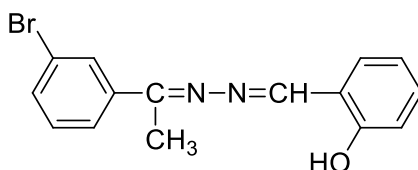
Сор- бент	$\text{Na}^+$		$\text{K}^+$		$\text{Li}^+$		$\text{Rb}^+$		$\text{Cs}^+$	
	<i>E</i> , %	<i>K<sub>d</sub></i> , мл/г	<i>E</i> , %	<i>K<sub>d</sub></i> , мл/г	<i>E</i> , %	<i>K<sub>d</sub></i> , мл/г	<i>E</i> , %	<i>K<sub>d</sub></i> , мл/г	<i>E</i> , %	<i>K<sub>d</sub></i> , мл/г
С1	5	5	89	852	5	5	99	45355	99	95138
С2	4	4	91	1011	4	5	97	4183	99	105163
С3	2	2	97	3471	3	4	99	666567	99	142757
С4	0,3	0,3	98	5782	1	2	99	1999900	99	285614

С1 – без модификатора; С2 – 0,001 моль модификатора; С3 – 0,005 моль модификатора; С4 – 0,01 моль модификатора.

Сорбционная способность полученных образцов свидетельствует об их перспективности как неорганических ионообменников для концентрирования лития и натрия из водяных рассолов.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ (II)  
С РЕАГЕНТОМ НА ОСНОВЕ САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА***Мамедова Ч.А., Гаджиева С.Р.*Бакинский государственный университет  
AZ-1148, Азербайджан, г. Баку, ул. З. Халилова, д. 23

На основе салицилового альдегида был синтезирован новый органический реагент (см. рисунок).



Структурная формула реагента

Состав и строение синтезированного реагента установлена методами элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии. Спектроскопическим методом было изучено комплексообразование меди (II) с синтезированным реагентом 2-(((1-(3-бромфенил) этилиден)гидрозоно)метил)фенолом. Установлены оптимальные условия комплексообразования бинарного комплекса. Исследование показало, что оптимальное условия комплексообразование в pH = 5 ( $\lambda = 490$  нм). Было изучено влияние температуры и времени. Комплекс образуется сразу после смешивания компонентов. Состав комплекса установлен методами изолярических серий и Старика-Барбанеля. Состав комплекса соответствует Cu: R = 1:2. Был определен интервал подчинения закону Бера: 0,25–5,1 мкг/мл. Рассчитан коэффициент молярного поглощения:  $\epsilon = 22000$ . Изучены влияния посторонних ионов и маскирующих веществ на комплексообразование. Установлено, что большое количества посторонних ионов и маскирующих веществ не мешают на определение меди. Разработанная методика применена для определения микроколичеств меди (II) в сложных объектах.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ Cd (II) ПУТЕМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНТЕТИЧЕСКОГО СОРБЕНТА

*Марданова В.И., Халилова Л.А., Мамедов М.Ф.,  
Гаджиева С.Р., Чырагов Ф.М.*

Бакинский государственный университет  
AZ-1148, Азербайджан, г. Баку, ул. З. Халилова, д. 23

Различные элементы либо невозможно, либо затруднительно непосредственно определить в сложных объектах. Одним из важных этапов химического анализа является первичное концентрирование элемента с использованием хелатообразующих полимерных сорбентов [1,2].

В представленной работе был изучен новый метод концентрирования ионов кадмия (II) с использованием сорбента, синтезированного на основе малеинового ангидрида и стирола. Для фотометрического определения сорбции Cd (II) был использован сорбент-хелатообразующий агент на основе синтетического сорбента, синтезированного по известной методике с участием этилендиамина и формальдегида. В качестве реагента для фотометрического определения кадмия использовался ксилеол-оранжевый.

Изучено влияние кислотности среды на сорбцию Cd (II). Для определения оптимального pH сорбции берется 11 стеклянных пробирок с одинаковым количеством (50 мкл) сорбента. В каждую пробирку добавляется одинаковое количество ионов металла, а общий объем раствора остается неизменным. Через сутки концентрация металлического иона определяется по градуировочной кривой методом фотометрического анализа. Определено, что оптимальное значение pH сорбции равно 6.

Сорбционная емкость сорбента при оптимальных условиях характеризует максимальное количество металлического иона, которое может быть сорбировано заданной массой сорбента. Согласно экспериментальным данным, сорбционная емкость составляет 115 мкмоль/г.

Изучена зависимость сорбции от времени. Установлено, что через 2 часа достигается равновесное значение сорбционной концентрации. Экспериментально установлено, что сорбция происходит при ионной силе 0,4 моль/л.

Изучена десорбция удержанных металлических ионов с полимерных сорбентов. Было исследовано влияние растворов HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> и HCl на процесс десорбции. Среди этих кислот наибольшее значение имеет 2N HCl.

1. Басаргин Н. Н. Корреляции и прогнозирование аналитических свойств органических реагентов и хелатных сорбентов. М. : Наука, 1986. 200 с.

2. Мясоедова Г. В., Саввин С. Б. Хелатообразующие сорбенты. М. : Наука, 1984. 173 с.

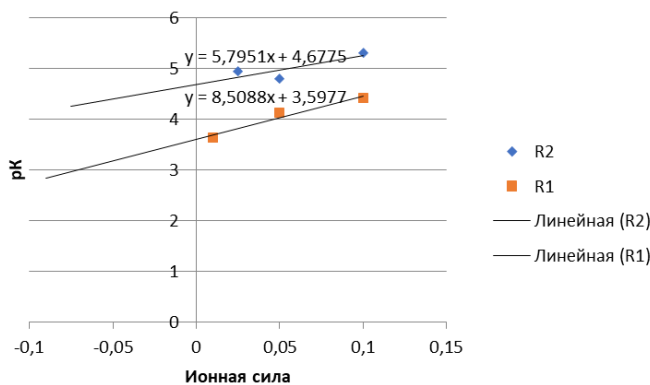
## ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ НИТРОПРОИЗВОДНЫХ ТОЛУОЛАМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Мишина О.А., Чаплыгина А.В., Кометиани И.Б.

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

Фенилантраниловая кислота и её производные обладают противовоспалительным, антибактериальным и другим фармакологическим действием. Направленный синтез таких соединений с определенным видом биологической активности становится возможным при изучении количественных соотношений связи структура-активность, одним из этапов которого является определение их констант ионизации. Исследовали протолитические свойства производных фенилантраниловой кислоты: 4-нитро-2-пара-( $R_1$ ) и 5-нитро-2-пара-( $R_2$ )толуоламинобензойные кислоты. Реагенты представляют собой вещества рыжего и серо-желтого цвета, не растворимы в воде, растворимы в некоторых органических растворителях. Растворы реагентов в этиловом спирте в кислой и щелочной средах имеют выраженные максимумы поглощения в ближнем ультрафиолете и в видимой части спектра ( $R_1 - \lambda = 425$  нм;  $R_2 - \lambda = 368$  нм), поэтому изучение их кислотно-основных свойств можно вести спектрофотометрическим методом.

Для определения константы ионизации готовили серию спиртовых растворов исследуемых веществ концентрацией  $C(R_1) = 1 \cdot 10^{-5}$  и  $C(R_2) = 2,5 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> и ионной силой 0,1; 0,05; 0,025 моль/дм<sup>3</sup> в интервале рН 2–11. Ионную силу создавали раствором хлорида натрия, полученного при сливании соляной кислоты (0,1 н) и гидроксида натрия (0,1 н). Далее снимали их спектры поглощения при длинах волн максимумов поглощения с толщиной светопоглощающего слоя 1 см. Экстраполяцией полученных значений на нулевую ионную силу растворов (см. рисунок) рассчитали значение констант ионизации, которое относится к депротонизации карбоксильной группы:  $R_1$  ( $pK = 3,60 \pm 0,65$ );  $R_2$  ( $pK = 4,68 \pm 0,28$ ).



Экстраполяция рК  $R_1$  и  $R_2$  на нулевую ионную силу

**СОДЕРЖАНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
В *MELILOTUS OFFICINALIS****Мулюкин М.А.<sup>(1)</sup>, Бараненко Д.А.<sup>(2)</sup>*<sup>(1)</sup> Сургутский государственный университет,  
628400, г. Сургут, пр. Ленина, д. 1<sup>(2)</sup> Университет ИТМО,  
197101, г. Санкт-Петербург, Кронверкский пр., д. 49

Фенольные соединения являются важными и наиболее активными действующими веществами растительного происхождения. Именно поэтому они могут быть использованы в качестве составляющих фармацевтических препаратов. Они обладают противовоспалительными, антиоксидантными, антимикробными и многими другими свойствами.

В качестве объекта исследования использовали семена донника лекарственного. Растительный материал собран на территории Ханты-Мансийского автономного округа-Югры (2023 г.). Собранное сырье было высушено на воздухе без доступа прямых солнечных лучей. Измельчение семян проводили в лабораторной мельнице (ЛЗМ-1М, Россия) и просеивали через сито с диаметром отверстий 1,0 мм. Для проведения экстракции использовали водно-спиртовые растворы различной концентрации (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 %). Для получения экстрактов использовали соотношение сырье : экстрагент как 1:100. Растительные экстракты получали настаиванием в течение недели при комнатной температуре в темном месте.

Количественную оценку действующих веществ проводили по суммарному содержанию фенольных соединений в пересчете на галловую кислоту спектрофотометрическим методом с применением реактива Folin-Ciocalteu и карбоната натрия. Для этого приготовили рабочие растворы галловой кислоты с концентрациями 0,01; 0,02; 0,03; 0,05; 0,08 и 0,1 мг/мл. Построили градуировочный график и получили уравнение прямой:  $y = 11,469x + 0,0182$  ( $R^2 = 0,9997$ ). Для измерения оптической плотности образцов к исходному экстракту в количестве 0,5 мл прибавляли 2,0 мл реактива Folin-Ciocalteu и 2,5 мл насыщенного раствора карбоната натрия, после чего убирали в темное место на 90 мин. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре Shimadzu UV-1900i при длине волны 765 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм. В качестве раствора сравнения использовали исходные реактивы с соответствующим водно-спиртовым раствором вместо экстракта.

В ходе эксперимента установлено, что при использовании в качестве экстрагента 10 %-ного этилового спирта наблюдается наибольший выход фенольных соединений и составляет 0,85 мг/мл. Это связано, по-видимому, с содержанием более полярных соединений в растительном сырье.

### СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ЖЕЛЕЗА (III) И ФОСФАТ-ИОНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ

*Плёткина Н.А., Егорова В.В., Петрова Ю.Ю.*

Сургутский государственный университет

628412, г. Сургут, пр. Ленина, д. 1

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) привлекают к себе внимание исследователей благодаря своим уникальным свойствам, а именно: умеренной химической стабильности, большой удельной поверхности, возможности получения функциональных материалов и их экологичности. СДГ активно используют в качестве эффективных сорбентов анионов, как неорганических, так и органических, и тяжелых металлов. Например, Mg,Al- и Mg<sub>3</sub>Fe-СДГ, в т.ч. кальцинированные, показали высокую сорбционную емкость к фосфат-ионам [1, 2]. Однако среди многочисленных работ практически отсутствуют исследования, посвященные сорбционному концентрированию железа (III) с использованием СДГ.

В анализе природных вод Ханты-Мансийского автономного округа-Югры методом ионной хроматографии актуальной задачей является одновременное определение катионов железа (III) и фосфат-анионов. Проблема заключается в образовании устойчивых комплексов и нерастворимых соединений, которые мешают определению ионов и приводят к некорректной работе оборудования. В данной работе были предложены Mg,Al- и Mg,Fe(III)-СДГ для сорбционного разделения и концентрирования катионов железа (III) в присутствии фосфат-анионов. Для этого были изучены сорбционные свойства Mg,Al- и Mg,Fe(III)-СДГ в статических условиях в монокомпонентных растворах 10 мг/л Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и 10 мг/л KН<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Mg,Al- и Mg,Fe(III)-СДГ в карбонатной форме: Mg-Al-CO<sub>3</sub> (2:1), Mg-Al-CO<sub>3</sub> (4:1), Mg-Fe-CO<sub>3</sub> (2:1), были получены методом соосаждения.

Показано, что кинетика сорбции железа (III) синтезированными образцами Mg,Al- и Mg,Fe(III)-СДГ подчиняются модели псевдо-второго порядка, по-видимому, лимитирующей стадией процесса является химическая реакция между катионами сорбата Fe<sup>3+</sup> и гидроксильными группами в слоях СДГ. Кроме того, для образца Mg-Fe-CO<sub>3</sub> (2:1) кинетика сорбции железа (III) также подчиняется модели Морриса-Вебера, которая характеризует внутривещную диффузию. Степень извлечения железа (III) Mg-Fe-CO<sub>3</sub> в течение 24 ч при этом было максимальной (~100%), а фосфат-ионов – минимальной (28.4%). Для дальнейших исследований представляет интерес интеркалирование в межслоевое пространство Mg,Fe(III)-СДГ комплексобразующего реагента, например цитрат-иона.

1. Горбачева Т. Т., Майоров Д. В., Фокина Н. В. Перспективные материалы. 2021. № 5. С. 47–57.

2. Pshinko G. N., Puzyrnaya L. N., Shunkov V. S. et al. Methods and Objects of Chemical Analysis. 2017. Vol. 12, No. 2. P. 85–90.

**ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРНЫЕ СИСТЕМЫ  
ДЛЯ ОЦЕНКИ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ***Тарасов А.В.*Уральский государственный экономический университет  
620144, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта/Народной Воли, д. 62/45

Мониторинг антиоксидантной активности (АОА) находит применение в области здравоохранения, пищевых, фармацевтических и косметических технологий. Актуальность электрохимических методов измерения АОА обусловлена электроактивностью большинства антиоксидантов и большими успехами в миниатюризации приборов. В результате исследований, выполненных на базе научно-инновационного центра сенсорных технологий УрГЭУ, был разработан новый квази-электрод сравнения и четыре потенциометрические сенсорные системы (ПСС) на его основе. Разработанный электрод представляет собой серебряный screen-printed электрод, на поверхности которого путем электроосаждения сформирован смешанный осадок хлорида и феррицианида серебра. Этот электрод продемонстрировал стабильность в среде с переменным содержанием ферро- и феррицианид ионов, что позволило использовать его в условиях потенциометрического определения АОА в качестве квази-электрода сравнения. Индикаторные электроды были изготовлены с применением технологий трафаретной печати и горячего ламинирования. Твердотельная планарная конструкция ПСС позволила эксплуатировать их как в вертикальном положении при анализе жидких образцов, так и в горизонтальном положении при анализе твердофазных объектов. Жидкофазные образцы, такие как модельные растворы антиоксидантов, коммерческие напитки и биожидкости, были протестированы с использованием традиционных методик анализа. Твердофазные образцы, такие как кожа, срезы фруктов, овощей и кондитерских изделий, были протестированы в режиме реального времени (*in situ*), минуя экстракцию. Экспресс-методика анализа твердофазных объектов предполагает введение раствора медиаторной системы в микропористую мембрану и характеризуется значительным снижением трудоемкости. Результаты, полученные с использованием ПСС, были валидированы с помощью аналитической процедуры «введено-найдено», традиционных методик анализа с применением коммерческих электродов и независимого спектрофотометрического метода Фолина-Чокальтеу. В комплектации с потенциометрическим анализатором портативного типа разработанные ПСС могут использоваться во внелабораторном анализе (*on-site*). В отличие от коммерческих электродов предложенные одноразовые ПСС не требуют подготовки к выполнению измерений и могут быть использованы персоналом любой квалификации. Эти данные указывают на большие перспективы по внедрению ПСС в промышленную и медицинскую практику.

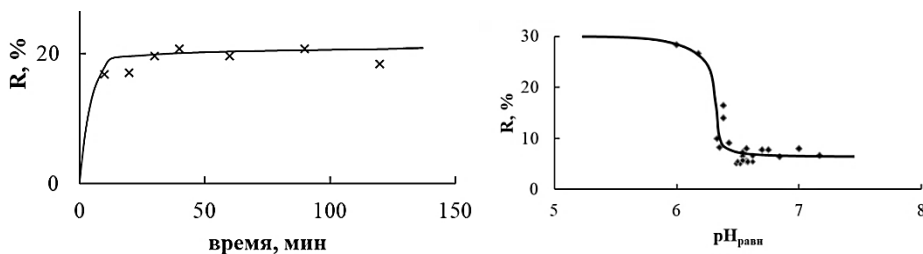


**СОРБЦИЯ ИОНОВ Cr (VI) НА ХИТОЗАНЕ***Цыпленкова П.А., Чернова С.П.*Удмуртский государственный университет  
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д. 1

В число нормированных микроэлементов в сточной и природной воде входит хром, и его определение в биосфере представляет значительный интерес. Для полного очищения сточных вод, а также при малом содержании токсичного металла используют сорбционный метод. В качестве сорбентов рассматриваются материалы как природного, так и синтетического происхождения. К группе природных сорбентов относится хитозан, имеющий в своей структуре первичные аминогруппы, первичные и вторичные гидроксильные группы. Данный биополимер нетоксичен, обладает биоразлагаемостью.

В связи с этим, целью работы являлось изучение сорбционной способности хитозана по отношению к ионам Cr (VI). Используемый в работе хитозан имел молекулярную массу  $M_r = 500$  кДа, степень деацетилирования СДА = 90 %.

Кинетический эксперимент по сорбции Cr (VI) на хитозане (см. рисунок) показал, что сорбция быстро увеличивается в течение первых 10 минут, а через 60 минут степень сорбции практически не меняется и система приходит в состояние сорбционного равновесия.



Сорбция ионов Cr (VI) на хитозане в зависимости от времени контакта и кислотности среды (время контакта с сорбентом – 1 час):

$$C(\text{Cr (VI)}) = 0,0001 \text{ моль/дм}^3, C_{\text{хитозан}} = 2 \text{ г/дм}^3$$

Максимальное значение степени сорбции (28 %) наблюдается при  $\text{pH} \approx 6,0$  (см. рисунок). При дальнейшем увеличении pH происходит ее снижение. Хитозан не действует как сорбент в области  $\text{pH} = 1-2$ , так как он нестабилен или начинает набухать в растворе с более низким значением pH, что подтверждает данные литературы о растворимости хитозана в кислой среде.

В дальнейшем предполагается оценить сорбционную емкость хитозана, используя зависимость степени сорбции от концентрации ионов Cr (VI).

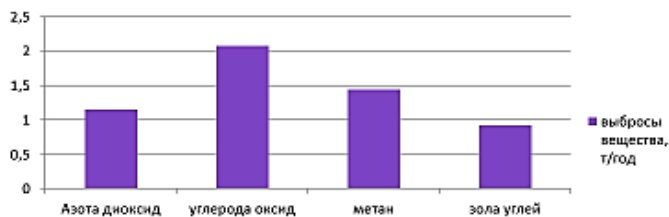
## ВЛИЯНИЕ ВЫБРОСОВ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ НА КАЧЕСТВО ПОЧВЫ

Чеха Н.П., Чернышева Н.В.

Кубанский государственный университет  
350044, г. Краснодар, ул. Калинина, д. 13

Промышленные и сельскохозяйственные предприятия являются потенциальными источниками химического загрязнения всех компонентов окружающей среды: атмосферного воздуха, природных вод, почвы. Химические загрязнители, участвуя в процессах трансформации, аккумуляции, рассеивания, включаются в естественные круговороты веществ и негативно воздействуют на среду [1].

Исследования по оценке влияния птицефермы ООО «Урожай XXI век (пос. Большой Бейсуг) на качество почвы проводились в 2023 г. Токсичность почвенного покрова определялась методом биотестирования [2]. Производственная деятельность исследуемой птицефермы сопровождается выбросом 40 загрязняющих веществ различного агрегатного состояния, основными из которых являются углерода оксид, азота диоксид, метан и зола углей (см. рисунок).



### Преобладающие загрязнители исследуемой птицефермы

Оценка токсичности почвы методом биотестирования (в качестве биотеста использовалась озимая пшеница сорта Еланчик) показала существенные различия токсичности почвенных образцов, отобранных на различном расстоянии от исследуемого объекта. Наибольшая токсичность была отмечена в пробах почвы, отобранных на территории птицефермы, а также на расстоянии 50 м в западном и северо-западном направлении.

1. Францева Т. П. Оценка влияния минеральных удобрений на агроэкологические показатели чернозема обыкновенного / Т. П. Францева, В. В. Стрельников [и др.] // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. – 2019. – № 150. – С. 69–79.

2. Колесникова И. П. Экологическая оценка пестицидов, применяемых в СПК «Белоглинское» / И. П. Колесникова, Н. В. Чернышева // В сб.: Аграрная наука на современном этапе: состояние, проблемы, перспективы. Матер. Всерос. науч.-практ. конф. – Майкоп, 2022. – С. 190–193.

**КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ СУЛЬФОАЗОСОЕДИНЕНИЙ  
ИЗ ВОДНЫХ СРЕД ПОЛИМЕРАМИ ПОЛИ-N-ВИНИЛАМИДНОГО РЯДА***Шапоров М.В., Санникова Н.Ю., Суханов П.Т.*Воронежский государственный университет инженерных технологий  
39403, г. Воронеж, пр. Революции, д. 19

Применение полимеров в разных отраслях человеческой деятельности всегда связано с воздействием материалов на окружающую среду. Полимеры на основе N-виниламидов привлекают внимание исследователей наличием практических и экологических свойств этих продуктов. Среди представителей класса циклических поли-N-виниламидов особое место занимают поли-N-винилпирролидон и поли-N-винилкапролактан. Они нетоксичны, нелетучи, характеризуются повышенной комплексообразующей способностью по отношению ко многим биологически активным веществам. Полимеры успешно применяются для извлечения из водных растворов гидратированных комплексов металлов, антоциановых красителей, органических соединений природного и синтетического происхождения («зеленая экстракция»).

Нами изучена экстракция сульфоазокрасителей E102, E124 и E122 из растворов сульфатов аммония (или натрия) поли-N-винилкапролактаном (ПВК) и поли-N-винилпирролидоном (ПВП) с различной молекулярной массой. Установлено, что при экстракции из растворов  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  степень извлечения красителей в несколько раз выше по сравнению с системами, содержащими  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Это объясняется тем, что ионы натрия гидратируются в меньшей степени, чем ионы аммония, поэтому системы с  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  более эффективны. С увеличением молекулярной массы полимера степень извлечения красителей возрастает в 1,5–2 раза. Экстракция красителей наиболее полно протекает из водно-солевых растворов сульфата аммония с применением в качестве экстрагента растворов ПВК-29000 ( $C = 1$  масс.%) и ПВП-10000 ( $C = 2$  масс.%), при этом степень извлечения красителей превышает 90 %.

Экстракция красителей полимерами обусловлена образованием комплексных соединений за счет "сетки" водородных связей из поляризованных молекул воды в виде цепеподобных "мостиков"-ассоциатов между ОН-группой распределяемых соединений и карбонильными группами полимера.

Минимально определяемые концентрации сульфоазокрасителей в анализируемых водных растворах составляют 0,1–0,01 мкг/дм<sup>3</sup>. Относительная погрешность определения не превышает 10 %. Экстракционные системы на основе водорастворимых полимеров можно рекомендовать для извлечения и концентрирования сульфоазокрасителей из водных сред.

## ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПИРОКАТЕХИНОВОГО ФИОЛЕТОВОГО С ИОНАМИ ТЬ (III)

*Шорохов А.М., Ельчищева Ю.Б.*

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

Значение редкоземельных элементов (РЗЭ) непрерывно возрастает благодаря их использованию во многих современных технологиях, в том числе в производстве сверхпроводников, магнитов, лазеров, высокотемпературной керамики, аэрокосмической техники. Поэтому исследование реакций комплексообразования реагентов трифенилметанового ряда с ионами Ть (III) является актуальной и практически значимой.

В результате взаимодействия пирокатехинового фиолетового (ПКФ) с ионами Ть (III) в щелочной среде образуется комплекс – раствор тёмно-синего цвета. При проведении скрининга выявлено, что оптимальный интервал рН комплексообразования составляет от 8,0 до 10,0. Зарегистрированы спектры поглощения реагента и его комплекса с ионами Ть (III) в исследуемом интервале рН. Анализ кривых светопоглощения показал, что наибольшая контрастность и чувствительность спектрофотометрической реакции наблюдается при рН = 10,03 и длине волны 622 нм. Образование комплексного соединения сопровождается батохромным сдвигом. Контрастность спектрофотометрической реакции составляет 140 нм. Комплексное соединение ионов Ть (III) с ПКФ образуется мгновенно; через 10–15 минут оптическая плотность незначительно уменьшается. Оптимальное количество буферного раствора с рН = 10,03 составляет 0,5 мл. Изучено влияние количества реагента на комплексообразование ПКФ с ионами Ть (III) методами насыщения и сдвига равновесий. Доказано, что в результате комплексообразования образуется комплекс состава 1:1. В оптимальных условиях построен градуировочный график для определения ионов Ть (III) с ПКФ. Закон Бугера-Ламберта-Бера выполняется в интервале от 7,95 мкг до 476,8 мкг Ть (III) в 25,0 мл раствора. Средний молярный коэффициент светопоглощения рассчитан по градуировочному графику и составляет 9408.

Сходимость и правильность результатов спектрофотометрических измерений определены методом «введено-найдено» (см. таблицу). Удовлетворительная относительная ошибка спектрофотометрического определения говорит о возможности практического использования разработанной методики для определения ионов Ть (III).

### Оценка правильности и сходимости результатов измерений ( $n=5$ ; $P=0,95$ )

Введено, Ть (III), мг/25 мл	Найдено Ть (III), мг/25 мл	$S$	Относительная ошибка, %
0,2066	0,2006±0,0155	0,0098	2,90

**МОЛЕКУЛЯРНО-ИМПРИНТИРОВАННЫЕ СМОЛЫ ДЛЯ  
СОРБЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ  
НАРИНГЕНИНА**

*Дюбо П.В., Булатова Е.В., Петрова Ю.Ю.*

Сургутский государственный университет

628412, г. Сургут, пр. Ленина, д. 1

Молекулярно-импринтированные смолы (МИС) применяют в качестве селективных сорбентов для очистки и концентрирования различных соединений. Нарингенин благодаря своим свойствам широко используется в медицине и фармацевтике, однако его экстракционное извлечение в комплексе с другими биологически активными флавоноидами из растительного сырья весьма трудоемко. Важной задачей аналитической химии является селективный и быстрый метод извлечения, а также точный метод определения нарингенина. Целью работы было получение флороглюцин-меламин-формальдегидных смол с молекулярными отпечатками нарингенина методом молекулярного импринтинга для сорбционного разделения и концентрирования нарингенина. МИС с молекулярными отпечатками нарингенина синтезировали методом молекулярного импринтинга в объеме. В качестве мономеров использовали меламин и флороглюцин, сшивающим агентом выступал формальдегид, а порогеном – полиэтиленгликоль ( $M_w = 6000$ ). Методом СЭМ была изучена морфология поверхности синтезированных смол. Частицы смолы имеют правильную сферическую форму, их диаметр варьирует в диапазоне 200–600 нм. При этом частицы образуют агломераты (3–30 мкм), что также подтверждается методом лазерной дифракции. При исследовании смол методом ИК-спектроскопии были идентифицированы полосы поглощения в области 3500–2900  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям –ОН и –NH связей. Наблюдали две полосы поглощения в области 1550, 1346  $\text{см}^{-1}$ , которые характеризуют колебания C–N в триазиновом кольце, а при 812  $\text{см}^{-1}$  – деформационные внеплоскостные колебания N–H связей. Полосы, соответствующие колебанию –C=C, наблюдали при 1600 и 1450  $\text{см}^{-1}$ . А в области 1113  $\text{см}^{-1}$  в ИК-спектрах присутствует полоса валентных колебаний связи C–O–C, образовавшейся результате поликонденсации. Сорбционные свойства синтезированных смол и изотермы сорбции изучали в статических условиях в диапазоне концентраций 0.75–70 мкмоль/л нарингенина. Максимальное извлечение нарингенина и сорбционная ёмкость составили 25 % и 7.8 мкмоль/г соответственно, а максимальный импринтинг-фактор – 2.2. Кинетика сорбции нарингенина соответствует модели псевдо-второго порядка. Линеаризованные зависимости в координатах уравнений Морриса-Вебера и Бойда для сорбции нарингенина ( $R^2 = 0.94–0.95$ ) свидетельствуют о смешанно-диффузионном механизме кинетики сорбции, когда процесс не может однозначно лимитироваться внешней или внутренней диффузией. При этом сорбцию нарингенина МИС лучше описывает модель Фрумкина-Фаулера-Гутгенхайма ( $R^2 = 0.99$ ), которая предполагает локализованную сорбцию в мезопорах.



**СЕКЦИЯ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ**





**ПРОТОННЫЙ ТРАНСПОРТ В Sm-ЗАМЕЩЕННОМ  
СЛОИСТОМ ПЕРОВСКИТЕ НА ОСНОВЕ BaLaInO<sub>4</sub>***Абакумова Е.В.<sup>(1,2)</sup>, Бедарькова А.О.<sup>(1,2)</sup>, Тарасова Н.А.<sup>(1,2)</sup>, Анимича И.Е.<sup>(1,2)</sup>*<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19<sup>(2)</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН  
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

В последнее время не угасает интерес к альтернативным источникам электроэнергии, так как на данный момент для традиционного производства энергии земные запасы ископаемого топлива ограничены и сопровождаются вредными выбросами в окружающую среду. Соответственно, вопрос о получении новых и экологических чистых способов как никогда актуальный. Сегодня существуют разные альтернативные источники получения энергии: солнечная энергия, геотермальная энергия, ветро- и гидроэнергия и т.д. Существует также отрасль энергетики, основанная на использовании водородного топлива. Несмотря на то, что эта область на данный момент только набирает обороты, однако, за последние десятилетия сформировались фундаментальные знания, благодаря которым были сделаны, например, следующие прорывы в развитии: проект ENE FARM на японских топливных элементах микрокомпонентной теплоэнергетики (2014 г.), первый автомобиль Toyota на водородных топливных элементах (2016 г.) и другое. Эти события предполагают перспективы для внедрения водородной энергетики в качестве основного способа получения энергии. В качестве источника энергии одним из самых исследуемых является твердооксидный топливный элемент (ТОТЭ). Однако, на данный момент ведется поиск материалов, удовлетворяющих все требования для ТОТЭ. В свою очередь, основными элементами ТОТЭ являются катод, анод и электролит. В качестве электролитических материалов могут использоваться материалы со структурой Раддлсдена-Поппера (РП). Структура РП представляет собой блоки октаэдров чередующихся с блоками каменной соли.

В настоящей работе получен новый Sm-замещенный состав со структурой РП путем катионного допирования базового образца BaLaInO<sub>4</sub>, исследована его структура, кислородно-ионная и протонная проводимости. Показано, что внедрение допанта в подрешетку лантана приводит к увеличению значений проводимости на 2 порядка величины. Установлено, что в условиях влажного воздуха при температурах ниже 450 °С наблюдается преобладание протонной проводимости.

*Работа выполнена при поддержке фонда РФФ, проект №22-79-1003.*

## ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ЦЕМЕНТАЦИЮ КАДМИЯ ПОРОШКОМ ЦИНКА

*Агеенко Е.И., Колесников А.В.*

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

Высокомолекулярные поверхностно-активные вещества (флокулянты), используемые в гидрометаллургическом производстве цинка, могут загрязнять растворы, подаваемые на цементацию. В настоящее время известны флокулянты катионной, анионной и неионогенной природы с близкими молекулярными массами. Цель работы заключается в сравнении влияния разнозаряженных флокулянтов на основе полиакриламида на цементацию кадмия порошком цинка.

Добавление флокулянтов приводит к изменению формы кинетической кривых, происходит исчезновение третьего участка на последних. К тому же наблюдается снижение степени цементации кадмия  $\alpha$ , достигаемой через 10 минут после начала проведения процесса при 50 °С и увеличению кажущихся энергий активации  $E_a$  (см. таблицу). В присутствии флокулянтов происходит смена режима протекания цементации со смешенного на кинетический. Наибольшее влияние на  $E_a$  наблюдается в случае катионного флокулянта, что связано с адсорбцией добавки на анодных участках короткозамкнутого гальванического элемента  $Zn | Cd$ , возникающего при протекании цементации. Адсорбция приводит к преобладанию скорости зародышеобразования над скоростью роста кристаллов, что благоприятствует образованию мелкозернистого осадка с большей удельной поверхностью, что также снижает диффузионные ограничения и усиливает выделение водорода.

Анализ твердых продуктов цементации показал, что добавление катионного и неионогенного флокулянтов повышает расход порошка цинка за счет увеличения интенсивности протекания побочной реакции выделения водорода. Напротив, присутствие анионного флокулянта снижает расход цинка на протекание побочных реакций.

Таким образом, наличие флокулянтов в растворах, поступающих на цементационную очистку, приводит к увеличению продолжительности цементации с целью достижения допустимых степеней цементации и может увеличивать расход порошка цинка.

**Влияние добавок флокулянтов на кинетические параметры**

Флокулянт	$\alpha$ , %	$E_a$ , кДж/моль		
		Участок кинетической кривой		
		Первый	Второй	Третий
Без добавки флокулянта	73	46±5	33±3	13±2
Неионогенный	24	46±4	37±2	–
Катионный	36	129±8	82±3	–
Анионный	44	45±5	45±5	–

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК  
ФОСФАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ***Айрбабамянц Ю.А.<sup>(1)</sup>, Михайловская З.А.<sup>(1,2)</sup>*<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет

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

<sup>(2)</sup> Институт геологии и геохимии УрО РАН

620110, г. Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, д. 15

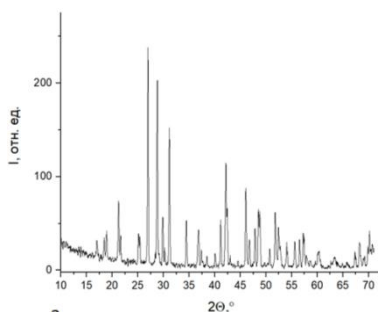
Природные ортофосфаты лантаноидов являются наиболее распространенными минералами редкоземельных элементов на Земле. Их эксплуатируют с целью извлечения из них лантаноидов и тория. Синтетические формы ортофосфатов лантаноидов находят применение в различных областях, таких как формы ядерных отходов, твердотельные протонные проводники, прослойки в оксиде, люминофоры.

Структура, названная монацитом, соответствует наиболее стабильным ортофосфатам легких лантаноидов (т.е. Ln от La до Gd в периодической таблице элементов). Монацит кристаллизуется с моноклинной симметрией в пространственной группе  $P2_1/n$ . В этой структуре лантаноид окружен девятью атомами кислорода, а все расстояния Ln – O не строго идентичны. Монацит  $\text{LnPO}_4$  представляет собой соединение, проявляющее высочайшую термическую стабильность системы  $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ . Температура плавления находится в диапазоне 1900–2100 °С, по рассматриваемому лантаноиду.

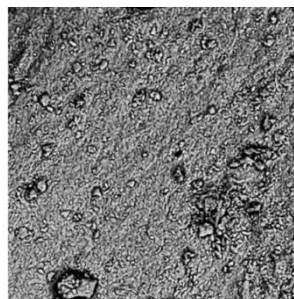
Синтез составов  $\text{LnPO}_4$  (Ln = Ce, Nd, Pr, Eu, Gd, Sm) осуществлён методом соосаждения при значении pH = 2. В качестве осадителя выступает раствор  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . После осаждения осадок отстаивается для процесса старения, затем отфильтровывается и высушивается, после чего подвергается ступенчатому отжигу в интервале температур 230–1100 °С.

Фазовый состав контролируется с помощью РФА, после каждого отжига был проведён РФА. Рентгенограммы (см. рисунок, а) были обработаны и проанализированы, установлено, что все образцы кристаллизуются в матричной симметрии.

Для образцов рассчитаны параметры элементарной ячейки. Проведены измерения электропроводности. Получены снимки СЭМ (см. рисунок, б).



а



б

Общий вид дифрактограммы (а) и СЭМ (б) образцов.

## ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ИНДИЙ-ДОПИРОВАННОГО СТАННАТА БАРИЯ

Акопян М.Т.<sup>(1,2)</sup>, Старостина И.А.<sup>(1,2)</sup>, Старостин Г.Н.<sup>(1,2)</sup>, Медведев Д.А.<sup>(1,2)</sup>

<sup>(1)</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

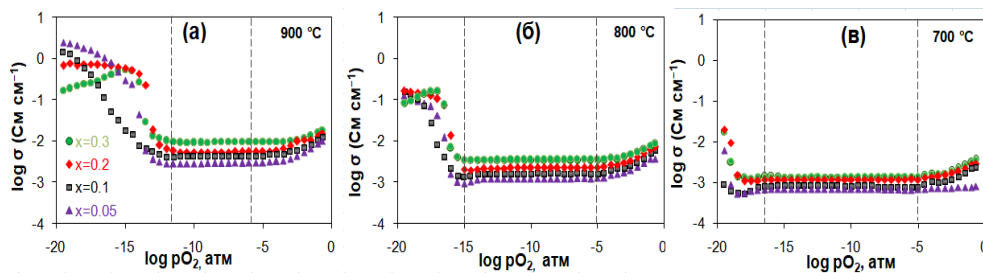
620066, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

<sup>(2)</sup> Уральский федеральный университет

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

Использование материалов с протонной проводимостью в твердооксидных топливных элементах имеет ряд преимуществ, связанных со снижением рабочей температуры таких устройств. Протонпроводящие материалы на основе станната бария, допированного иттрием и скандием, являются смешанными ионно-электронными проводниками [1]. В настоящей работе керамические образцы составов  $\text{BaSn}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) + 0.5 масс.% CuO были получены твердофазным методом синтеза. Исследования электропроводности в зависимости от парциального давления кислорода ( $p\text{O}_2$ ) были проведены для определения парциальных составляющих общей проводимости (ионной и электронной р- и n- типа). Значения  $p\text{O}_2$  устанавливали с помощью электрохимической ячейки с размещенным на ней кислородным датчиком и кислородным насосом.

В окислительной области для образцов  $\text{BaSn}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$  реализуется смешанная ионно-дырочная проводимость, которая увеличивается с ростом концентрации допанта. В области средних значений  $p\text{O}_2$  проводимость является преимущественно ионной, на графике наблюдается так называемое "ионное плато". Плато расширяется в сторону более низких значений  $p\text{O}_2$  по мере снижения температуры измерений. Ионная проводимость увеличивается с ростом концентрации индия при всех температурах. В восстановительной области наблюдается увеличение проводимости для всех исследованных составов при повышении температуры, что связано с реализацией электронной проводимости n-типа. Проведенные исследования указывает на смешанный ионно-электронный перенос в Индопированных станнатах бария как в окислительных, так и в восстановительных условиях.



Общая проводимость в зависимости от  $p\text{O}_2$

**ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА  
ДОЗИМЕТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ  
НА ОСНОВЕ ФТОРФОСФАТОВ ЛИТИЯ**

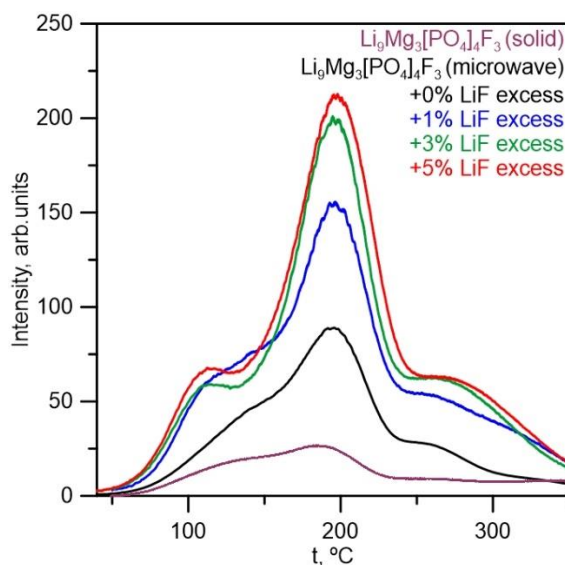
*Акулов Д.А., Калинин М.О., Абашев Р.М., Сюрдо А.И., Келлерман Д.Г.*

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

В люминесцентной дозиметрии существует ряд хорошо зарекомендовавших себя оптических матриц. Особое место среди них занимают фториды и фосфаты щелочных и щелочно-земельных металлов. Мы предположили, что одновременное присутствие в соединении обеих анионных группировок может позволить объединить положительные характеристики данных материалов.

Нами впервые изучены термолюминесцентные (ТЛ) свойства фторфосфатов лития, синтезированных двумя методами: твердофазным и микроволновым. Полученные результаты показали, что микроволновый метод синтеза позволяет значительно повысить интенсивность ТЛ сигнала относительно классического твердофазного метода. Как показали дополнительные измерения, проведенные для данных образцов, такая разница в интенсивности может быть обусловлена потерями фтора, возникающими при синтезе. Особенно сильно этот эффект проявляется при более длительном синтезе классическим твердофазным методом.

Компенсировать потери фтора удалось за счет добавления избытка фторида лития. Как видно из рисунка, введение избытка 1, 3 и 5% LiF при синтезе  $\text{Li}_9\text{Mg}_3[\text{PO}_4]_4\text{F}_3$  позволило значительно усилить ТЛ характеристики материала.



*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 20-13-00121-П)*

**ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ  
С РАЗЛИЧНЫМИ АМИНОКИСЛОТАМИ**

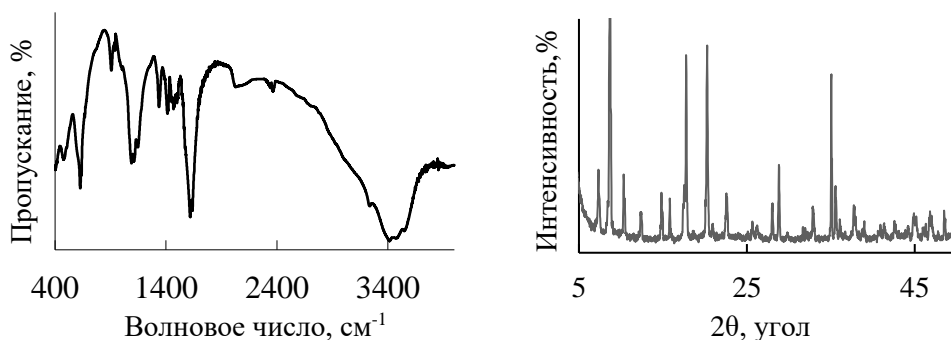
*Аль-Карави А.М., Князев А.В., Диаалдаин Х.М., Корокин В.Ж.*

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

Соединения лантаноидов с аминокислотами нашли значимое применение в различных областях медицины, в частности, в терапевтической. Комплексы иттербия и лантана могут индуцировать перфорацию клеточных мембран, гидролизовать важнейшие нуклеиновые кислоты, а также проявлять антиоксидантную активность против свободных гидроксильных и кислородных радикалов, как и другие каркасы лантаноидов.

Аминокислотные лиганды способны связывать ионы лантанидов, образуя различные структуры: димерные, кластерные или полимерные. Синтез таких в основном зависит от молярных соотношений реагентов и pH реакционных растворов. До сих пор были структурно охарактеризованы следующие комплексы лантанидов с аланином, пролином, глицином, валином, глютаминовой кислотой, изолейцином и другими.

Нами произведено физико-химическое исследование нового координационного комплекса иттербия с глицином  $[\text{Yb}(\text{Gly})_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , впервые полученного нашей группой (см. рисунок).



Инфракрасный спектр соединения, снятый на спектрофотометре Shimadzu FTIR-8400 (слева), рентгенограмма комплекса иттербия с глицином, снятая при температуре 298 К (справа).

В инфракрасном спектре для синтезированного соединения наблюдаются колебания, связанные с депротонированным карбоксилатом ( $\text{COO}^-$ ) глицина, которые можно отнести к  $1412$  и  $1470 \text{ см}^{-1}$ . Валентные колебания C-C, C-N, C-O связей в глицине лежат в области  $1090\text{--}1150 \text{ см}^{-1}$ .

**ПОДБОР СОСТАВА КАТОДНОЙ СМЕСИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ  
ПОЛУЭЛЕМЕНТА  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  [ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{1,89}\text{Al}_{0,15}\text{O}_{12}$   
ТВЕРДОТЕЛЬНОГО ЛИТИЕВОГО ИСТОЧНИКА ТОКА**

*Афанасьев В.Е.<sup>(1)</sup>, Першина Л.С.<sup>(1,2)</sup>, Дружинин К.В.<sup>(1,2)</sup>, Ткачук А.В.<sup>(1,2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет

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

<sup>(2)</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Твердотельные источники тока представляют собой преобразователи энергии химической реакции в электрическую, в котором все компоненты находятся в твердом состоянии. Это технология нового поколения батарей, которая пришла на смену литий-ионным и литий-полимерным лидерам рынка.

В данной работе представлен подбор составов катода на основе  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  (NCM, Standong Tianjiao Energy Co., Ltd.) для формирования интерфейса катод/керамический электролит методом аэрозольного нанесения.

В качестве электролита использовали материал  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{1,89}\text{Al}_{0,15}\text{O}_{12}$  (LLZ). Электролит был получен в виде таблетки диаметром 10 мм. Для равномерного нанесения катодной массы образцы предварительно подвергались шлифовке.

Для приготовления катодных масс для аэрозольного нанесения готовили раствор связующего марки Kureha W1100 в N-метилпирролидоне (Sigma-Aldrich). Растворы гомогенизировали на магнитной мешалке в течение 24 часов. После этого готовили составы катодных масс замешиванием в раствор полимера порошков основного вещества и сажи Timcal C45 super, после чего смесь еще раз гомогенизировали. Полученные составы представлены в таблице.

**Составы катодных масс**

Номер состава	NCM, %	Сажа, %	Связка, %
1	90	5	5
2	93	5	2
3	96	2	2

Нанесение катодных масс на электролит производили с помощью аэрографа Airbrush ULTRA solo в токе аргона под давлением 1,5 атм. Полученные образцы с катодным нанесением подвергались термообработке при температуре 120 °С под вакуумом для удаления остаточного растворителя.

Плотность контакта на границе LFP/LLZ исследовали методом растровой электронной микроскопии сколов с помощью TESCAN MIRA 3 LMU (TESCAN). По полученным микрофотографиям видно отсутствие полостей и пор на исследуемой границе для всех составов, даже с минимальным количеством связующего.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ  
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОМПОЗИЦИИ ЦЕОЛИТА ЦВН  
НАНОПОРОШКАМИ ОКСИДОВ ЛАНТАНА И ГОЛЬМИЯ  
В ПРЕВРАЩЕНИИ МЕТАНОЛА В УГЛЕВОДОРОДЫ**

*Бабаева Т.А., Махмудова Н.М., Мамедов С.Э., Ахмедов Э.И.*

Бакинский государственный университет  
AZ1148, Азербайджан, г. Баку, ул. З. Халилова, д. 23

Одним из перспективных направлений в переработке метанола считается получение из него олефиновых и ароматических углеводородов.

Целью данной работы являлось исследование влияние природы и концентрации оксидов лантана и гольмия в составе каталитической композиции с цеолитом типа ЦВН на его каталитические свойства в совмещенном процессе получения олефинов  $C_2-C_4$  и п-ксилола из метанола.

В качестве цеолита использовали высококремнеземный цеолит типа ЦВН ( $SiO_2/Al_2O_3 = 50$ ). Каталитические композиции были приготовлены методом сухого смещения цеолита ЦВН с нанопорошками оксидов лантана и гольмия в вибрационной мельнице с последующим прессованием и прокаливанием при  $550\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. Содержание модификаторов в каталитической композиции составляло 1,0-6,0 мас. %.

Превращение метанола на каталитических композициях проводили в проточной установке при  $400\text{ }^\circ\text{C}$  в токе азота.

Установлено, что в результате модифицирования ЦВН оксидами РЗМ происходит существенное изменение в распределении продуктов превращения метанола. С увеличением концентрации оксидов РЗМ в каталитической композиции до 6,0 мас. % происходит возрастание выхода олефинов  $C_2-C_4$  (с 5,6 мас. % до 29,1-30,7 мас. %) и снижение выхода ароматических углеводородов (с 40,2 мас. % до 28,2-30,3 мас. %). Катализатор, модифицированный оксидом лантана, проявляет более высокую активность по отношению к выходу олефинов и ксилолов. Наиболее высокий выход олефинов  $C_2-C_4$  (30,7 мас. %) наблюдается на каталитической композиции содержащем 6,0 мас. % оксида лантана. Выход ксилолов на каталитической композиции проходит через максимум. Наибольший выход ксилолов (23,0-24,8%) достигается на образцах содержащих 4,0 мас. % модификатора.

Установлено, что содержание п-ксилола в ксилольной фракции, то есть селективность по п-ксилолу, также зависит от природы и концентрации модификатора. С увеличением содержания оксида РЗМ происходит рост селективности по п-ксилолу. На образцах содержащих 6,0 мас. % оксидов гольмия и лантана селективность по п-ксилолу составляет 75,5-80,3%. Наибольший выход олефинов (30,7 мас. %) и селективность по п-ксилолу (80,3%) достигается на катализаторе модифицированном 6,0 мас. % оксида лантана.

Таким образом, выход олефинов  $C_2-C_4$  и селективность по п-ксилолу регулируется природой и концентрацией модификатора в каталитической композиции.



**СИНТЕЗ, ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА  $\text{Vi}_2\text{Co}_{1/2}\text{Cr}_{1/2}\text{Nb}_2\text{O}_{9+\delta}$   
СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА***Баданина К.А., Жук Н.А.*Сыктывкарский государственный университет  
167001, г. Сыктывкар, Октябрьский пр-кт, д. 55

Оксидные пироксиды перспективны для многих областей микроэлектроники, поскольку характеризуются практически полезными физико-химическими свойствами, такими как протонная проводимость, пьезоэлектрические, диэлектрические и магнитные свойства. Целью настоящей работы является синтез  $\text{Vi}_2\text{Co}_{1/2}\text{Cr}_{1/2}\text{Nb}_2\text{O}_{9+\delta}$  со структурой пироксидов, исследование процесса его фазообразования при варьировании температуры и длительности термообработки, а также исследование влияния метода синтеза на физико-химические свойства.

По данным РФА выявлено, что активное взаимодействие прекурсоров фиксируется при температуре выше 650 °С. Наименее реакционноспособным является оксид кобальта, вступающий в реакцию вблизи 1000 °С. В температурном интервале от 900 до 1000 °С образец двухфазный и состоит из пироксидов и ортониобата висмута ромбической модификации  $\alpha\text{-ViNbO}_4$ . Фазово чистый пироксид синтезируется при температуре 1050 °С за счет допирования  $\text{ViNbO}_4$  атомами переходных элементов. Увеличение длительности прокаливания на каждом этапе от 10 до 15 часов не привело к качественным отличиям в фазовом составе, изменились только количественные соотношения фаз. Элементное картирование показало, что ионы хрома и кобальта образуют одинаковые очаги концентрации в образцах, синтезированных при температуре от 700 до 1050 °С. Равномерное поверхностное распределение атомов характерно для образца, прокаленного при 1050 °С, а ниже данной температуры наблюдается неоднородная микроструктура с различными зернами примесных фаз. Параметр элементарной ячейки  $\text{Vi}_2\text{Co}_{1/2}\text{Cr}_{1/2}\text{Nb}_2\text{O}_{9+\delta}$  составил 10.4838(8) Å.

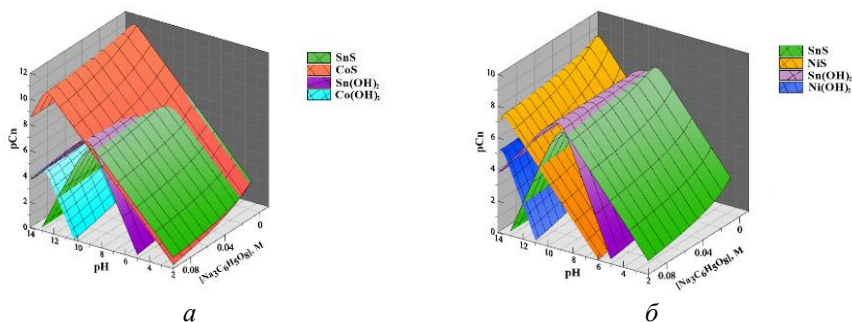
Для исследования влияния способа синтеза на микроструктуру и физико-химические свойства анализируемый образец синтезирован методом Печини с последующим прокаливанием в температурном интервале от 350 до 1050 °С. По данным РФА практически однофазный образец синтезируется при 950 °С, а прокаливание при 1050 °С приводит к формированию фазово чистого и хорошо окристаллизованного пироксидов. По данным NEXAFS-спектроскопии в процессе синтеза  $\text{Vi}_2\text{Co}_{1/2}\text{Cr}_{1/2}\text{Nb}_2\text{O}_{9+\delta}$  происходит обратимая конверсия ионов Cr (III) в Cr (VI) и Co (II) в Co (III), что внешне выражается изменением цвета образца при прокаливании. У образцов, синтезированных разными способами, исследованы электрические свойства и микроструктура.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОВМЕСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ SnS - CoS и SnS - NiS

Бажина Г.А., Поздин А.В.

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

Существует значительное количество научных исследований, посвященных изучению фотокаталитически активных материалов. Это обусловлено важностью проблемы очистки сточных вод, экологически безопасной утилизации промышленных отходов и токсичных органических веществ. Моносουλфид олова является одним из перспективных и экологически безопасным фотокатализатором среди множества доступных вариантов. Исследованиями было установлено, что добавление ионов переходных металлов к дисперсному SnS приводит к изменению его функциональных свойств. Тем не менее, в научных исследованиях не уделяется должного внимания легированию SnS ионами кобальта или никеля. Поэтому настоящая работа посвящена термодинамической оценке возможности образования твердой фазы, содержащей одновременно сульфиды SnS и CoS либо SnS и NiS соответственно в реакционных системах «SnCl<sub>2</sub> – Na<sub>3</sub>Cit – CoCl<sub>2</sub> – Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>» и «SnCl<sub>2</sub> – Na<sub>3</sub>Cit – NiCl<sub>2</sub> – Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>».



Граничные условия образования труднорастворимых фаз SnS, CoS, Sn(OH)<sub>2</sub>, Co(OH)<sub>2</sub> в системе «SnCl<sub>2</sub> – Na<sub>3</sub>Cit – CoCl<sub>2</sub> – Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>» (а) и SnS, NiS, Sn(OH)<sub>2</sub>, Ni(OH)<sub>2</sub> в системе «SnCl<sub>2</sub> – Na<sub>3</sub>Cit – NiCl<sub>2</sub> – Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>» (б) от pH среды и концентрации тиосульфата натрия при T = 298 К

На пересечении плоскостей, ответственных за образование SnS и CoS, а также SnS и NiS, возможно образование твердых растворов на основе сульфидов исследуемых металлов, содержащих гидроксид олова (II). Без примеси гидроксида олова возможно образование сульфидов SnS и CoS при pH = 2.2–5.2 при концентрациях солей SnCl<sub>2</sub> (CoCl<sub>2</sub>), превышающих 10<sup>-6</sup> моль/л. Беспримесное образование SnS и NiS в исследуемой системе невозможно даже в области pH < 7. Таким образом, более перспективной для химического осаждения фотокатализатора на основе SnS является система «SnCl<sub>2</sub> – Na<sub>3</sub>Cit – CoCl<sub>2</sub> – Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>».

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ СОСТАВА $\text{LaSr}_2\text{CoMnO}_{7-\delta}$

*Балицкий А.И.*<sup>(2)</sup>, *Чупахина Т.И.*<sup>(1,3)</sup>, *Мельникова Н.В.*<sup>(2)</sup>,  
*Деева Ю.А.*<sup>(1,2)</sup>, *Мирзорахимов А.А.*<sup>(2)</sup>, *Бажал В.А.*<sup>(1,2)</sup>

(1) Институт химии твердого тела УрО РАН  
620219, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

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

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

В настоящее время актуальным является поиск диэлектрических материалов с высокой диэлектрической проницаемостью для разработки новых ёмкостных устройств. В данной работе впервые исследованы диэлектрические свойства керамики состава  $\text{LaSr}_2\text{CoMnO}_{7-\delta}$  со структурой  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ . Для получения прекурсора использовали цитрат-нитратный метод синтеза. Получение керамики проводили термической обработкой при  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 8 ч и термобарической обработкой при  $P = 40\text{ кБар}$ ,  $t = 900\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 5 мин. На рис. 1 представлены РЭМ снимки поверхности полученных керамических образцов. После термобарической обработки керамики  $\text{LaSr}_2\text{CoMnO}_{7-\delta}$  диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  увеличивается примерно на порядок во всей исследованной области температур (рис. 2).

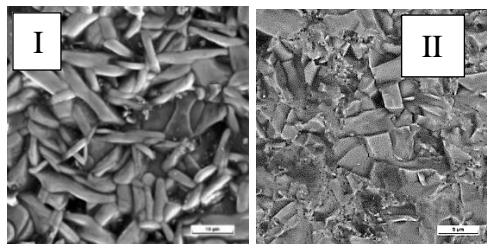


Рис. 1. РЭМ – снимок поверхности керамики состава  $\text{LaSr}_2\text{CoMnO}_{7-\delta}$  после термической (I) и термобарической (II) обработок

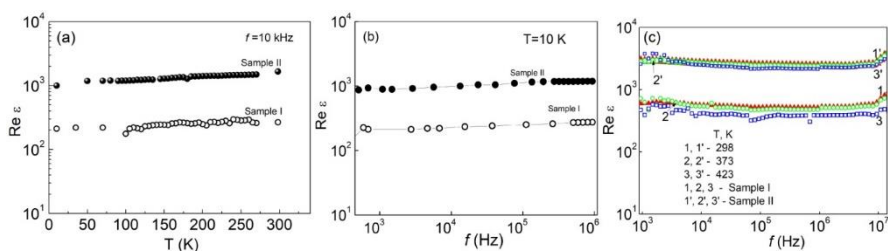


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для образцов I и II (a); спектры диэлектрической проницаемости при указанных температурах для образцов I и II (b, c); (a) и (b) – медные электроды, (c) – платиновые электроды.

**НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ ТИТАНАТЫ СТРОНЦИЯ И БАРИЯ:  
ЭНЕРГИИ ОБРАЗОВАНИЯ ВАКАНСИЙ В РАЗЛИЧНЫХ  
ПОДРЕШЕТКАХ, ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ  
И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА**

*Банников В.В.*

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

Составы на основе  $X\text{TiO}_3$  ( $X = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) представляют значительный интерес для приложений нелинейной оптики, электроники, как перспективные магнитные материалы, материалы фотокатализа и т.д. “Настройка” их функциональных свойств может осуществляться посредством допирования лантаном по  $X$ -подрешетке,  $3d$ - и  $4f$ -металлами по  $\text{Ti}$ -подрешетке, а также азотом или фтором по кислородной подрешетке. При гетеровалентных замещениях обычно предполагается, что компенсация осуществляется за счет образования кислородных вакансий, однако фактический формульный состав замещенных соединений может оказываться значительно сложнее. К примеру, имеются сведения о системах с атомным соотношением  $X/\text{Ti} \sim 0.88\text{--}0.96$ , поэтому можно ожидать, что замещенные титанаты могут обнаруживать нестехиометрию по различным подрешеткам. С привлечением первопринципного зонного метода FLAPW-GGA было выполнено моделирование электронного строения нестехиометрических составов  $X_{0.875}\text{TiO}_3$ ,  $X\text{Ti}_{0.875}\text{O}_3$  и  $X\text{TiO}_{2.875}$  на основе титанатов стронция и бария. Рассчитанные значения энергий образования вакансий в различных подрешетках приведены в таблице. Видно, что для  $X$ -подрешетки они оказываются сравнимыми с энергиями образования кислородных вакансий, в то время как для  $\text{Ti}$ -подрешетки они примерно в 2.0–2.3 раза больше. Таким образом, нестехиометрию по  $X$ -подрешетке, наряду с кислородными вакансиями, можно рассматривать как возможный механизм компенсации в замещенных титанатах, в то время как образование вакансий в подрешетке титана представляется менее вероятным. Образование вакансий в любой из подрешеток приводит к переходу системы в магнитное состояние (см. таблицу), однако характер зонного спектра и распределение спиновой плотности оказываются существенно различными для  $X$ -  $\text{Ti}$ -нестехиометрических систем (частичное опустошение валентной полосы) и для составов с дефицитом кислорода (вакансионно-индуцированные состояния в запрещенной щели).

**Энергии образования вакансий в различных подрешетках  $X\text{TiO}_3$  и магнитные моменты соответствующих составов (отнесенные к одной форм. ед.)**

	$X = \text{Sr}$	$X = \text{Ba}$
$V_c [ X ] (X_{0.875}\text{TiO}_3)$	1.270 эВ // 0.078 $\mu_B$	1.584 эВ // 0.241 $\mu_B$
$V_c [ \text{Ti} ] (X\text{Ti}_{0.875}\text{O}_3)$	2.525 эВ // 0.491 $\mu_B$	2.811 эВ // 0.500 $\mu_B$
$V_c [ \text{O} ] (X\text{TiO}_{2.875})$	1.081 эВ // 0.161 $\mu_B$	1.407 эВ // 0.180 $\mu_B$

*Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН (тема № 124020600024-5).*

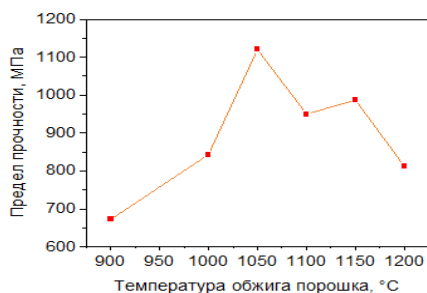
**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЖИГА СУЛЬФАТИРОВАННОГО ПОРОШКА ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ НА ПРОЧНОСТЬ КЕРАМИКИ**

*Бастриков Р.М.<sup>(1,2)</sup>, Жиренкина Н.В.<sup>(1)</sup>, Поливода Д.О.<sup>(1,2)</sup>,  
Машковцев М.А.<sup>(1,2)</sup>, Тарасова Н.А.<sup>(1,2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН  
620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

За счет повышенной биосовместимости, высокой прочности и термостойкости, керамика на основе диоксида циркония вытесняет традиционные материалы для изготовления стоматологических протезов, имплантов. Несмотря на обширный мировой опыт использования диоксида циркония для формирования биосовместимой керамики, в России технологии производства порошков на основе диоксида циркония для изготовления медицинских изделий отсутствуют. Сложность технологии синтеза подобных порошков заключается в необходимости достижения точного сочетания параметров таких как удельная поверхность, размер частиц, фазовый состав, размер гранул, вид и количество связующего. В рамках работы проведено исследование влияния температуры обжига сульфатированного порошка диоксида циркония на прочность биосовместимой керамики. Перед стадией помола и распылительной сушки порошок диоксида циркония обжигали при разных температурах. Далее из гранулированного порошка прессовали диски толщиной 10 мм при помощи метода холодного одноосного прессования. Для определения предела прочности при трехточечном изгибе (см. рисунок) из дисков вырезаны балочки длиной 50 мм при помощи CAD/CAM технологии, далее балочки спекали при температуре 1500 °С.



Изменение прочности керамики от температуры обжига порошка

С увеличением температуры обжига от 900 до 1050 °С наблюдается уменьшение удельной поверхности частиц и увеличение содержания тетрагональной фазы, что способствует стабильному росту прочности керамики. В то же время дальнейшее повышение температуры обжига порошка до 1200 °С резко повышает долю моноклинной фазы, что значительно увеличивает время помола порошка диоксида циркония и снижает прочность готовой керамики.

## ТОПОЛОГИЯ ПЛЁНОК $\text{PbS}(\text{KMnO}_4)$ , $\text{PbS}(\text{I})$ И $\text{PbS}(\text{I}, \text{KMnO}_4)$

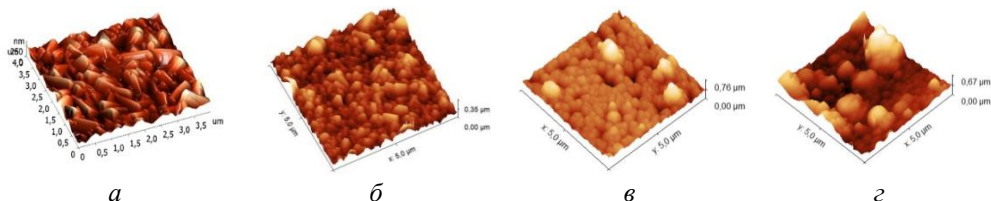
Бельцева А.В.<sup>(1)</sup>, Маскаева Л.Н.<sup>(1,2)</sup>, Мальшакова М.Н.<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> Уральский институт ГПС МЧС России  
620022, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 22

Выбор узкозонного сульфида свинца ( $\text{PbS}$ ) в качестве объекта исследования определяется его практической ценностью, обусловленной уникальным набором полупроводниковых и электрофизических свойств. Тонкие плёнки  $\text{PbS}$  используются в качестве материала для солнечных элементов, химических датчиков, микробиологических маркеров. Для расширения области применения  $\text{PbS}$  и совершенствования его функциональных свойств используется легирование путем введения в реактор допантов, например, восстановителей либо окислителей.

Известно, что шероховатость поверхности осаждаемых полупроводниковых пленок является одним из основных факторов, определяющих как электрофизические, так и функциональные свойства. Поэтому в настоящей работе для получения информации о топологии поверхности плёнок сульфида свинца, полученных из реакционной смеси, содержащей окислитель ( $\text{KMnO}_4$ ), восстановитель ( $\text{NH}_4\text{I}$ ) или оба соединения одновременно, проведены исследования их феноменологических характеристик методом атомно-силовой микроскопии (см. рисунок).



Трёхмерные АСМ изображения пленок  $\text{PbS}(a)$ ,  $\text{PbS}(\text{KMnO}_4)(b)$ ,  $\text{PbS}(\text{I})(v)$ ,  $\text{PbS}(\text{I}, \text{KMnO}_4)(z)$ , осажденных на стеклянной подложке при 353 К в течение 90 мин

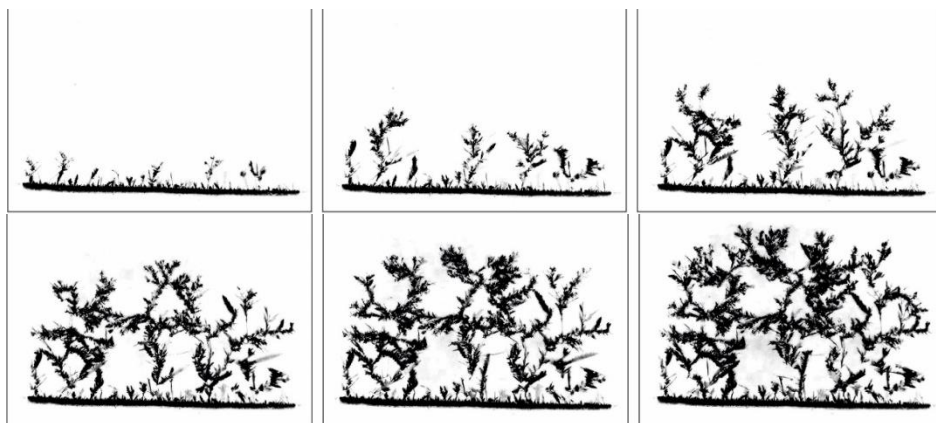
Максимальным значением среднеквадратичной шероховатости поверхности  $R_q$  и максимальной высотой профиля  $R_z$  обладают пленки  $\text{PbS}$  (72 и 470 нм) и  $\text{PbS}(\text{I}, \text{KMnO}_4)$  (61 и 670 нм), а минимальные значения  $R_q = 30$  нм обнаружено для пленок  $\text{PbS}(\text{I})$  и  $\text{PbS}(\text{KMnO}_4)$  при  $R_z$ , составляющем 280 и 180 нм соответственно.

С использованием фрактального формализма показано, что формирование всех пленок  $\text{PbS}$  описывается моделью ассоциации частиц по типу кластер-частица в трехмерном пространстве (Diffusion Limited Aggregation – DLA), так как фрактальная размерность, характеризующая меру заполнения пространства, рассчитанная подсчетом кубов  $D_c$  и треугольных призм  $D_t$ , составила соответственно 2.30–2.33 и 2.20–2.25.

**ФРАКТАЛЬНАЯ ПРИРОДА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ,  
ПОЛУЧЕННЫХ В ТОНКОСЛОЙНОЙ ЯЧЕЙКЕ***Богунова П.Д.<sup>(1)</sup>, Даринцева А.Б.<sup>(1)</sup>, Новиков А.Е.<sup>(1)</sup>, Чернышев А.А.<sup>(1,2)</sup>*<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19<sup>(2)</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН  
620066, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

При электроосаждении металлов из водных растворов в условиях ограниченной диффузии образуются «дендритные узоры», которые характеризуются фрактальной структурой.

Исследования проводили в тонкощелевой ячейке, заполненной электролитом. Катодом служила тонкая медная проволока диаметром 0,45 мм, которую размещали внизу ячейки, анодную пластину размещали сверху. В ходе эксперимента на ячейке поддерживали постоянный ток или напряжение с помощью источника постоянного тока RIGOL DP 711. Рост осадка фиксировали с помощью цифровой видеокамеры SONY. Фрактальную размерность определяли при анализе полученных изображений осадка с использованием ППП FrakOut! Изображение осадка в программе покрывали сеткой из одинаковых квадратов, автоматически подсчитывалось количество квадратов. Для нахождения фрактальной размерности  $D_f$  строили график в координатах  $\ln(N) = f(\ln(s))$ , где  $N$  – количество ячеек, заполненных осадком,  $s$  – размер одной ячейки, тогда  $D_f = -\text{tg}Q$  полученной зависимости.



Рост дендритов в электролите 0,5М  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  при напряжении 15 В

Получены осадки свинца из ацетата и нитрата свинца. При увеличении напряжения от 5 до 15 В в растворе 0,5 М  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  фрактальная размерность увеличивается с 1,502 до 1,694. При увеличении концентрации  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  при 15 В фрактальная размерность возрастает с 1,800 до 1,840.

**ПОЛУЧЕНИЕ, ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ  
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ** **$\text{Bi}_{23}\text{W}_{5-x}\text{Me}_x\text{O}_{46.5}$  (Me = Ni, Cu,  $x=0.1-0.4$ )***Боровикова Ю.А., Каймиева О.С.*Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В настоящее время множество исследований направлено на поиск новых материалов для электролитов, которые будут обладать высокой ионной проводимостью при более низких температурах (от 773 до 973 К). Эти материалы будут использоваться в мембранах топливных элементов, газовых мембранах и системах контроля горения, а также в металлургии, петрологии, химической кинетике и в топливных элементах. Среди кислородно-ионных проводников большой интерес представляет вольфрамат висмута состава  $\text{Bi}_{23}\text{W}_5\text{O}_{46.5}$ . Замещение позиций вольфрама в кристаллической решетке катионами меди и никеля может привести к увеличению электропроводности.

Поэтому целью данного этапа работы является синтез вольфраматов висмута с общей формулой  $\text{Bi}_{23}\text{W}_{5-x}\text{Me}_x\text{O}_{46.5}$  (Me = Ni, Cu,  $x=0.1-0.4$ ) и исследование их структуры и физико-химических свойств.

Образцы синтезированы твердофазным методом по стандартной керамической технологии. В качестве исходных соединений использовали оксиды соответствующих металлов ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ , NiO и CuO классификации «ос.ч.») в стехиометрических количествах. Отжиг полученных смесей проводили в печи в температурном интервале 600 – 900°C. С помощью рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-3,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение) была определена структура образцов. Рассчитаны параметры элементарной ячейки. Электропроводность образцов определяли методом импедансной спектроскопии (импедансметр Elins Z-3000X) с использованием двухконтактной ячейки в интервале температур 850 – 200°C в режиме охлаждения. По полученным годографам импеданса построены температурные зависимости общей электропроводности образцов.



## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК PbSe(I)

*Будкина В.А., Бельцева А.В. Маскаева Л.Н.*

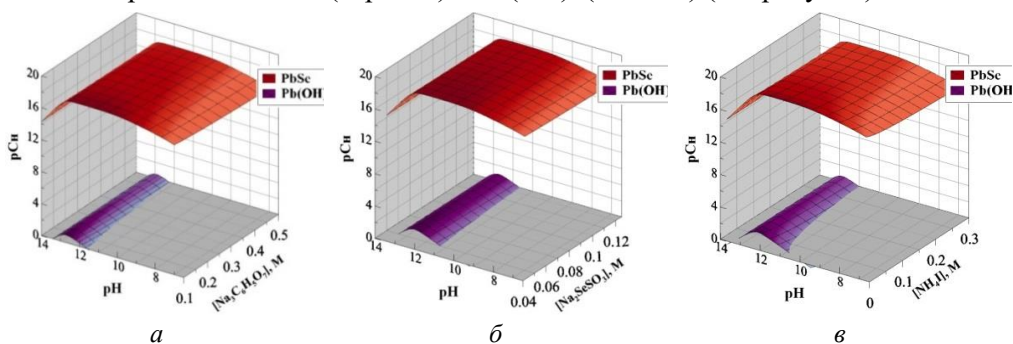
Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Благодаря уникальными электрофизическим и оптическим свойствам наиболее распространенным применением тонких пленок PbSe, легированных йодом в процессе химического осаждения, являются ИаК датчики для приборов ночного видения, систем слежения, поисково-спасательных работ и зондирования окружающей среды. В настоящей работе минимально необходимую концентрацию соли свинца, обеспечивающую получение пленок PbSe(I) и примесной фазы Pb(OH)<sub>2</sub> в системе «Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> - Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> - NH<sub>4</sub>OH - NH<sub>4</sub>I - Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub>», проведено, используя выражения:

$$pC_{\text{H}} = p\text{ПР}_{\text{PbS(FeS)}} - p\alpha_{\text{Pb}^{2+}(\text{Fe}^{2+})} - pk_{\text{H}_2\text{S}} + 2p\text{H}_{\text{H}} - \frac{1}{2}pK_{\text{c}} - \frac{1}{2}p[\text{CSN}_2\text{H}_4]_{\text{H}} - \frac{1}{2}p\frac{\beta_{\text{II}}}{\beta_{\text{S}}} - \frac{2\sigma V_{\text{M}}}{2,3RT r_{\text{кр}}}$$

$$pC_{\text{H}} = p\text{ПР}_{\text{Pb(OH)}_2(\text{Fe(OH)}_2)} - p\alpha_{\text{Pb}^{2+}(\text{Fe}^{2+})} - 2pK_{\text{W}} + 2p\text{H}$$

В результате расчетов впервые построены графические зависимости в координатах «показатель начальной концентрации соли металла pC<sub>H</sub> – концентрация лиганда Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> - (Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub> или NH<sub>4</sub>I) – pH раствора» и определены граничные условия образования PbSe (верхняя) и Pb(OH)<sub>2</sub> (нижняя) (см. рисунок).



Граничные условия образования твердых фаз PbSe и Pb(OH)<sub>2</sub>  
в системе «Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> - Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> - NH<sub>4</sub>OH - NH<sub>4</sub>I - Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub>»  
в зависимости от pH и Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub> (а), Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> (б), NH<sub>4</sub>I (в).

Концентрационная область, находящаяся между поверхностями, отвечающими PbSe и (Pb(OH)<sub>2</sub>), соответствует получению беспримесного селенида свинца в диапазоне pH от 8 до 14. Ниже плоскости, соответствующей Pb(OH)<sub>2</sub> при pH = 12 – 13 возможно совместное осаждение как селенида, так и гидроксида свинца. Стоит отметить, что содержание как лиганда (Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>), так и допанта (NH<sub>4</sub>I) не оказывают влияния в приведенных интервалах концентраций на образование твердой фазы PbSe.

## ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА ТОКОСЪЕМНОГО КОЛЛЕКТОРА НА ВЫХОДНОЕ НАПРЯЖЕНИЕ ЦИНК-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА

*Бурмистров Л.О., Бирюков А.И.*

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

Современные экологические и экономические нормы требуют всё большей эффективности от оборудования для накопления электрической энергии в частности от аккумуляторных батарей. Наиболее распространённые аккумуляторы, такие как литий ионные, хоть и являются наиболее эффективными в области транспорта и носимых гаджетов, однако в сфере резервного хранения энергии у них присутствует ряд недостатков: низкая экологичность и безопасность, высокая стоимость. Оптимальной заменой может послужить водные цинк ионные аккумуляторные батареи.

Объектами исследований в области разработки новых материалов для цинк-ионных батарей является анодные и катодные материалы, а также электролиты. При этом, часто, игнорируется или недостаточно полно раскрыто влияние токосъёмных коллекторов и связующих веществ, которые используются при создании катодов для цинк-ионных аккумуляторных батарей.

В настоящей работе исследовали влияние материалов токосъёмных коллекторов на выходное напряжение батареи. Собрали электрохимическую ячейку, в которой анодом выступал металлический цинк (99,995 %), в качестве электролита использовали раствор 2 моль/л  $ZnSO_4$  с добавкой 0,1 моль/л  $MnSO_4$ . Катодом выступал диоксид марганца в смеси с углеродом и связующим веществом. В качестве связующего вещества использовали гуаровую камедь, поливиниловый спирт, поливинилацетат, агар-агар и альгинат натрия. Катодную массу наносили на токосъёмники из различных металлов. Измеряли напряжение и токовые характеристики полученных ячеек при помощи потенциостата-гальваностата Р-40Х.

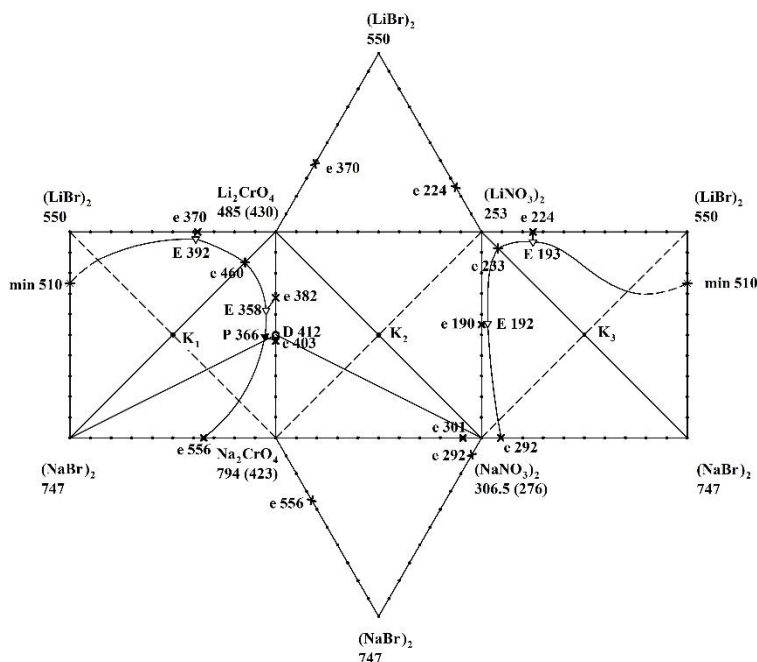
Показано, что катодная масса, изготовленная с использованием поливинилового спирта в качестве связующего вещества, обладает наивысшей стабильностью в электролите, а также обладает высокой адгезией к токосъёмным коллекторам из различных материалов. Катод, изготовленный с использованием медного токосъёмного коллектора, обладает наименьшим выходным напряжением в цинк-ионной батарее и составляет 1,10 В. При этом катоды, изготовленные с использованием титана и нержавеющей стали, показывают выходное напряжение 1,45 и 1,40 В, соответственно. Низкое напряжение с медным коллектором можно связать коррозионными процессами на поверхности меди. Предполагается, что наиболее перспективным материалом может послужить сетка из нержавеющей стали, ввиду ей доступности и устойчивости выходного напряжения.

## АНАЛИЗ ЭЛЕМЕНТОВ ОГРАНИЧЕНИЯ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ $\text{Li}^+, \text{Na}^+ || \text{Br}^-, \text{NO}_3^-, \text{CrO}_4^{2-}$

*Бурчакова Е.О., Бурчаков А.В., Гаркушин И.К.*

Самарский государственный технический университет  
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

Проведен обзор литературы по фазовым равновесиям в элементах ограничения системы  $\text{Li}^+, \text{Na}^+ || \text{Br}^-, \text{NO}_3^-, \text{CrO}_4^{2-}$ . Развертка граневых элементов треугольной призмы составов системы представлена на рисунке. Системы  $\text{Li}^+, \text{Na}^+ || \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  и  $\text{Li}^+, \text{Na}^+ || \text{Br}^-, \text{NO}_3^-$ , ранее экспериментально изучены. В них реализуются эвтектического типа равновесия, причем внутри этих систем наблюдается распад непрерывных рядов твердых растворов состава  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Br}$ . Остальные три системы (см. рисунок) экспериментально не исследованы. В системе  $\text{Li}^+, \text{Na}^+ || \text{NO}_3^-, \text{CrO}_4^{2-}$  проведено разбиение фазового комплекса на симплексы на основе термодинамического расчета энтальпии и энергии Гиббса химической реакции в точке конверсии  $K_2$ . Выполненное разбиение позволяет получить древо фаз системы и спрогнозировать кристаллизующиеся фазы в системе.



Развертка граневых элементов треугольной призмы составов системы  $\text{Li}^+, \text{Na}^+ || \text{Br}^-, \text{NO}_3^-, \text{CrO}_4^{2-}$

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FSSE-2023-0003) в рамках государственного задания Самарского государственного технического университета.*

**ПРОЦЕССЫ ГИДРАТАЦИИ И ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ  
ДОПИРОВАННОГО ГЕКСАГОНАЛЬНОГО ПЕРОВСКИТА  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$**

*Бушуева А.В., Корона Д.В., Анимица И.Е.*

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

Современное общество встревожено вопросами, связанными с экологией. Как рационально использовать природные ресурсы и уменьшить загрязнения окружающей среды? Одним из способов решения экологических проблем являются альтернативные источники энергии, к которым относится водородная энергетика. В её основе лежит создание и эксплуатация твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Задача исследователей состоит в поиске и разработке новых материалов – компонентов ТОТЭ, обладающих комплексом необходимых функциональных свойств.

В настоящей работе синтезированы новые фазы  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ ,  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_{1,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_{18,95}$ ,  $\text{Ba}_7\text{In}_{5,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_{18,95}$ ,  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_{1,95}\text{Zn}_{0,05}\text{O}_{18,975}$ ,  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_{1,85}\text{Zn}_{0,15}\text{O}_{18}$ ,  $\text{Ba}_{6,97}\text{In}_6\text{Al}_{1,95}\text{Si}_{0,05}\text{O}_{19}$ .

$\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  – сложный оксид, являющийся структурой когерентного срастания двух блоков кислород-дефицитной перовскитоподобной фазы  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  и блока катион-дефицитной фазы  $\text{Ba}_3\text{In}_4\text{O}_9$ .

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.

Для гидратированных образцов были проведены исследования ИК-спектроскопии, по результатам которой сделан вывод, что в данных соединениях протоны присутствуют только в форме  $\text{OH}^-$ -групп. По данным термогравиметрического анализа доказано, что изменение массы данных образцов связано с процессом гидратации, выделение иных возможных веществ не наблюдалось. Изученные фазы потенциально способны к поглощению молекул воды из газовой фазы.

Методом электрохимического импеданса измерены зависимости электропроводности от температуры в атмосферах воздуха и азота при различных влажностях. Проводимость во влажной среде выше, чем в сухой как в атмосфере воздуха, так и в атмосфере азота; а при высоких температурах проводимость допированных фаз выше, чем у матричного соединения.

По результатам проведенных исследований доказано, что системы на основе  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  способны к инкорпорированию молекул воды из газовой фазы, а также к проявлению протонной проводимости.

*Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда и Правительства Свердловской области № 24-13-20026.*

**АТТЕСТАЦИЯ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ПЛЁНОК  
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
ИНДИКАТОРНОГО ФЕРРОМАГНИТНОГО ПОКРЫТИЯ**

*Быкова А.А.<sup>(1)</sup>, Кудюков Е.В.<sup>(1)</sup>, Горьковенко А.Н.<sup>(1)</sup>,*

*Лепаловский В.Н.<sup>(1)</sup>, Васьковский В.О.<sup>(1,2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет

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

<sup>(2)</sup> Институт физики металлов УрО РАН,

620108, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, д. 18

Редкоземельные металлы – одни из немногих простых веществ, которым свойственно спонтанное магнитное упорядочение. Оно возникает при относительно низких температурах и характеризуется рядом специфических особенностей, в основе которых лежит осциллирующий характер обменного взаимодействия и высокая магнитная анизотропия. К числу таких особенностей относится многообразие магнитных структур как коллинеарного, так и кирального типов. Интерес к их изучению, носивший в основном академический характер, в последние десятилетия приобрёл и практическую составляющую, ориентированную на новое научно-техническое направление – спинтроннику.

Магнитная структура большинства редкоземельных металлов в массивном состоянии установлена на основе прямых нейтронографических исследований. Своего рода исключением является Sm, для которого применение нейтронографического метода весьма ограничено из-за высокой поглощающей способности. Магнитометрия Sm, особенно в плёночном состоянии также малоэффективна из-за малости атомного магнитного момента и возможного антиферромагнетизма. Таким образом, для изучения магнитной структуры элемента, такого как Sm, необходимы специальные методики.

Данная работа направлена на оценку возможности исследования магнитного состояния плёнок Sm на основе анализа магнитного гистерезиса ферромагнитного покрытия, нанесённого непосредственно на плёнку Sm. Эксперимент выполнен на слоистых плёночных структурах типа glass/Ta(5)/R(100)/Fe<sub>20</sub>Ni<sub>80</sub>(10)/Ta(5), где R = Tb, Ho, Dy, Gd и Sm. Для аттестации их магнитных свойств в диапазоне температур 5–300 К использовались измерительный комплекс PPMS DynaCool, вибромагнитометр LakeShore и керр-магнитометр Evico Magnetics. Выполнен анализ полученных результатов и сделан вывод об ограниченности предложенной методики из-за высокого упорядочивающего действия ферромагнитного слоя на слой редкоземельного магнетика.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект №24-22-00173.*

**СИНТЕЗ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КИСЛОРОД- И КАТИОН-ДЕФИЦИТНЫХ ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ ПЕРОВСКИТОВ**

*Валикаева У.В., Анимица И.Е.*

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

На протяжении нескольких десятков лет учёные заинтересованы в получении новых энергоэффективных материалов. На данный момент по-прежнему активно изучаются оксидные материалы со структурой перовскита или производными от неё, что связано с широкими возможностями их потенциального применения. Изменяя исходную структуру материала, можно добиться необходимых параметров для дальнейшего его применения. Одним из способов преобразования материалов является допирование – внесение атомов иного сорта или группировок атомов в кристаллическую решётку. Иной способ модификации – уменьшение содержания какого-либо компонента. Для ионных проводников оба варианта модификации могут влиять на ионный транспорт, поскольку они приводят к возникновению точечных дефектов в кристаллической решётке. Наличие дефектов в кислородной подрешётке оксидов обуславливает возможность проявления материалами протонной проводимости, поэтому часто при разработке  $\text{O}^{2-}$ - и  $\text{H}^+$ -проводящих электролитов модификация оксидных материалов направлена на изменение стехиометрии кислородной подрешётки. Однако, как показывают немногочисленные на данный момент исследования, улучшению ионного транспорта также может способствовать дефицит катионов в кристаллической структуре оксидов.

Целью работы является синтез гексагональных перовскитов  $\text{Ba}_{7-x/2}\text{In}_6\text{Al}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ , где  $x = 0,05; 0,10; 0,15; 0,2$ , и изучение их физико-химических свойств, в том числе возможность проявления фазами протонной проводимости. Исходное вещество для данных структур –  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ , оно было преобразовано сокращением содержания Ba, что позволило создать катионный дефицит, а также допированием Zr (IV) для сохранения стехиометрии исходного вещества по кислороду. Такие решения были предприняты с целью изучения влияния катионного дефицита на транспортные свойства перовскитов. Исследуемые материалы обладают полупроводниковыми свойствами и могут использоваться в качестве материалов  $\text{O}^{2-}$ -/ $\text{H}^+$ -проводящих мембран в топливных элементах.

Синтез исследуемых веществ осуществлялся твердофазным методом в интервале температур 800–1150 °С. Была проведена их рентгенофазовая аттестация; было установлено, что кристаллическая структура полученных фаз характеризуется гексагональной сингонией. Были проведены исследования транспортных свойств в атмосферах с различной важностью для изучения возможности протонного переноса. Методом термогравиметрического анализа и ИК-спектроскопии исследованы процессы гидратации.

## ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА И КИСЛОРОДНАЯ ЕМКОСТЬ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ НА ОСНОВЕ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ МАНГАНИТОВ КАЛЬЦИЯ

*Ваньшина П.А.<sup>(1,2)</sup>, Кудрякова В.С.<sup>(2)</sup>, Сунцов А.Ю.<sup>(2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> Институт химии твердого тела УрО РАН

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

Одним из наиболее перспективных возобновляемых источников энергии является солнечная энергия. Однако непостоянство солнечной энергии, связанное с изменениями погоды и временем суток, является одним из факторов, ограничивающих ее крупномасштабное использование. Для обеспечения непрерывной работы солнечных электростанций с концентрированной солнечной энергией (КСЭ) можно использовать системы термохимического хранения энергии (ТХЭ).

Системы ТХЭ основаны на применении внутренней теплоты различных химических процессов в повторяющихся циклах удержания тепла. Одним из примеров таких процессов являются обратимые окислительно-восстановительные (О-В) реакции, происходящие в твердофазных соединениях.

Перспективными материалами для ТХЭ являются оксидные системы на основе  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ , которые содержат доступные и дешевые химические элементы и обладают превосходной восстанавливаемостью в условиях ТХЭ, однако претерпевают фазовые переходы при высокотемпературном восстановлении.

Допирование по А-подрешётке катионами  $\text{Sr}^{2+}$  может улучшить фазовую стабильность материалов в условиях восстановления, что очень важно для обеспечения надежной работы системы ТХЭ. А также может способствовать увеличению плотности накопления энергии, что является ключевым параметром для эффективного использования энергии. Кроме того, допирование по В-подрешётке ионами  $\text{Co}^{3+}$  также может привести к заметному увеличению плотности накопления энергии. Если комбинировать допирование по А- и В-подрешёткам указанными катионами, можно ожидать возникновения синергетического эффекта, который потенциально может привести к ещё более значительному улучшению характеристик материалов.

В настоящей работе глицерин-нитратным методом были синтезированы твёрдые растворы с общей формулой  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ , определена кристаллическая структура полученных образцов, предложена модель дефектообразования в оксидах, а также проведены испытания термохимической стабильности керамических гранул, изготовленных из оксидов, в циклическом режиме при температурах от 500 до 1000 °С и последовательном переключении атмосферы воздуха и аргона в течение 130 часов.

## ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ КОБАЛЬТА НА МОРФОЛОГИЮ ТОНКИХ ПЛЕНОК PbS

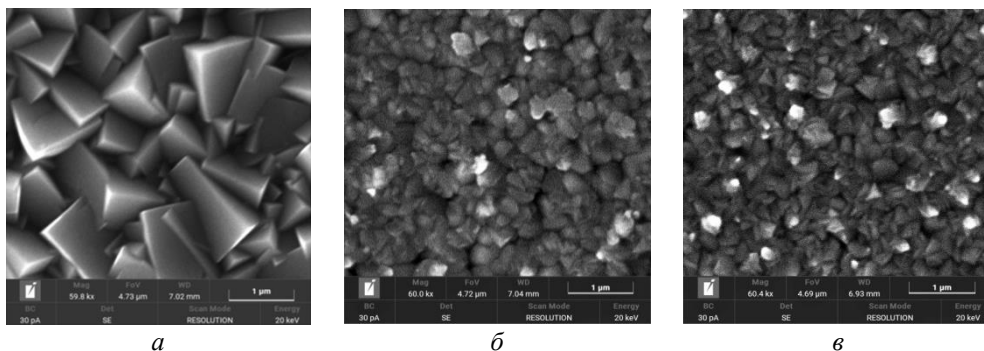
Вармаховская Е.С.<sup>(1)</sup>, Поздин А.В.<sup>(1)</sup>, Маскаева Л.Н.<sup>(1,2)</sup>

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> Уральский институт ГПС МЧС России  
620022, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 22

Практическая значимость и открывающиеся перспективы легирования пленок PbS стимулируют поиск и исследование новых допантов, обеспечивающих получение высокофункциональных пленок в одну технологическую стадию, исключая дополнительный процесс сенсibilизации. Ранее были проведены исследования эволюции морфологии пленок PbS, легированных либо кобальтом, либо йодом, и показано их существенное влияние на функциональные свойства.

Настоящая работа посвящена исследованию морфологии пленок PbS, химически осажденных при 353 К в течение 90 мин на стеклянные подложки в присутствии комбинации допантов  $\text{CoCl}_2$  и  $\text{NH}_4\text{I}$  из реакционной смеси, содержащей 0.04M  $\text{PbAc}_2$ , 0.3M  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , 4.0M  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 0.58M  $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ . Как видно из рисунка, введение обсуждаемой комбинированной добавки кардинально меняет форму, размер и ориентацию зерен, формирующих пленки PbS(I, Co).



Микроизображения пленок PbS (*a*) и PbS(I, Co), осажденных из реакционной смеси, содержащей 0.002M (*б*) и 0.012M (*в*)  $\text{CoCl}_2$  при 0.15M  $\text{NH}_4\text{I}$ .

Пленка PbS (рисунок, *a*) характеризуется плотноупакованной структурой, и состоит из хорошо ограненных кристаллитов со средним размером от 400 до 1200 нм. Одновременное введение в реакционную смесь  $\text{CoCl}_2$  и  $\text{NH}_4\text{I}$  приводит к формированию более однородных со сглаженными ребрами зерен и к уменьшению среднего размера частиц до 200–300 нм (рисунок, *б*) и 100–150 нм (рисунок, *в*). Установлено изменение *n*- на *p*-тип проводимости. Можно высказать предположение, что выявленные особенности морфологии и типа проводимости пленок PbS(I,Co) окажут непосредственное влияние на их функциональные свойства.



## ПОИСК НОВЫХ НЕ ЦИТОТОКСИЧНЫХ ПИГМЕНТОВ ДЛЯ ТАТУИРОВОК

*Васильева А.А.<sup>(1)</sup>, Егорихина М.Н.<sup>(2)</sup>, Алейник Д.Я.<sup>(2)</sup>, Буланов Е.Н.<sup>(1)</sup>*

<sup>(1)</sup> Нижегородский государственный университет  
603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23

<sup>(2)</sup> Приволжский исследовательский медицинский университет  
603005, г. Нижний Новгород, пл. Минина и Пожарского, д. 10

Принимая во внимание дефицит синих неорганических веществ, являющимися цветостабильными, нетоксичными и безвредными для окружающей среды и человека и легко синтезируемыми из доступного сырья, разработка новых неорганических пигментов является крайне актуальной на сегодняшний день. С 4 января 2022 года Европейская комиссия Tattoo-REACH, оценив все риски и последствия от химических веществ, содержащихся в чернилах для татуировок, запретила многие ингредиенты для их производства. Под запрет комиссии попали пигмент синего цвета Pigment Blue 15, который, по их утверждению, имеет низкую чистоту и может содержать опасные соединения. Однако очевидной замены этого пигмента в настоящее время нет.

На сегодняшний день изучение соединений со структурой апатита, их структуры и свойств является одним из наиболее востребованных направлений исследований. Они могут рассматриваться в качестве основы функциональных материалов в медицине, в катализе, в иммобилизации токсичных элементов и пр.; эти соединения малотоксичны и биосовместимы, а также могут обладать антибактериальными и фунгицидными свойствами. В настоящей работе твердофазным методом синтезировано окрашенное в голубой цвет соединение со структурой апатита  $\text{Ca}_{10}(\text{P}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_4)_6\text{O}$ . Проведено комплексное исследование соединения следующими методами: ЭПР, ИК-спектроскопия, СДО, цветометрия, цитотоксичность, СЭМ с рентгеноспектральным микроанализом. Анализ структуры проводили методом Ритвельда. Цитотоксичность  $\text{Ca}_{10}(\text{P}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_4)_6\text{O}$  определяли с помощью стандартного МТТ-анализа, по результатам которого соединению был присвоен нулевой рейтинг цитотоксичности. Ввиду отсутствия цитотоксичности синтезированного соединения оно может быть рекомендовано в качестве холодного пигмента, пигмента для татуировочных чернил. Проведено пробное нанесение суспензии пигмента с помощью татуировочной машинки на тренировочный материал для тату-мастеров на основе ПВХ. Кроме того, ввиду сходства структур костного цемента и апатитового пигмента предполагается, что этот пигмент не вызовет изменения физико-механических показателей цемента. Пигмент может использоваться для окрашивания цемента с целью придать ему отличную от окружающей кости окраску, что позволяет меньше травмировать окружающую костную ткань при повторном ревизионном эндопротезировании.

*Работа выполнена в "Лаборатории химии природных соединений и их синтетических аналогов", созданной при НОЦ "Техноплатформа2035" (проект № FSWR-2024-0002).*

**ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СЛОИСТОГО ПЕРОВСКИТА SrLaAlO<sub>4</sub>***Васин Д.А., Анимица И.Е.*Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В настоящее время зеленая энергетика является одним из приоритетных направлений развития науки и технологий. Зеленая энергетика предполагает использование возобновляемых источников энергии, которые не загрязняют окружающую среду и не истощают природные ресурсы. Среди таких источников энергии можно выделить солнечную, ветровую, гидроэлектрическую, геотермальную, биомассовую и другие. Однако для эффективного преобразования, хранения и передачи энергии необходимы высокопроизводительные твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), которые могут работать при высоких температурах и давлениях. ТОТЭ представляют собой электрохимические устройства, которые прямо преобразуют химическую энергию топлива в электрическую энергию с высокой эффективностью и низким уровнем выбросов.

Один из ключевых элементов ТОТЭ - электролит, который обеспечивает ионную проводимость между анодом и катодом. Электролит должен обладать высокой термической и химической стабильностью, низкой электронной проводимостью и достаточной механической прочностью. Кроме того, электролит должен иметь минимальное сопротивление при контакте с электродами, чтобы уменьшить потери энергии. В последнее время активно исследуются слоистые перовскиты, которые представляют собой класс оксидных соединений с общей формулой  $AA'_nB_nO_{3n+1}$ , где А – щелочноземельный металл, А' - редкоземельный металл и В – трехвалентный металл. Слоистые перовскиты обладают интересными транспортными свойствами, такими как высокая ионная проводимость и низкая теплопроводность. Эти свойства обусловлены наличием слоев со структурой АО, которые разделяют слои с фазой перовскита. Одним из представителей этого класса является SrLaAlO<sub>4</sub>, который имеет тетрагональную структуру с пространственной группой  $I4/mmm$ .

В данной работе представлены результаты исследования транспортных свойств SrLaAlO<sub>4</sub> в широком диапазоне температур и рО<sub>2</sub>. Показана высокая доля ионной проводимости для широкого интервала парциальных давлений кислорода во влажной и сухой атмосферах.

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПРОИЗВОДНЫХ ТРИФЕНИЛСУРЬМЫ С САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

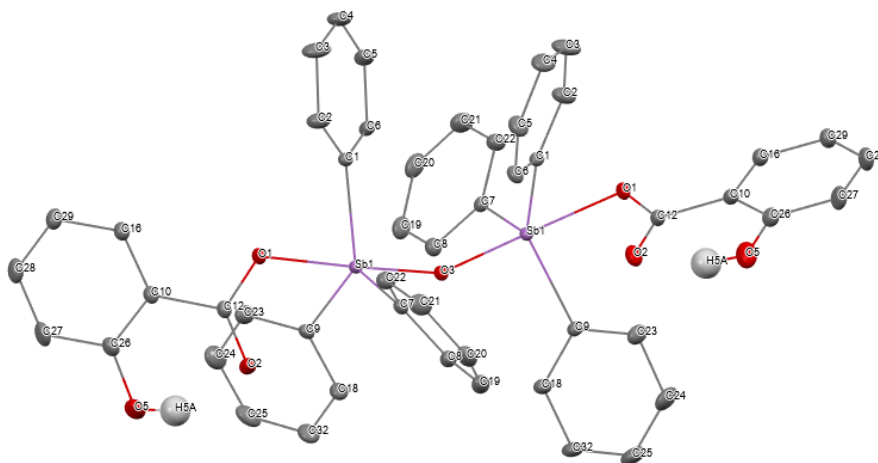
Вахитов В.Р., Гуцин А.В., Сомов Н.В.

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

Дикарбоксилаты триарилсурьмы  $Ar_3Sb(O_2CR)_2$  используются в реакциях кросс-сочетания в качестве арилирующих агентов, изучаются на предмет проявления антилейшманиальной и противоопухолевой активности.

Взаимодействием  $Ph_3Sb$ , *трет*-бутилгидропероксида с салициловой кислотой в соотношении 1:1:2 и 1:1:1 в диэтиловом эфире были получены дисалицилат трифенилсурьмы  $Ph_3Sb(O_2CC_6H_4-OH-2)_2$  (**1**) и  $\mu^2$ -оксо-бис(салицилат трифенилсурьмы)  $(Ph_3SbO_2CC_6H_4-OH-2)_2O$  (**2**), соответственно [1].

Строение полученных соединений было исследовано методами ИК,  $^1H$  и  $^{13}C$  ЯМР-спектроскопии, а также рентгеноструктурным анализом. По данным РСА координация атома металла в производном **1** является промежуточной между тригональной бипирамидой и тетрагональной пирамидой, а в соединении **2** координация обоих атомов сурьмы является тригонально-бипирамидальной, имея структурный параметр  $\tau = 0.93$ . Таким образом, структура  $\mu^2$ -оксо-бис(салицилата трифенилсурьмы) представляет собой две тригональные бипирамиды с общей вершиной в мостиковом атоме кислорода (см. рисунок).



Кристаллическая структура соединения **2**

1. Gushchin A.V., et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2023. Vol. 93(3). P. S1-S9.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, БЧ госзадания, проект FSWR-2023-0025.

РСА данного кристалла был выполнен в рамках госзадания № FSWR-2023-0035.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ СИСТЕМЫ « $1/2\text{Ho}_2\text{O}_3\text{--BaO--}1/2\text{Fe}_2\text{O}_3$ »

*Воробьева А.В., Бастрон И.А., Волкова Н.Е.*

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

В настоящее время многих исследователей привлекают сложные оксиды со структурой перовскита в связи с их уникальным набором физико-химических свойств, к которым можно отнести устойчивость в широком диапазоне температур, высокую электронную и ионную проводимость и химическую стабильность. Все вышеперечисленное позволяет использовать указанные соединения и материалы на их основе во многих областях науки и техники. В частности, перовскитоподобные оксиды находят применение в создании электродов твердооксидных топливных элементов, кислородных мембран, газовых сенсоров и т.д. Следовательно, одной из наиболее перспективных задач современной химии является исследование данных материалов для последующего использования в различных областях. Поэтому целью данной работы является изучение возможности получения, фазового состава и кристаллической структуры сложных оксидов, образующихся в системе « $1/2\text{Ho}_2\text{O}_3\text{--BaO--}1/2\text{Fe}_2\text{O}_3$ ».

Образцы для исследования были приготовлены по глицерин-нитратной технологии с последующим отжигом при температуре 1100 °С на воздухе, в течение 120 часов с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта и последующей закалкой на 1100 °С. Фазовый состав полученных оксидов устанавливали методом порошковой рентгеновской дифракции. Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки ICDD и программного пакета “Fpeak” (ИЕНИМ, УрФУ). Уточнение структурных параметров анализируемых сложных оксидов проведено методом Ле-Бейла в программе «FullProf 2008».

По описанному выше методу были синтезированы образцы следующих составов  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ho}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0.1 \leq x \leq 0.9$  с шагом  $\Delta x = 0.1$ ). Согласно рентгенофазовому анализу, сложные оксиды данного ряда получились неоднородными. Так как, для исследования были выбраны системы с лантаноидом маленьких радиусов, то можно предположить, возможность образования твердых растворов, замещенных по В-подрешетке. Так нами были синтезированы  $\text{BaHo}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$  ( $y = 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.4$ ). Из рентгеновских данных установлено, что образцы  $\text{BaHo}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{BaHo}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{O}_{3-\delta}$  являются однофазными и кристаллизуются в кубической элементарной ячейке с пространственной группой  $Pm\bar{3}m$ . Остальные сложные оксиды получились неоднородными.

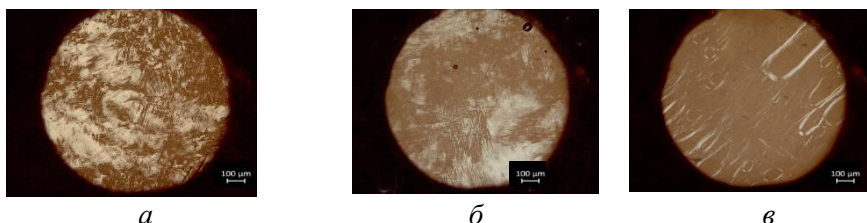
Для однофазных составов из рентгенографических данных рассчитаны параметры элементарных ячеек. По результатам РФА твердых растворов был построен изобарно-изотермический разрез фазовой диаграммы состояния системы  $1/2\text{Ho}_2\text{O}_3\text{--BaO--}1/2\text{Fe}_2\text{O}_3$  при 1100 °С на воздухе.

**ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЛИОТРОПНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТОЧКИ***Галеева А.И., Хуснутдинова Р.И., Заворотько А.Э.,**Крупин А.С., Галяметдинов Ю.Г.*

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

Лиотропные жидкие кристаллы (ЛЖК) и наноматериалы, содержащие люминесцентные углеродные точки (С-точки) представляют большой интерес для таргетированной доставки лекарственных средств.

В данной работе исследование образцов замещённых эфиров диэтиленгликоля методом политермической поляризационной микроскопии (ПОМ) показало, что для базовой ЛЖК системы  $C_{12}DMAO/(H_2O)/C_{10}H_{21}OH$  (45%/50%/5% масс.) и для образца допированными синими С-точками (bCD)  $C_{12}DMAO/(H_2O+bCD, 9 \text{ мг/мл})/C_{10}H_{21}OH$  характерна гексагональная мезофаза, (рис. а). Для базовой композиции  $C_{12}EO_4/(H_2O)/C_{10}H_{21}OH$  (45%/50%/5% масс.) и в образце, содержащем С-точки  $C_{12}EO_4/(H_2O+bCD, 9 \text{ мг/мл})/C_{10}H_{21}OH$  наблюдается ламеллярная лиомезофаза (рис. б). Мезогенные среды  $C_{12}EO_{10}/(H_2O)/C_{10}H_{21}OH$  и  $C_{12}EO_{10}/(H_2O+bCD, 9 \text{ мг/мл})/C_{10}H_{21}OH$  (45%/50%/5% масс.) являются гексагональными ЛЖК (рис. в). В поляризованном и в обычном свете на ПОМ подтверждена гомогенность исследуемых систем. Установлено, что введение С-точек в базовую лиомезофазу  $C_{12}EO_4$  способствует понижению температуры фазового перехода с 44,8 °С до 43,8 °С., а на основе  $C_{12}DMAO$  – с 80 до 77,7 °С. Для ЛЖК сред на базе  $C_{12}EO_{10}$  наблюдалось уменьшение температуры перехода гексагональная мезофаза – изотропная жидкость с 39 до 38,4 °С.



Микрофотографии текстур для систем на основе  $C_{12}DMAO$ (а),  $C_{12}EO_4$ (б),  $C_{12}EO_{10}$ (в), содержащих С-точки в поляризованном свете (x100)

Таким образом, установлено, что введение углеродных точек практически не сужает диапазон существования мезофазы и позволяет регулировать тип и температурный диапазон существования надмолекулярно-организованных структур на основе сурфактантов в водно-деканольных средах.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания на оказание государственных услуг от 29.12.2022 г. № 075-01508-23-00. Тема исследования «Создание научных основ получения новых мультифункциональных материалов широкого спектра применения» (FZSG-2023-0008).*

**ТЕРМОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭНТАЛЬПИЙНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕКОТОРЫХ АМИНОКИСЛОТ  
С МНОГОАТОМНЫМИ СПИРТАМИ В ВОДЕ***Германовичене Э.В.<sup>(1)</sup>, Межевой И.Н.<sup>(2)</sup>*<sup>(1)</sup> Ивановский государственный университет

153025, г. Иваново, ул. Ермака, д. 39

<sup>(2)</sup> Институт химии растворов РАН

153045, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1

Органические растворители используются в различных этапах производства пептидов и белковых соединений. Они могут использоваться для различных целей, включая растворение ионов, регулирование pH, усиление степени извлечения и т.д. Поэтому необходимо исследовать общие принципы функционирования биологически активных веществ (олигопептиды, белки и аминокислоты) в водных растворах. Без изучения физико-химического поведения и закономерностей в чистых органических и водно-органических растворах затруднительно целенаправленно синтезировать новые эффективные лекарственные и фармакологически активные соединения.

Проведен анализ новых и полученных ранее в нашей лаборатории данных по энтальпиям растворения L-аланина, L-серина и L-аспарагина в водных растворах многоатомных спиртов, в том числе «сахарных». Выявлены зависимости термодинамических характеристик растворения аминокислот в водных растворах многоатомных спиртов от степени полярности боковых радикалов биомолекул. Более высокий  $h_{xy}$  для 1,2-пропиленгликоля по сравнению с этиленгликолем связан с наличием в молекуле дополнительной метильной группы, что содействует гидрофобной гидратации. Менее положительный  $h_{xy}$  для глицерина по сравнению с 1,2-пропиленгликолем связан с замещением в молекуле 1,2-пропиленгликоля атома водорода метильной группы на полярную OH-группу, способную образовывать донорно-акцепторные связи.

Коэффициент для двух стереоизомеров  $h_{xy}$  выше для D-сорбита по сравнению с D-маннитом. В D-сорбите OH-группы в положении 2 и 3 пространственно расположены так, что возможно образование внутримолекулярных водородных связей между двумя молекулами спирта. При добавлении к растворителю аминокислот энергии для разрыва связей D-маннит-вода требуется несколько выше по сравнению с его стереоизомером. В результате дегидратация и перестройка структуры растворителя доминируют над прямыми взаимодействиями D-маннит-аминокислота, что выражается в более положительном энтальпийном коэффициенте парного взаимодействия  $h_{xy}$ .

На термохимические параметры взаимодействия аминокислот влияют структурные особенности молекул многоатомного спирта, эффекты структурной перестройки трехкомпонентного раствора (дегидратация взаимодействующих веществ и гидрофобные эффекты) и природа боковых радикалов аминокислот.

## ВЛИЯНИЕ ВОДЫ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ НА $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН С НИКЕЛАТАМИ ЛАНТАНА

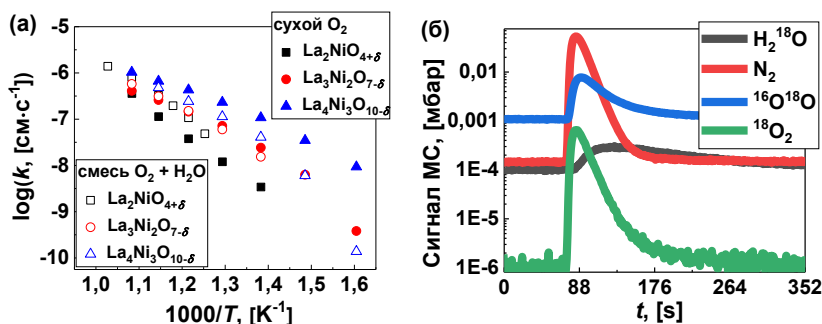
Коновалов И.В.<sup>(1)</sup>, Ходимчук А.В.<sup>(2)</sup>, Захаров Д.М.<sup>(2)</sup>,  
Гилев А.Р.<sup>(1)</sup>, Поротникова Н.М.<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН  
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Сложнооксидные катодные материалы с высокой смешанной кислород-ионной и электронной типами проводимости, такие как никелаты лантана со структурой Раддлесдена-Поппера, стали объектами пристального внимания исследователей. Цель настоящей работы – исследование влияния воды в газовой фазе на кинетику изотопного обмена кислорода с никелатами лантана  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ , где  $n = 1, 2$  и  $3$ .

Методом импульсного изотопного обмена кислорода исследован механизм обмена кислорода газовой фазы с кислородом оксидов  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ,  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  в атмосферах сухого и увлажненного кислорода (смесь  $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  с  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2.6$  кПа при  $T = 22$  °С) в диапазоне температур 300–700 °С при  $p_{\text{O}_2} = 21.3$  кПа. Рассчитаны значения коэффициентов поверхностного обмена кислорода ( $k$ ) для сухой ( $\text{O}_2$ ) и влажной (смесь  $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2.6$  кПа) атмосфер (см. рисунок).



(а) Температурные зависимости коэффициентов поверхностного обмена кислорода ( $k$ ); (б) зависимость сигнала масс-спектрометра для молекул газовой фазы от времени при контакте импульса 1 мл смеси  $\text{N}_2 + ^{18}\text{O}_2$  с  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$

Значения  $k$  увеличиваются в ряду  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta} < \text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta} < \text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  как для сухой, так и для влажной атмосферы. Обнаружена различная тенденция в поведении температурных зависимостей  $k$  для исследованных оксидов  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  (где  $n = 1, 2$  и  $3$ ) в атмосфере сухого и влажного кислорода. Экспериментально показано образование воды  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  в газовой фазе (см. рисунок), указывающее на присутствие протонного переноса в адсорбционном слое оксидов. В работе обсуждаются причины влияния состава газовой фазы на кинетику  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  обмена.

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Ge-ЗАМЕЩЕННОГО ИНДАТА БАРИЯ***Глинский Н.Н., Симонова Т.Д., Корона Д.В., Кочетова Н.А.*Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В последние годы возрос интерес к экологически чистым и возобновляемым источникам энергии, в частности, к водородной энергетике. Одним из актуальных направлений современного материаловедения является поиск твердых сложнооксидных электролитов с высокой кислородно-ионной и протонной проводимостью для создания топливных элементов.

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 в катионную подрешетку индия. Допирование индата бария способствует стабилизации разупорядоченной кубической модификации структуры и обуславливает улучшение электрических свойств.

В настоящей работе для исследования были выбраны образцы  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}(\text{GeO}_4)_x\text{O}_{5-7x/2}$  ( $x = 0.05, 0.1, 0.2$ ). Синтез осуществляли твердофазным методом из предварительно обработанных исходных веществ квалификации ос.ч.:  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{GeO}_2$ . Смесь подвергалась ступенчатому отжигу в течение 12 и 24 часов при температурах 800–1000°C с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта. По данным рентгенофазового анализа (XRD-7000 Maxima, Shimadzu, Япония) Ge-замещенные твердые растворы получены однофазными, при увеличении концентрации германия степень орторомбических искажений уменьшается, стабилизируется кубическая структура типа перовскита.

Методом термогравиметрии (STA 409 PC Luxx, Netzsch, Германия) была подтверждена возможность внедрения воды в структуру  $\text{Ba}_2\text{In}_{1.9}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_{5.05}$ . На одну формульную единицу входит ~ 0.9 моль воды, что соотносится с количеством вакансий кислорода.

Электропроводность была измерена методом электрохимического импеданса (Z-1000P, Elins, Россия) в частотном диапазоне 100Гц – 3МГц в интервале температур 300–900°C в различных атмосферах: сухой и влажный воздух, сухой и влажный азот. Было показано, что замещение позиций индия германием приводит к значительному улучшению электрических свойств. Для всех образцов характерен рост электропроводности во влажной атмосфере воздуха или азота по сравнению с сухой из-за появления протонного переноса. Электропроводность в атмосфере азота ( $p\text{O}_2 = 1 \cdot 10^{-3}$  атм) ниже, чем в атмосфере воздуха ( $p\text{O}_2 = 0.21$  атм), то есть при высоких  $p\text{O}_2$ , наряду с превалирующей ионной проводимостью, образцы имеют вклад дырочного типа проводимости.



**ПРОТОННЫЙ ТРАНСПОРТ В СТРОНЦИЙ-ЗАМЕЩЕННЫХ СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТАХ НА ОСНОВЕ BaLaInO<sub>4</sub>**

*Гнатюк В.Д.<sup>(1)</sup>, Абакумова Е.В.<sup>(1,2)</sup>, Бедарькова А.О.<sup>(1,2)</sup>,  
Тарасова Н.А.<sup>(1,2)</sup>, Анимица И.Е.<sup>(1,2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН  
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

В настоящее время одной из важнейших задач прикладного материаловедения является разработка высокоэффективных функциональных материалов, которые могли бы использоваться в различных электрохимических устройствах как накопители и преобразователи энергии. Основными компонентами таких устройств являются электролит и электроды. Примером такого устройства служит протонный керамический топливный элемент, преобразующий энергию реакции окисления водорода в электрическую энергию. Наиболее изученными материалами с высокими значениями ионной ( $O^{2-}$ ,  $H^+$ ), в том числе и протонной проводимости, являются сложные оксиды со структурой слоистого перовскита. Такие оксиды могут быть использованы в качестве материала электролита твердооксидных топливных элементов. Преимущество использования протонпроводящих сложнооксидных материалов заключается в возможности снижения рабочих температур (до 300–500°C).

Слоистые перовскиты описываются общей формулой  $AA'_nB_nO_{3n+1}$ , 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. В прошлых исследованиях в качестве протонных проводников были изучены монослойные перовскиты  $AA'BO_4$  ( $n = 1$ )  $BaNdScO_4$ ,  $SrLaInO_4$  и другие составы на их основе. Недавно была описана фаза  $BaLaInO_4$  со структурой Раддлсдена-Поппера, представляющая новый класс протонных проводников. Для нее было показано, что донорное и акцепторное допирование катионных подрешеток приводит к увеличению протонной и кислородно-ионной проводимости вплоть до ~1.5 порядка величины. Можно сделать вывод, что проведение изовалентного замещения катионной подрешетки  $BaLaInO_4$  является актуальным с точки зрения более глубокого понимания протонного транспорта в блочно-слоевых структурах.

В настоящем исследовании было проведено изовалентное допирование Ва-подрешетки  $BaLaInO_4$  ионами  $Sr^{2+}$ , пройдена рентгенофазовая аттестация образцов и изучены физико-химические свойства, включая возможность интеркаляции воды и протонного переноса.

**СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И КИСЛОРОДНОЕ СОДЕРЖАНИЕ В СЛОЖНЫХ ОКСИДАХ  $\text{BaDyCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x=0, 0.2, 0.5, 1$ )***Горбушина С.С., Бастрон И.А., Волкова Н.Е.*Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Твердые растворы на основе ферритов и кобальтитов редкоземельных и щелочноземельных металлов являются перспективными материалами для применения в различных областях техники. Благодаря химической и термической, а также высокой электропроводности и подвижности кислородной подрешетки, данные материалы используются в качестве кислородных мембран, электродов топливных элементов. Поэтому целью настоящей работы стало изучение возможности получения, определение фазового состава и кристаллической структуры, а также кислородного содержания сложных оксидов  $\text{BaDyCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0, 0.2, 0.5, 1$ ).

Синтез образцов осуществлялся по глицерин-нитратной технологии на воздухе, с последующим отжигом при 1100 °С в течение 120 часов с промежуточными перетирами в среде этилового спирта. Заключительный отжиг проводился при 1100 °С с последующим медленным охлаждением (100 °С в час) до комнатной температуры. Фазовый состав полученных оксидов устанавливали методом порошковой рентгеновской дифракции. Определение пространственной группы и параметров элементарной ячейки при помощи картотеки в программе «Match!», уточнение – бесструктурным методом Ле-Бейла в программе «FullProf 2016».

По результатам РФА установлено, что из всех синтезированных оксидов получился однофазным только один образец состава  $\text{BaDyCo}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ . Данный образец кристаллизуется в тетрагональной ячейке (пр. гр.  $P4/mmm$ ) со следующими параметрами элементарной ячейки:  $a = b = 3.88 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.55 \text{ \AA}$ .

Для  $\text{BaDyCo}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  было рассчитано абсолютное значение кислорода окислительно-восстановительным титрованием на воздухе при комнатной температуре. Методом высокотемпературной термогравиметрии была изучена кислородная нестехиометрия однофазного образца от температуры.

## КИНЕТИКА ОБМЕНА КИСЛОРОДА ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ С КИСЛОРОДОМ ОКСИДА $\text{BaFeO}_{3-\delta}$

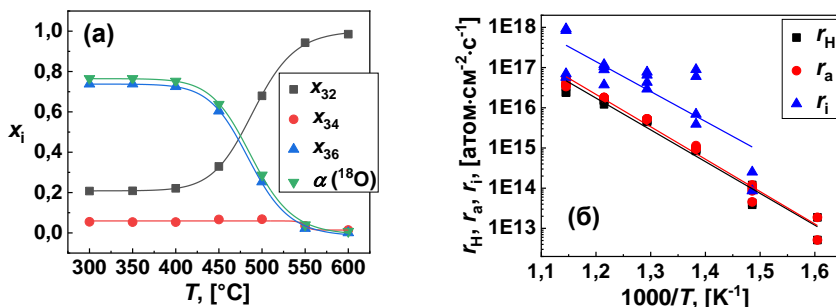
Гордеев Е.В.<sup>(1,2)</sup>, Ходимчук А.В.<sup>(2)</sup>, Захаров Д.М.<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН  
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Материалы со смешанной тройной  $\text{H}^+/\text{O}^{2-}/\text{e}^-$  проводимостью перспективны в качестве катодных материалов твердооксидных топливных элементов на протон-проводящих твердых электролитах (H-SOFC). Многообещающим базовым материалом для катодов H-SOFC являются оксиды на основе феррита бария. Целью настоящего исследования было изучение кинетики взаимодействия кислорода газовой фазы с кислородом оксида  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ .

Исследование кинетики  $^{16}\text{O}_2 / ^{18}\text{O}_2$  обмена проводили методом изотопного обмена кислорода с импульсной подачей изотопно-обогащенной смеси на порошкообразном образце оксида  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  ( $S_{\text{уд.}} \approx 1 \text{ м}^2/\text{г}$ ) в диапазоне температур 300–600 °С при парциальном давлении кислорода 21.3 кПа. Получены температурные зависимости доли изотопа кислорода  $^{18}\text{O}$  ( $\alpha$ ) и концентраций молекул кислорода  $^{16}\text{O}_2$ ,  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  и  $^{18}\text{O}_2$  в газовой фазе от времени (см. рисунок, а).



Температурные зависимости (а) доли изотопа  $^{18}\text{O}$  и концентраций молекул кислорода  $^{16}\text{O}_2$ ,  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  и  $^{18}\text{O}_2$  в газовой фазе; (б) скоростей межфазного обмена, диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода для оксида  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$

Анализ экспериментальных данных показал, что механизм обмена кислорода между газовой фазой и оксидом  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  описывается в рамках двухступенчатой модели, включающей в себя две последовательные стадии обмена: диссоциативная адсорбция и инкорпорирование кислорода. Обнаружено, что скорость-определяющей стадией процесса обмена кислорода является диссоциативная адсорбция (см. рисунок, б). В работе обсуждаются соответствующие модели для описания кинетики изотопного обмена в системе «газообразный кислород – оксид».

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-00086, <https://rscf.ru/project/24-23-00086/>.

**ПОВЫШЕНИЕ МОЩНОСТИ СИММЕТРИЧНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ЧЕРЕЗ ДОПИРОВАНИЕ НЕСУЩЕГО (La,Sr)(Ga,Mg)O<sub>3-δ</sub> ЭЛЕКТРОЛИТА И ИМПРЕГНИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДОВ**

*Гордеев Е.В.<sup>(1,2)</sup>, Антонова Е.П.<sup>(1,2)</sup>, Осинкин Д.А.<sup>(1,2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620066, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

<sup>(2)</sup> Уральский федеральный университет

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

Твёрдоокисидные топливные элементы – это высокоэффективные электрохимические устройства, способные перерабатывать энергию окисления газа-топлива в электрическую энергию с высоким КПД. Одна из конструктивных моделей таких устройств, а именно симметричная, является технологически перспективной конфигурацией, так как в качестве электродных слоёв выступают материалы одинакового химического и фазового состава. Целью данной работы было улучшение мощностных характеристик симметричного топливного элемента с помощью импрегнирования симметричных Sr<sub>2</sub>Fe<sub>1.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>O<sub>6-δ</sub> электродов и частичного замещения галлия в несущем электролите на железо La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8-x</sub>Fe<sub>x</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> ( $x = 0; 0.1$  и  $0.2$ ).

Порошковые материалы были синтезированы с помощью традиционного твердофазного метода. Слой несущего электролита в виде таблетки толщиной ~ 550 мкм получен холодным одноосным прессованием. Электродные слои нанесли на противоположные поверхности электролита с помощью трафаретной печати и припекали при температуре 1050 °С в течении 2 ч. После получения ячейки оба электрода были импрегнированы насыщенным раствором смеси нитратов празеодима и никеля, с последующим обжигом при 600 °С в течении 1 ч. Испытание симметричных электрохимических ячеек в режиме топливного элемента проводилось с помощью электрохимического комплекса фирмы Solartron. Самое высокое значение максимальной плотности мощности у симметричных ячеек без импрегнирования показала ячейка на несущем электролите с мольной долей железа  $x = 0.1$ , а именно 380, 180 и 80 мВт/см<sup>2</sup> при температурах 800, 700 и 600 °С, соответственно. Импрегнирование электродов раствором нитратов празеодима и никеля повышают эффективность ячейки почти в 2 раза, за счёт увеличения скоростей обмена кислорода между газовой фазой и электродным слоем, а также увеличения скорости диссоциации адсорбированного водорода на аноде. Таким образом значение максимальной плотности мощности для симметричной ячейки на несущем электролите с мольным содержанием железа  $x = 0.1$  возросло до 650 мВт/см<sup>2</sup> при 800 °С.

Анализ омического и поляризационного сопротивления ячеек показал, что для дальнейшего увеличения мощностных характеристик в первую очередь необходимо увеличивать удельную проводимость электролита, что станет предметом дальнейших исследований и будет заключаться в подборе спекающих добавок и отработке новых методов синтеза и подходов по уменьшению толщины.

## СИНТЕЗ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МИКРОСТРУКТУРА ДОПИРОВАННЫХ МЕДЬЮ ФЕРРИТОВ ПРАЗЕОДИМА-БАРИЯ В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ И ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ АТМОСФЕРАХ

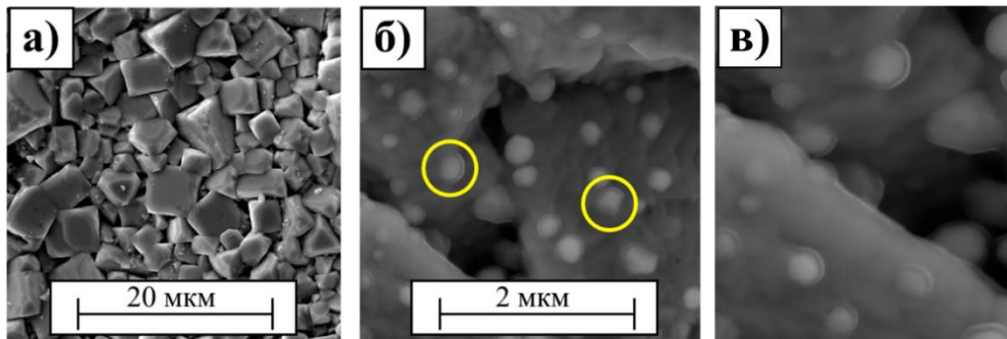
Гордеева М.А., Медведев Д.А.

Институт Высокотемпературной Электрохимии  
620066, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20  
Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Электродные материалы на основе ферритов являются перспективными материалами для применения в различных электрохимических устройствах. Данное исследование посвящено получению и изучению феррита празеодима-бария, допированного медью, для применения в качестве симметричных электродов твердооксидных топливных элементов и протон-керамических топливных элементов.

Порошки состава  $\text{Pr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{FeCu}_x\text{O}_{3-\delta}$  получали стандартным цитрат-нитратным методом сжигания. Из порошковых материалов формировали керамические таблетки. Относительная плотность керамики, определенная геометрическим методом, составила 95 %. По результатам рентгенофазового анализа (Rigaku Co. Ltd., Япония) было установлено, что все образцы демонстрируют однофазную структуру перовскита (пространственная группа *Pm-3m*). Рефлексов примесных фаз не обнаружено.

Одним из важнейших параметров для симметричных электродов является фазовая стабильности в восстановительной атмосфере. Поэтому образцы керамики (рисунок а) подвергали обжигу в атмосфере влажного водорода при температуре 900 °С в течение 10 ч. На поверхности восстановленных образцов (рисунок, б) наблюдается выделение наночастиц, которые представляют собой core-shell структуру (т. н. частица ядро-оболочка), ядром образовавшейся частицы является преимущественно медь, в то время как оболочкой служат частицы восстановленного железа.



Микроструктура керамического образца  $\text{Pr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{FeCu}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  до (а) и после (б) восстановительного обжига. Желтым выделена образовавшаяся core-shell структура (частица ядро-оболочка) (в)

**АССОЦИАЦИЯ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТА  $\text{Mo}_{132}$  С ТЕТРАЦИКЛИНОМ***Гусейнова А.А., Тонкушина М.О., Остроушко А.А.*Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Нанокластерные полиоксометаллаты (ПОМ) вызывают большой интерес благодаря уникальной структуре и относительной простоте их синтеза. Специфические свойства нанокластерных полиоксометаллатов делают их перспективными для применения в медицине, как благодаря собственной биологической активности, так и в качестве средств адресной доставки в организме. Одним из важных классов биоактивных молекул, ассоциация которых с ПОМ может найти приложение в биотехнологии, являются антибиотики. Один из представителей антибиотиков широкого спектра действия – тетрациклин (ТЦ). Его высокая противомикробная активность и относительно низкая стоимость приводят к широкому использованию в медицине. При ассоциации ПОМ с ТЦ в растворе образуются наночастицы, которые могут являться средством адресной доставки лекарственного препарата, в том числе – ионофоретической.

В данной работе рассматривается возможность образования ассоциата ТЦ с  $\text{Mo}_{132}$  и анализ полученного соединения методом ИК-спектроскопии, КР-спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. По полученным результатам можно сделать вывод о том, что ТЦ самопроизвольно связывается с  $\text{Mo}_{132}$  в водном растворе. На основе данных колебательной ИК- и КР-спектроскопии установлено сохранение целостности структуры ПОМ при взаимодействии с ТЦ, а также были установлены центры связывания молекулы ТЦ с поверхностью ПОМ. При ассоциации в спектре ТЦ появляется новая полоса колебаний  $\text{cm}^{-1}$ , которую можно отнести к относительно свободной карбонильной группе  $\text{C}=\text{O}$ . Можно предположить, что высвобождение группы  $\text{C}=\text{O}$ , как и в комплексе  $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ -тетрациклин, происходит следующим образом: связывание ТЦ с ПОМ через группы  $-\text{SOH}$  на кольцах В и D вызывает исчезновение таутомерного протона и, следовательно, высвобождение группы  $-\text{CO}$  на кольце С из взаимодействия с ним. Низкочастотный сдвиг  $\nu$  ( $\text{Mo}=\text{O}$ )  $964 \rightarrow 928 \text{ cm}^{-1}$  в спектре  $\text{Mo}_{132}$  при ассоциации вероятно происходит за счет образования координационной связи или электростатического взаимодействия с тетрациклином. Данные РФЭС показали изменения валентного состояния молибдена при связывании тетрациклина с  $\text{Mo}_{132}$ .

Описанные выше ассоциаты перспективны для использования в медицине для целенаправленной борьбы с инфекционными заболеваниями, а также для исследования биохимических и биологических процессов в организмах. Более подробные исследования по взаимодействию полиоксометаллатов с тетрациклином могут помочь в разработке новых препаратов и методов лечения различных заболеваний.

*Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования РФ, проект 123031300049-8.*

**ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В ЖЕЛЕЗО-ЗАМЕЩЕННОМ  
СЛОИСТОМ ПЕРОВСКИТЕ НА ОСНОВЕ  $BaLaInO_4$** 

*Давлетбаев К.<sup>(1,2)</sup>, Абакумова Е.В.<sup>(1,2)</sup>, Бедарькова А.О.<sup>(1,2)</sup>,  
Тарасова Н.А.<sup>(1,2)</sup>, Анимица И.Е.<sup>(1,2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН  
620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Использование водорода в качестве источника дешевой и чистой энергии является одной из приоритетнейших целей для обеспечения энергетической и экономической безопасности современного общества. На сегодняшний день ведутся активные исследования материалов способных в дальнейшем найти применение в водородной энергетике. Так, применение находят топливные элементы на основе твердых оксидов, способные функционировать при высоких температурах. Стремление к понижению значений рабочих температур привело к открытию соединений, ионный транспорт которых обусловлен движением ионов водорода-протонных проводников. Данный класс веществ характеризуется пониженными значениями рабочих температур: 300–700 °С, а также большим диапазоном соединений, которые могут быть отнесены к указанному классу. Также одним из важнейших параметров, влияющим на долговечность и предсказуемость топливного элемента, является сходная химическая природа материала катода и анода.

Широкое распространение получили соединения с блочно-слоевой структурой, характеризующиеся наличием последовательно чередующихся перовскитных блоков и находящимися между ними слоями со структурой типа каменной соли, общую формулу которых можно представить в виде  $(AO)(A'BO_3)$ . 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. Внедрение в кристаллическую решетку протонного проводника ионов переходного металла повышает значения электронной проводимости соединения, что позволяет использовать его в качестве электрода топливного элемента.

В настоящей работе был синтезирован ряд железо-замещенных слоистых перовскитов на основе  $BaLaInO_4$ , для характеристики гомогенности полученных систем был применен рентгенофазовый анализ. Было отмечено уменьшение параметров и повышение симметрии кристаллической решетки составов при увеличении концентрации железа. Были получены и проанализированы электрические свойства с помощью двухконтактного и четырехконтактного методов при варьировании параметров среды ( $T$ ,  $pH_2O$ ,  $pO_2$ ).

*Работа выполнена при поддержке фонда РНФ, проект №22-79-1003.*

**ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ  
ОКСИДОВ ПРАЗЕОДИМА, ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА ПРИ 1100 °С**

*Давыдова М.В., Волкова Н.Е., Черепанов В.А.*

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

Соединения, созданные на основе перовскитов состава  $ABO_3$  (A – PЗЭ или ШЗЭ B – 3d-металл), обладают рядом достоинств: высокой электронной и ионной проводимостью, термическую и химическую стабильность. Благодаря этим свойствам данные материалы находят свое применение качестве электродов топливных элементов, кислородных мембран, катализаторов дожигания выхлопных газов и т.д. В рамках настоящей работы изучены область гомогенности и кристаллическая структура твердых растворов в системе Pr–Fe–Co–O.

Синтез образцов для исследования осуществлялся по глицерин-нитратной технологии. Заключительный отжиг проводили при температуре 1100 °С на воздухе с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта и последующей закалкой на комнатную температуру. Фазовый состав полученных оксидов контролировался рентгенографически.

Согласно результатам РФА закаленных образцов установлено, что при 1100 °С на воздухе образуются непрерывный ряд твердых растворов  $PrFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$   $0 \leq x \leq 1.0$ . Рентгенограммы однофазных оксидов удовлетворительно описываются в рамках орторомбической ячейки пространственной группы *Pbnm*.

Для всех однофазных образцов в системе Pr–Fe–Co–O рассчитаны параметры элементарной ячейки и координаты атомов. Установлено, что при увеличении концентрации кобальта в образцах  $PrFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$  параметры и объем элементарной ячейки сложных оксидов монотонно уменьшаются, что можно объяснить с точки зрения размерных эффектов.

По результатам РФА всех исследуемых образцов, закаленных на комнатную температуру, диаграмма состояния системы  $1/2Pr_2O_3$ –CoO– $1/2Fe_2O_3$  при 1100 °С на воздухе была разбита на 6 фазовых областей.



**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК  
ПРОЦЕССА СОРБЦИИ ИОНОВ Ni (II)  
НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДРЕВЕСНЫХ ОПИЛКАХ**

*Дворянкин Д.Ю., Первова И.Г., Клепалова И.А.*

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

Изучение термодинамики адсорбционных явлений является необходимым звеном решения задач целенаправленного синтеза сорбционных материалов с заданными свойствами и способствует поиску новых областей их практического применения. В настоящее время в качестве адсорбентов наиболее привлекательны целлюлозо-содержащие отходы деревообработки в связи с их экологичностью, высокой доступностью исходного сырья и удешевлением процесса сорбционной очистки.

С целью увеличения степени сродства неорганических поллютантов сточных вод к сорбентам на основе сосновых опилок (нативный образец 1) в исследовании были применены различные варианты модифицирования их поверхности: термическая (при  $300 \pm 10$  °C в течение 35 минут с получением образца 3) и химическая обработка (при  $80 \pm 5$  °C в среде 5н  $\text{HNO}_3$  – образец 2), а также комбинация обжига с последующим активированием азотной кислотой (образец 4). Для выявления механизма извлечения ионов никеля (II) из водных сред с помощью модифицированных углеродных сорбентов 1-4 были построены изотермы и по величинам констант адсорбции Ленгмюра в работе рассчитаны термодинамические параметры процесса сорбции (см. таблицу).

**Термодинамические параметры процесса адсорбции ионов Ni (II)  
углеродными сорбентами**

Определяемая характеристика	Углеродный сорбент			
	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4
Константа сорбции: при 298 К	1,26	1,66	10,84	1,56
при 353 К	0,14	0,55	0,37	0,69
$\Delta G^\circ$ , кДж/моль	-0,58	-1,25	-5,89	-1,10
$\Delta H$ , кДж/моль	-35,06	-17,61	-53,71	-13,04
$\Delta S$ , Дж/ (моль·К)	-97,68	-46,33	-135,44	-33,82

Отметим, что для всех образцов значение энтальпии  $\Delta H$  и изобарно-изотермического потенциала  $\Delta G$  имеют отрицательные значения, что соответствует физической сорбции и свидетельствует о самопроизвольности процесса. Наибольшее влияние на значения термодинамических параметров исследуемых углеродных сорбентов оказала термическая обработка сосновых опилок, сопровождающаяся деструктивным воздействием на пористую структуру древесных отходов и изменением функциональных групп целлюлозы и лигнина.

## КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И СИНТЕЗ БИНАРНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ, НИОБИЯ, ЖЕЛЕЗА, ТИТАНА И ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ

*Дворянова Е.М., Блатова О.А.*

Самарский государственный технический университет  
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

Проведен кристаллохимический анализ бинарных интерметаллидов, образующихся в системах Fe-Al, Fe-Ti, Ti-Ni, Cu-Al, Al-Ti, Al-Nb, с использованием программного комплекса ToposPro (<https://topospro.com>). Впервые построена полная топологическая классификация всех структурно изученных фаз и определены механизмы трансформации различных топологических типов друг в друга. Установлены зависимости особенностей связности структур от их химического состава и структуры чистых металлов, образующих соответствующую бинарную фазу.

Синтез интерметаллидов FeTi, TiNi, Fe<sub>3</sub>Al, CuAl<sub>2</sub>, Cu<sub>0,1</sub>Al<sub>0,9</sub>, Ti<sub>0,3</sub>Al<sub>0,7</sub>, Cr<sub>7</sub>Al<sub>45</sub>, Nb<sub>3</sub>Al и др. проводили методом механического сплавления в планетарной шаровой мельнице Retsch PM 100 (Германия) в атмосфере аргона с использованием стальной гарнитуры. В качестве контролирующего агента использовали стеариновую кислоту, чтобы избежать налипания порошков металлов к шарам и стенкам размольного стакана.

Некоторые образцы после механической активации дополнительно подвергались искровому плазменному спеканию (SPS) на установке LABOX 3010-K (Япония). Для спеченных методом SPS образцов проводили определение химического состава материала образцов, оценку микроструктуры материала образцов, изменение микротвёрдости материала образцов.

Определение химического состава материала образцов, в том числе включений, проводилось на микрошлифах с помощью приставки для проведения локального энергодисперсионного анализа INCAx-Act (пр-во Oxford Instruments, Великобритания) к растровому электронному микроскопу VEGA3 SBH (пр-во TESCAN, Чехия). Оценка микроструктуры металла после химического травления образцов осуществлялась с помощью оптического микроскопа Альтами (пр-во Альтами, Россия) и растрового электронного микроскопа VEGA3 SBH (пр-во TESCAN, Чехия).

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре ARL X'TRA. Съёмка дифрактограмм осуществлялась на излучении Cu-K<sub>α</sub> 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. Во всех случаях на дифрактограммах обнаруживалось присутствие интерметаллидной фазы с различными примесями.

*Работа поддержана Российским Научным Фондом (проект № 24-23-00117).*

## ИССЛЕДОВАНИЕ СЕНСОРНЫХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЁНОК $Cd_xPb_{1-x}S$ , СИНТЕЗИРОВАННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ СОЛЕЙ КАДМИЯ

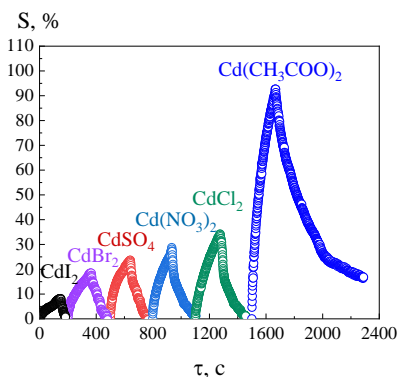
Дёмина Д.А.<sup>(1)</sup>, Селянина А.Д.<sup>(1)</sup>, Маскаева Л.Н.<sup>(1,2)</sup>

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> Уральский институт ГПС МЧС России  
620137, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 22

Наиболее распространёнными материалами для газовых сенсоров резистивного типа являются смешанные оксиды металлов. Однако такие сенсоры требуют подогрева до высоких рабочих температур 423–1173 К, что усложняет их конструкцию и увеличивает стоимость производства. Решением этой проблемы, по нашему мнению, могут стать плёнки твердых растворов в системе CdS-PbS, полученные простым и экономичным методом химического осаждения. При этом данные соединения обладают развитой поверхностью благодаря образованию различных дефектов (динамических и статических), связанных с искажением решетки, что позволяет создавать на их основе датчики, чувствительные к токсичным газам, работающие при комнатной температуре (20–25 °С).

Представленные исследования демонстрирует возможность использования сенсорных элементов на основе химически осажденных тонких пленок твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  для определения в воздушной среде содержания аммиака  $NH_3$ . На рисунке приведена величина отклика ( $S$ ) плёнок твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$ , полученных в присутствии различных солей кадмия при 1120 ppm  $NH_3$  (800 мг/м<sup>3</sup>) и температуре 25 °С. Таким образом, в качестве сенсорного элемента в резистивных датчиках для определения аммиака в воздушной среде при комнатной температуре (25 °С) можно рекомендовать пленки твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$ , полученные с использованием ацетата кадмия.



Зависимость величины отклика ( $S$ ) плёнок  $Cd_xPb_{1-x}S$ , полученных из реакционных смесей, содержащих 0.08 моль/л соли кадмия ( $CdI_2$ ,  $CdBr_2$ ,  $CdSO_4$ ,  $Cd(NO_3)_2$ ,  $CdCl_2$ ,  $Cd(CH_3COO)_2$ ) при 1120 ppm  $NH_3$  (800 мг/м<sup>3</sup>) и  $t = 25$  °С

## ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ

*Дьяконова А.И., Коваленко Л.Ю., Бурмистров В.А.*

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

Полисурьмяная кислота (ПСК) состава  $H_2Sb_2O_6 \cdot nH_2O$ ,  $2 < n < 4$ , кристаллизуется в структурном типе пирохлора (пр. гр. симм.  $Fd\bar{3}m$ ), имеет перспективы применения как сорбент ионов металлов различного заряда. Однако спорным остается вопрос о механизме сорбции ионов. Ряд исследователей считают, что реакции обмена протекают в гексагональных каналах структуры, другие утверждают о преобладании поверхностных процессов. В связи с этим целью работы было изучение ионного обмена  $H^+$  ионов ПСК на ионы  $Na^+$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  (Me).

Для исследования кинетики ионного обмена к суспензиям ПСК приливали заданное количество 0.1М растворов  $Na_2SO_4$ ,  $CdSO_4$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$ . Измерение pH суспензии осуществляли с помощью pH-метра «Мультитест ИПЛ-311». Рентгенофазовый анализ образцов проводили на ДРОН-3М (фильтрованное  $CuK\alpha$ -излучение). На рентгенограммах образцов после ионного обмена фиксируется набор рефлексов, отвечающих структурному типу пирохлора. Однако происходит перераспределение интенсивности рефлексов, что свидетельствует о размещении ионов Me в гексагональных каналах структуры.

Кислотность водной суспензии ПСК имеет значение 2.5. В начальный момент времени при добавлении порции соли металла наблюдается понижение pH. В растворе увеличивается количество ионов  $H^+$ , что свидетельствует о протекании ионного обмена. С течением времени pH выходит на равновесные значения. В таблице приведены значения изменения pH суспензии ПСК ( $\Delta pH$ ), время ионного обмена, которое определяли по выходу величины pH на равновесные значения. Считали, что полное замещение  $H^+$  ионов ПСК на ионы металла происходит при равновесных значениях pH.

### Характеристики ионного обмена

Ионный обмен	Количество Me, моль	$\Delta pH$	$t$ , с
$H^+/Na^+$	0.5	0.11	13200
$H^+/Cd^{2+}$	0.5	0.13	16800
$H^+/Fe^{3+}$	0.5	0.06	7300

Ионы  $Na^+$  и  $Cd^{2+}$  имеют одинаковый радиус (0.097 пм), но разный заряд, поэтому при замещении  $H^+/Cd^{2+}$  должно выделяться большее количество  $H^+$  в раствор, что и фиксируем по величине  $\Delta pH$  (см. таблицу). Ионы  $Fe^{3+}$  имеют меньший радиус (0.067 нм) и больший заряд, поэтому предполагали, что будет наблюдаться увеличение  $\Delta pH$  и времени ионного обмена. Однако при добавлении раствора соли  $Fe^{3+}$  фиксируется наименьшие  $\Delta pH$  и время ионного обмена. Вероятно, ионы  $Fe^{3+}$  не входят в структуру ПСК, а сорбируются на поверхности частиц.

**ПЕРЕРАБОТКА АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ  
ОБРАЗОВАНИЙ В ПЛАЗМЕННОМ РЕАКТОРЕ***Егорова В.В.<sup>(1)</sup>, Поваляев П.В.<sup>(1,2)</sup>, Францина Е.В.<sup>(1,2)</sup>, Петрова Ю.Ю.<sup>(1)</sup>*<sup>(1)</sup> Сургутский государственный университет  
628400, г. Сургут, пр. Ленина, д. 1<sup>(2)</sup> Томский политехнический университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30

В условиях нового этапа экономического развития все большее внимание уделяется проблемам рационального использования природных ресурсов, в частности, в нефтяной промышленности. Нефтяные отходы в основном используют в качестве кровельных материалов, строительных материалов, в производстве дорожного битума, что негативно влияет на окружающую среду, увеличивая содержание углерода в атмосфере, при этом это не отражает весь потенциал их возможного применения.

Целью данного исследования является исследование возможности переработки асфальтосмолопарафиновых образований (АСПО), представляющих собой отходы нефтяной промышленности, в электродуговом реакторе для получения полезных углеродных материалов.

Объектом исследования послужили АСПО, парафинового типа, образующиеся при хранении нефти и нефтепродуктов, с содержанием механических примесей 0.92 масс. %. Переработку АСПО в полезные углеродные материалы проводили в электродуговом безвакуумном реакторе открытого типа с горизонтальным расположением электродов.

При переработке АСПО проводили серию экспериментов с разной силой тока 50, 75, 100 и 125 А и времени инициирования разряда 30 с. Показано, что при 50 А за 30 с переработка АСПО была не полной и на дне тигля осталась аморфная фракция непереработанного АСПО. По результатам рентгенофазового анализа (Shimadzu XRD 7000s) установили, что при увеличении силы тока степень графитизации возрастает, поскольку увеличивается интенсивность пиков графита на рентгенограмме. Образцы, полученные при 100 и 125 А имеют графитоподобную структуру. В структуре образца, полученного при 75 А, на рентгенограммах отметили присутствие аморфного гало.

Следовательно, в данной работе была подтверждена возможность получения углеродных материалов из нефтяных отходов и подобраны оптимальные условия для плазменной переработки нефтяных отходов с низкими энергетическими затратами (100 А, 30 с).

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 22-13-20016) в СурГУ и ТПУ.*

## РУТЕНЕВО-ЖЕЛЕЗНЫЙ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ПРОЦЕССА СОВМЕСТНОЙ КОНВЕРСИИ АНИЗОЛА И ТИОФЕНА

*Емельянова С.Д., Степачёва А.А.*

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

Одними из самых больших экологических проблем являются – истощение топливных ресурсов земной коры и накопление крупнотоннажных углеродосодержащих отходов. Совместная конверсия нефтяного сырья и биомассы представляет большой интерес в качестве решения этих двух проблем, так как с ее помощью возможно получение биотоплива.

Процесс совместной конверсии осуществляли в мультиреакторной системе PARR – 5000. В реактор вносили точно взвешенное количество катализатора, 1,000 г смеси, состоящей из анизола и тиофена (2:1 по массе), 30 мл растворителя. Реактор герметизировали и трижды продували азотом. После продувки устанавливали рабочее давление азота – 10 атм и температуру – 270 °С.

Процесс проходит в сверхкритическом растворителе, который позволяет снизить потребление водорода в гидроочистке, предотвращает закоксовывание катализатора, а также позволяет снизить температуру процесса.

Для данного процесса был синтезирован магнитоотделяемый рутенево-железный катализатор на основе мезопористого оксида кремния, который обладает высокой гидрирующей активностью и способствует разрыву связей C-C, C-O, C-S. Характеристики катализатора представлены в таблице.

**Характеристики магнитоотделяемого катализатора**

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_p$ , мл/г	Концентрация, мас. %		Поверхностная конц-я, мас. %		Форма Ru	Форма Fe
			Ru	Fe	Ru	Fe		
SiO <sub>2</sub>	376	0.14	-	-	-	-	-	-
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub>	312	0.12	-	20.0	-	15.2	-	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Ru-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> - SiO <sub>2</sub>	277	0.10	2.0	19.7	11.0	14.7	RuO <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>

Испытания синтезированного магнитоотделяемого катализатора при совместной конверсии анизола и тиофена в сверхкритической среде показали, что катализатор позволяет достичь конверсии и селективности до 95 %, благодаря высокой площади поверхности и высокой концентрации Ru и Fe.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 22-79-10096).*

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ НИОБАТА ВИСМУТА  
СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА, ЗАМЕЩЕННОГО Mg, Ta, V***Еремина В.Р., Каймиева О.С.*Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Среди материалов, рассматриваемых в качестве перспективных СВЧ-диэлектриков, выделяют ниобат висмута со структурой пирохлора ( $A_2B_2O_7$ ).  $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Zn_{0.5}Nb_{1.5})O_7$  имеет высокое значение диэлектрической константы, равное 150 и относительно низкие диэлектрические потери  $10^{-4}$ . В настоящее время ведут работы по изучению возможности многоэлементного замещения по подрешетке А и В, благодаря чему можно в значительной степени повлиять на свойства полученных соединений.

Цель работы заключается в получении ниобатов висмута со структурой пирохлора, замещенных Mg, Ta, V по В подрешетке, с последующим исследованием структуры, стабильности и диэлектрических свойств.

В работе методом твердофазного синтеза в интервале температур 600-1150 °С с шагом 100 °С с промежуточными перетираниями после каждой стадии синтеза были получены следующие соединения  $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Zn_{0.5}Nb_{1.5})O_7$ ,  $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Zn_{0.25}Mg_{0.25}Nb_{0.75}Ta_{0.75})O_7$ ,  $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Zn_{0.25}Mg_{0.25}Nb_{0.75}V_{0.75})O_7$ ,  $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Zn_{0.5}Nb_{0.75}Ta_{0.45}V_{0.3})O_7$ . Фазовый состав определяли по дифрактограммам, полученным на дифрактометре ДРОН-3, с использованием программ Fpeak и Match-DEMO. Обнаружено, что образцы имеют кубическую структуру (пр.гр.  $Fd\bar{3}m$ ). Однофазным получен только  $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Zn_{0.5}Nb_{1.5})O_7$ . Параметры элементарной ячейки рассчитаны в программе Celref ( $a = 10.5381 \text{ \AA}$ ).

## СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЕПРЕССОРНО-ДИСПЕРГИРУЮЩИХ ПРИСАДОК НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА ЛЕТНИХ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ.

*Жаркова М.А., Новгородцева А.А., Францина Е.В.*

Сургутский государственный университет  
628400, г. Сургут, пр. Ленина, д. 1

Учитывая климатические особенности России одним из главных вопросов, остаются низкотемпературные свойства дизельного топлива. На нефтеперерабатывающих заводах применяют различные способы для улучшения данных свойств. Самыми распространёнными эффективными способами является – изменение фракционного состава топлива, а наиболее экономичным – применение депрессорно – диспергирующих присадок [1]. Необходимость подбора рабочего объема присадки для каждого вида топлива обусловлено его индивидуальным углеводородным составом.

В качестве объектов исследования были выбраны 2 летних дизельных топлива (ДТ №1 и ДТ №2) и 2 коммерческие присадки (ДП №1 и ДП №2). Целью настоящей работы явилось изучить и сравнить влияние двух депрессорно – диспергирующих присадок на низкотемпературные характеристики ДТ в зависимости от состава исходного ДТ и концентрации присадки

Физико-химические свойства топлив, а именно, определение плотности выполняли по ГОСТ 3900-85, определение вязкости по ГОСТ 33-2016, определение фракционного состава по ГОСТу 2177-99, определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии по ГОСТ Р 51947-2002.

Низкотемпературные свойства измеряли на приборе ИНПН Кристалл SX - 800 по ГОСТ 5066-91 (определение температуры помутнения и кристаллизации), ГОСТ 22254-92 (определение предельной температуры фильтруемости на холодном фильтре).

В результате исследования было выявлено, что наилучший эффект на снижение температуры застывания ДТ №2 оказывает ДП №1 так как содержание н-парафинов (C<sub>12</sub>-C<sub>17</sub>) у него максимальное. При добавлении 0,1% об. присадки ДП №1 к ДТ №2 температура застывания снижается с -8°С до -31°С.

Наилучшими низкотемпературными свойствами среди рассматриваемых дизельных топлив обладает образец ДТ №1 ( $T_z = -9,6^{\circ}\text{C}$ , ПТФ = - 5,1°С). Для данной фракции характерно наименьшее содержание «тяжелых» н-парафинов (C<sub>18</sub>-C<sub>22</sub>) (1,5 % масс.) и наибольшее содержание «средних» (C<sub>12</sub>-C<sub>17</sub>). При этом соотношение короткоцепочечных парафинов к длинноцепочечным максимальное и составляет 0,659.

1. Данилов, А.М. Применение присадок в топливах: Справочник / А.М. Данилов. – 3-е изд., доп. – СПб: ХИМИЗДАТ, 2010. – 368 с.

*Исследования проведены при финансовой поддержке Правительства ХМАО-Югры (Приказ Департамента образования и молодежной политики ХМАО-Югры № 10-П-1534 от 20.06.2023, Проект № 2023-227-10).*



**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА СТРОЕНИЕ  
И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕТУЧИХ НЕФТОРИРОВАННЫХ  
 $\beta$ -ДИКЕТОНАТОВ  $\text{Cu}^{2+}$  И  $\text{Pd}^{2+}$**

*Жежеря М.<sup>(1,2)</sup>, Сухих А.С.<sup>(2)</sup>, Викулова Е.С.<sup>(2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Новосибирский государственный университет

630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 1

<sup>(2)</sup> Институт неорганической химии СО РАН

630090, г. Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, д. 3

Биметаллические Pd-Cu наночастицы или пленки перспективны в качестве катализаторов или для очистки водорода. Их можно эффективно получать методом химического осаждения из газовой фазы (MOCVD). Наиболее часто для этого предлагают  $\beta$ -дикетонаты  $\text{M}(\text{L})_n$ ,  $\text{L} = \text{R}^1\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CR}^2$ , главным образом, фторированные. Однако активные продукты разложения таких соединений, например, HF, могут взаимодействовать с материалом-носителем. Среди нефторированных комплексов, для рассматриваемых металлов подробно изучены соединения с  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$  ( $\text{L} = \text{acac}$ ) или  ${}^t\text{Bu}$  ( $\text{L} = \text{thd}$ ). Они плавятся при температурах  $>473$  К, тогда как использование жидких прекурсоров облегчает контроль процессов парообразования в MOCVD. Поэтому в данной работе были получены аналоги с увеличенным линейным скелетом лиганда:  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Et}$ ,  $\text{L} = \text{hd}$ . Целью является выявления влияния заместителей ( $\text{Me} \Rightarrow \text{Et} \Rightarrow {}^t\text{Bu}$ ) на строение и термические свойства симметричных  $\beta$ -дикетонатов  $\text{M}(\text{L})_2$ ,  $\text{M} = \text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pd}^{2+}$ .

Синтез комплексов проводили по реакциям соответствующего  $\beta$ -дикетона  $\text{Hhd}$  со свежесажженным  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  или  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$  в щелочной среде. Продукты очищали перекристаллизацией и последующей вакуумной сублимацией, характеризовали данными СНН-анализа и ИК-спектроскопии.

По данным РСА, комплексы с  $\text{L} = \text{hd}$  имеют два структурных превращения в диапазоне от 150 до 255 К, которые обусловлены изменением конформации (упорядочением)  $\text{Et}$  заместителей. Это также подтверждается отсутствием подобных переходов у  $\text{M}(\text{acac})_2/\text{M}(\text{thd})_2$ . Для соединения меди показано, что переходы сопровождаются скачкообразным уменьшением объема элементарной ячейки. Координационный полиэдр обеих молекул типичен для  $\text{M}(\text{L})_2$ , но упаковка  $\text{M}(\text{hd})_2$  отличается друг от друга и рассматриваемых аналогов.

Температуру плавления определяли визуальным методом на столике Коффлера, термические свойства исследовали методами термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии. На основании данных ДСК, найдены температурные координаты и  $\Delta_{\text{фп}}H$  и  $\Delta_{\text{фп}}S$  фазовых переходов. Установлено, что увеличение линейного заместителя в  $\text{M}(\text{L})_2$  ( $\text{Me} \Rightarrow \text{Et}$ ) приводит к снижению  $T_{\text{пл}}$ , причём для меди эффект более значителен ( $\sim 80^\circ$  для Cu, и  $20^\circ$  для Pd) и повышению летучести. Дальнейшее разветвление заместителя ( $\text{Et} \Rightarrow {}^t\text{Bu}$ ) оказывает более вариативный эффект: для  $\text{M} = \text{Cu}^{2+}$ ,  $T_{\text{пл}}$  немного понижается ( $\sim 10^\circ$ ), тогда как для  $\text{M} = \text{Pd}^{2+}$  – существенно увеличивается ( $\sim 70^\circ$ ).

**ИОННЫЙ ТРАНСПОРТ  
В ДОПИРОВАННЫХ ( $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$ ) СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТАХ  
НА ОСНОВЕ  $\text{BaLaInO}_4$**

*Завиралова В.Д.<sup>(1)</sup>, Абакумова Е.В.<sup>(1,2)</sup>, Бедарькова А.О.<sup>(1,2)</sup>,  
Тарасова Н.А.<sup>(1,2)</sup>, Анимица И.Е.<sup>(1,2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН  
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

В современном мире обостряются проблемы в области энергетики, связанные с истощением невозобновляемых ресурсов, а также выбросами и отходами при производстве электричества. Ведется большая работа по поиску решений, в том числе развитие новых передовых технологий аккумулирования и преобразования энергии.

На фоне декарбонизации мировой экономики особое место занимает водородная энергетика, где разрабатываются и совершенствуются различные твердооксидные топливные элементы, в которых осуществляется преобразование химической энергии, запасенной в водороде и кислороде, в электрическую при высокой температуре. Таким образом, ключевыми задачами отрасли являются повышение их ионной проводимости и уменьшение рабочей температуры, то есть улучшение эффективности. ТОТЭ находят широкое применение в различных электрохимических устройствах для генерирования энергии.

Ранее были описаны свойства фазы  $\text{BaLaInO}_4$  со структурой Раддлсдена-Поппера. Данные соединения являются перспективными ионными проводниками. В общем случае электропроводность возрастает с увеличением концентрации переносчиков заряда и ростом их подвижности. Так в результате допирования происходит разупорядочение структуры, что сказывается на геометрических параметрах элементарных ячеек, а, следовательно, и на проводимости соединений за счёт образования вакансий. Кроме того, это повышает возможность внедрения в структуру молекул воды, а за этим следует увеличение концентрации протонов.

В данной работе получены слоистые перовскиты путем гетеровалентного допирования Ва-подрешетки  $\text{BaLaInO}_4$  ионами  $\text{La}^{3+}$ , изучены их физико-химические свойства в разных атмосферах.

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СИНТЕЗА  
НА КИСЛОРОДНО-ОБМЕННЫЕ СВОЙСТВА****ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА  $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{6-\delta}$** *Завьялов М.А.<sup>(1)</sup>, Меркулов О.В.<sup>(1)</sup>, Шалаева Е.В.<sup>(1)</sup>,**Никитин С.С.<sup>(2)</sup>, Патракеев М.В.<sup>(2)</sup>*<sup>(1)</sup> Институт химии твердого тела УрО РАН

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

<sup>(2)</sup> Институт физики твердого тела РАН

142432, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 2

Сложный оксид  $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{6-\delta}$  привлекает внимание как перспективный материал для создания электродов твердооксидных топливных элементов. В работе проведено сравнительное исследование структуры, кислородной нестехиометрии и высокотемпературной химии дефектов оксидов  $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{6-\delta}$ , синтезированных при 1000 °С (LTS) и при 1350 °С (HTS). Экспериментальные данные получены методами рентгеновской и электронной дифракции, термогравиметрии и кулонометрического титрования.

Установлено, что температура начала обмена кислорода с газовой фазой составляет 278 °С и 484 °С для оксидов LTS и HTS соответственно. Это различие может быть связано со структурными особенностями, не обнаруживаемыми методом порошковой рентгеновской дифракции. Рентгенограммы, снятые при комнатной температуре, указывают на образование структуры кубического перовскита (П.Г.  $\text{Pm}\bar{3}m$ ) для обоих LTS и HTS оксидов. Результаты просвечивающей электронной микроскопии свидетельствуют о наличии двух особенностей LTS  $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{6-\delta}$ , отличающие его от HTS. Во-первых, это более чем в десять раз меньший размер кристаллитов и, соответственно, высокая плотность межкубическо-криталлитных дефектов. Во-вторых, это наличие ранней стадии формирования упорядоченной сверхструктуры с пространственной группой  $\text{Cmcm}$  внедренной в матрицу  $\text{Pm}\bar{3}m$ .

Обнаружено, что термодинамические параметры реакций дефектообразования для LTS и HTS  $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{6-\delta}$ , полученные с помощью теоретического описания экспериментальных данных по кислородной нестехиометрии, измеренных в диапазоне температур 750-950 °С при  $\lg(p\text{O}_2) > 10^{-20}$ , близки. Это может указывать на то, что упорядоченность в анионной и Pr/Ba подрешетках в оксиде LTS сохраняется только при температуре ниже 750 °С, а термодинамические параметры реакций дефектообразования при этих температурах могут отличаться от таковых для HTS-оксида. Также, различное поведение кислородного обмена в LTS и HTS  $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{6-\delta}$  может быть связано с особенностями микроструктуры образцов и различиями в кинетике переноса кислорода.

*Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН, (тема № АААА-А19-119031890026-6).*

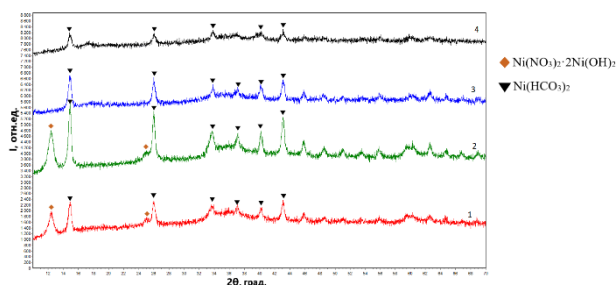
**СИНТЕЗ ПИГМЕНТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ НИКЕЛЯ (+2)***Заикина М.А., Коваленко Л.Ю.*Челябинский государственный университет  
454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129

В гальванических шламах находится большое количество соединений никеля. Проблема стоит в утилизации таких шламов и поиске областей их применения.

В связи с этим целью работы являлось получение модельных соединений, содержащих ионы никеля (+2) гидротермальным методом, которые имеют перспективы применения в качестве пигментов.

Для синтеза образцов использовали прекурсоры:  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiCl}_2$ , которые смешивали с мочевиной в соотношении 1:2. В серию образцов добавляли ПАВ додецилсульфонат натрия (SDS). Условия синтеза: 8 часов при 120 °С в автоклаве Nano-mag NMV 1100. Далее образцы промывали последовательно водой и изопропиловым спиртом. Рентгенофазовый анализ образцов проводили на ДРОН-3М (фильтрованное  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). Пигментные свойства определяли по известным методикам. Укрывистость лакокрасочных материалов (суспензия пигмента в льняном масле), нанесённых на шахматную доску, находили по контрастному соотношению KV% с помощью спектрофотометра DS-700D.

На фазовый состав образцов влияет анион соли, содержащий ионы Ni (+2) (см. рисунок). При использовании  $\text{NiCl}_2$  полученный продукт однофазный  $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ , при использовании  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  – помимо фазы  $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ , присутствуют рефлексы, отвечающие фазе  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ . На рентгенограммах образцов, синтезированных с использованием SDS, рефлексы большей интенсивности, что может свидетельствовать о получении более однородного по размеру частиц образца.



Рентгенограммы образцов: 1 -  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , SDS; 2 -  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , без SDS;  
3 -  $\text{NiCl}_2$ , SDS; 4 -  $\text{NiCl}_2$ , без SDS.

По цветовым характеристикам синтезированные пигменты отвечают редким цветам «зеленый лишайник, мох», «селадон». Маслосемкость образцов имеет близкую величину 200-250г/100г. При этом только лакокрасочный материал, содержащий образец 2, характеризуется классом укрывистости 3 (KV = 95-98 %), другие лакокрасочные материалы имеют лишь класс укрывистости 4 (KV < 95 %).

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$** *Закирьянов П.О., Цветков Д.С., Иванов И.Л., Зуев А.Ю.*Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В сложноксидных системах со структурой двойного перовскита  $\text{AA}'\text{B}_2\text{O}_6$  реализуется сверхструктура с упорядочением перовскитных групп, содержащих только атомы А или А', вдоль кристаллографической оси *c*. Это обеспечивает энергетическую неоднородность, и как следствие неэквивалентность физико-химических свойств данных перовскитных слоев. Сообщается, что в двойных перовскитах кобальтатах бария и редкоземельных элементов (РЗЭ) кислородная нестехиометрия (при  $\delta$  от 0 до 1) реализуется в основном за счет слоев содержащих атомы РЗЭ [ $\text{RO}_{1-\delta}$ ].

В рамках данной работы был синтезирован ряд допированных железом двойных перовскитов самария и бария  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6$ ). Для полученных соединений был проведен рентгенографический анализ высокотемпературных дифрактограмм при различном парциальном давлении кислорода методом Ритвельда, определены параметры элементарной кристаллической ячейки. Из результатов рентгенографического анализа были определены интервалы существования изучаемых соединений в кристаллической модификации с пространственной группой  $P4/mmm$ , соответствующей  $1a_p \times 1a_p \times 2a_p$  упорядочению.

Методами термогравиметрического анализа и восстановления в токе водорода было определено содержание кислорода в обсуждаемых соединениях. По полученным результатам, было выполнено моделирование дефектной кристаллической структуры исследуемых соединений с упорядочением  $1a_p \times 1a_p \times 2a_p$ , с применением модели, учитывающей энергетическую неоднородность кислородной подрешетки допированных образцов.

Полученные данные позволяют судить о влиянии допирования железом в подрешетку кобальта на содержание кислорода и термодинамические параметры основных реакций дефектообразования в  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  с упорядочением  $1a_p \times 1a_p \times 2a_p$ .

*Работа была выполнена при поддержке гранта РФФ №22-23-00834.*

**СТЕКООБРАЗОВАНИЕ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
В СИСТЕМЕ  $\text{Te}_2\text{MoO}_7 - \text{Bi}_2\text{WO}_6 - \text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$** 

*Замятин О.А.<sup>(1)</sup>, Лексаков Д.А.<sup>(1,2)</sup>, Краснов М.В.<sup>(1)</sup>, Носов З.К.<sup>(1)</sup>*

<sup>(1)</sup> Нижегородский государственный университет  
603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23

<sup>(2)</sup> Московский государственный университет  
119991, г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1/3

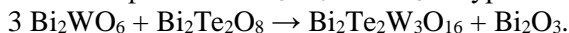
На протяжении нескольких десятилетий многокомпонентные теллуритные стекла привлекают к себе пристальное внимание научного сообщества ввиду их хорошей термической и химической стабильности, высоких значений линейного и нелинейного показателей преломления и перспективности их применения в фотоники и волоконной оптики. Цель данного исследования было изучение стеклообразования в системе  $\text{Te}_2\text{MoO}_7 - \text{Bi}_2\text{WO}_6 - \text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$  и исследование ее физико-химических свойств.

Исходными веществами для синтеза теллуритных стекол выступали сложные оксиды:  $\alpha\text{-Te}_2\text{MoO}_7$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$ , сформированные твердофазным синтезом из ортотеллуровой кислоты, гептамолибдата аммония, нитрата висмута и паравольфрамата аммония при повышенной температуре.

Путем скоростного охлаждения расплава между двумя полированными металлическим брусками было установлено, что данная система проявляет стеклообразующую способность до  $\approx 45\%$  (мол.)  $\text{Te}_2\text{MoO}_7$  в широком диапазоне соотношений  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  к  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$ .

Для массивных образцов стекол методом гидростатического взвешивания была определена плотность, и она изменяется от  $5.66 \text{ г/см}^3$  до  $6.52 \text{ г/см}^3$ . Для серии с мольным соотношением  $\text{Te}_2\text{MoO}_7 : \text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$  наблюдается увеличение значения плотности с ростом концентрации  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  в образце.

Изучена природа кристаллических фаз, образующихся при совместном нагревании используемых сложных оксидов, так для большинства изученных составов при  $\approx 500 \text{ }^\circ\text{C}$  происходит взаимодействие между исходными веществами с образованием кристаллических фаз  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{W}_3\text{O}_{16}$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  по уравнению реакции:



В серии с соотношением  $\text{Te}_2\text{MoO}_7 : \text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8 = 9 : 1$ , при этой температуре исчезают рефлексы от кристаллических фаз, и рентгенограмма представляет собой аморфное гало. Это обусловлено переходом  $\alpha\text{-Te}_2\text{MoO}_7$  в аморфную  $\beta$ -форму, которая при дальнейшем нагревании способна растворять в себе значительные количества других сложных оксидов.

Также изучены продукты принудительной кристаллизации стекол: для серии составов с соотношением  $\text{Te}_2\text{MoO}_7 : \text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8 = 4:1$  на рентгенограмме проявляются рефлексы фазы сложного оксида  $\text{Bi}_6\text{Mo}_2\text{Te}_2\text{O}_{21}$ .

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №22-73-10099).*

**ПОДБОР СОСТАВА КАТОДНОЙ МАССЫ  
ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПОЛУЭЛЕМЕНТА  $\text{LiFe}(\text{PO}_4)_3\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{1,89}\text{Al}_{0,15}\text{O}_{12}$   
ПОЛНОСТЬЮ ТВЕРДОФАЗНОГО ЛИТИЕВОГО ИСТОЧНИКА ТОКА**

*Иванов Д.В.<sup>(1)</sup>, Першина Л.С.<sup>(1,2)</sup>, Дружинин К.В.<sup>(1,2)</sup>, Ткачук А.В.<sup>(1,2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет

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

<sup>(2)</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Твердотельные аккумуляторы имеют не только твердый электрод, но и электролит. Также их отличает высокая степень экологичности, безопасность, высокая стабильность и производительность. Поэтому исследование твердотельных аккумуляторов является перспективной задачей.

В данной работе представлен подбор составов катода  $\text{LiFe}(\text{PO}_4)_3$  (LFP) для формирования интерфейса катод/керамический электролит методом аэрозольного нанесения.

В качестве электролита использовали  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{1,89}\text{Al}_{0,15}\text{O}_{12}$  (LLZ) в виде керамики. Электролит был получен в виде таблетки диаметром 10 мм. Для равномерного нанесения катодной массы образцы подвергались шлифовке.

В качестве способа нанесения массы на электролит был выбран метод аэрозольного нанесения. Для приготовления катодных масс готовили раствор полимерного связующего марки Kureha W1100 в N-метилпирролидоне (Sigma-Aldrich). Растворы гомогенизировали на магнитной мешалке в течение 24 часов. После этого готовили составы катодных масс замешиванием в раствор полимера порошков основного вещества и сажи Timcal C45 super, после чего смесь еще раз гомогенизировали. Полученные составы представлены в таблице.

**Составы катодных масс**

Номер состава	LFP, %	Сажа, %	Связка, %
1	90	5	5
2	93	5	2
3	96	2	2

Нанесение катодных масс на электролит производили с помощью аэрографа Airbrush ULTRA solo HARDER & STEENBECK в токе аргона под давлением 1,5 атм. Полученные образцы с катодным нанесением подвергались термообработке при температуре 120 °С под вакуумом для удаления остаточного растворителя.

Плотность контакта на границе LFP/LLZ исследовали с помощью растровой электронной микроскопии сколов с помощью TESCAN MIRA 3 LMU (TESCAN). По полученным микрофотографиям видно отсутствие полостей и пор на исследуемой границе для всех составов, даже с минимальным количеством связующего.

**ДИФФУЗИЯ И ПОВЕРХНОСТНЫЙ ОБМЕН КИСЛОРОДА И ВОДЫ  
В ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ СЛОЖНЫХ ОКСИДАХ**

*Иванов И.Л., Закирьянов П.О., Серeda А.В., Яговитин Р.Е., Серeda В.В.,  
Малышкин Д.А., Цветков Д.С., Медведев Д.А., Зувев А.Ю.*

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

Перовскитоподобные, частично замещенные цирконаты и станнаты бария,  $BaZr_{1-x}Me_xO_{3-\delta}$  и  $BaSn_{1-x}Me_xO_{3-\delta}$ , обладают кислородно-ионной, дырочной и протонной проводимостями. Они перспективны для использования в качестве электролита в среднетемпературных топливных элементах.

Целью данной работы было измерение общей электропроводности и коэффициента Зеебека цирконатов и станнатов в атмосферах с различной влажностью в зависимости от парциального давления кислорода и температуры 4-контактным методом на постоянном токе. Вычисление чисел переноса носителей заряда. Методом релаксации общей электропроводности в зависимости от температуры получили данные общей электропроводности при переключении атмосферы с различной влажностью при постоянном парциальном давлении кислорода, и с различным парциальным давлением кислорода при постоянной влажности. Вычислили параметры диффузии и поверхностного обмена носителей заряда.

Синтез образцов осуществляли глицерин-нитратный методом. Фазовый состав образцов анализировали методом рентгеновской дифракции ( $CuK_{\alpha}$ -излучение). Рентгенографические исследования проводились на дифрактометре Shimadzu XRD-7000. Уточнение параметров элементарной ячейки цирконатов было выполнено методом полнопрофильного анализа Ритвельда.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Грант №. 24-23-00524).*



## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ НИКЕЛАТОВ ПРАЗЕОДИМА

Иванова А.С.<sup>(1)</sup>, Жуланова Т.Ю.<sup>(1,2)</sup>, Пикалова Е.Ю.<sup>(1,2)</sup>, Филонова Е.А.<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет

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

<sup>(2)</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Сжигание природных ископаемых негативно воздействует на все живое на нашей планете. Это является проблемой для человечества и вынуждает разрабатывать новые способы получения энергии, которые будут иметь менее пагубное воздействие. Одним из способов борьбы за экологию является «зеленая» энергетика, направлением которой является водородная энергетика. Принцип работы водородной энергетика заключается в преобразовании энергии химической реакции в электрическую, с помощью специальных устройств, в частности твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ).

Многообещающим материалом ТОТЭ рассматривают  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$  (PNO), который проявляет высокие электрические свойства, но имеет недостаток в виде разложения на первичные оксиды при длительной работе. Модернизация PNO может быть выполнена, как замещением ионов по А– или В –подрешетке, так и путем мультидопирования.

В качестве предмета изучения был выбран твердый раствор  $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$  (PCNCO) со конфигурацией фаз Раддлесдена-Поппера. Твердый раствор был синтезирован методом сжигания органических прекурсоров с конечной температурой синтеза 900 °С. Рентгенографическая аттестация показала, что все образцы однофазны. Параметры элементарной орторомбической ячейки были рассчитаны методом полнопрофильного анализа Ритвелда, с использованием программного пакета *FullProf Suite*, было установлено, что все составы принадлежат пространственной группе *Bmab*.

Для полученных порошков методом высокотемпературного рентгенофазового анализа (ВРФА) было изучено поведение параметров и объема элементарной ячейки при нагревании, установлено, что образцы испытывают фазовый переход в тетрагональную структуру (*I4/mmm*) при нагревании свыше 140–180 °С. Из данных ВРФА были вычислены значения линейного коэффициента термического расширения (ЛКТР), которые для всех составов составили  $\sim 14.2 \times 10^{-6}$  1/К. Рассчитанные значения ЛКТР свидетельствуют о возможности совместного применения изучаемых оксидов вместе с  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  без растрескивания. Поляризационное сопротивление ( $R_p$ ), измеренное на симметричных ячейках для  $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$  составило  $2.7 \Omega \text{ см}^2$  при 700 °С. Полученное значение  $R_p$  является достаточно высоким, что ограничивает применение изучаемых составов в качестве катодов, в связи чем дальнейшие работы будут направлены на дизайн PCNCO с целью снижения  $R_p$  до оптимального значения, позволяющего использовать разработанный материал в среднетемпературных ТОТЭ.

## АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА ЭТАНОЛОМ НА КАТАЛИЗАТОРЕ НЦВМ, МОДИФИЦИРОВАННОМ ИТТЕРБИЕМ И БОРОМ

*Искендерова А.А., Мамедов С.Э., Ахмедова Н.Ф., Гахраманов Т.О.*

Бакинский Государственный Университет

AZ 1148, Азербайджан, г. Баку, ул. З. Халилова, д. 23

Этилбензол является наиболее важным продуктом, который служит основным промежуточным сырьём в производстве стирола. В промышленности этилбензол получают алкилированием бензола этиленом с использованием катализаторов типа Фриделя-Крафтса и цеолитных катализаторов (ZSM-5) компании Mobil-Badger. Проблемы окружающей среды и коррозии, связанные с катализаторами Фриделя-Крафтса, уменьшаются при использовании цеолитных катализаторов. В последнее время прямое использование вместо этилена в качестве алкилирующего агента бензола привлекает большое внимание, поскольку этанол, получаемый ферментацией биомассы, является экономически более выгодным сырьём и может продлить срок службы катализатора.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния модифицирования цеолита ZSM-5 иттербием и бором на селективность образования этилбензола и диэтилбензола (ДЭБ) в процессе алкилирования бензола этанолом. Для приготовления катализаторов использовали цеолит типа ЦВМ (аналог цеолита ZSM-5) с силикатным модулем равным 40 (содержание  $\text{Na}_2\text{O} < 0,05$  мас.%) производства «Нижегородские сорбенты» (Россия). Модифицирование цеолита проводили водными растворами нитрата иттербия и борной кислоты. Содержание модификаторов в катализаторах изменяли в пределах 1,0–5,0 мас.%.

Каталитические эксперименты проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора в интервале температур 300–500 °С, мольном отношении бензол : этанол равном 2:1 при атмосферном давлении.

В присутствии НЦВМ алкилирование бензола этанолом с образованием целевого продукта ЭБ сопровождается также протеканием побочных параллельных реакций с образованием достаточного количества толуола, ксилолов, ДЭБ, ТЭБ и других  $\text{C}_9+$ -ароматических углеводородов. Алкилирование протекает не селективно (50,1–55,3 %) и выход ЭБ составляет 21,5–28,3 мас.%. При 500 °С после 60 минут выход ЭБ снижается до 14,5 мас.%. Резкое снижение активности немодифицированного катализатора связано со значительным уменьшением концентрации сильных брэнстедовских кислотных центров и блокировкой поверхности каналов цеолита коксовыми отложениями.

По сравнению с НЦВМ модифицирование цеолита иттербием и бором приводит к возрастанию селективности образования ЭБ и п-ДЭБ.

Модифицирование НЦВМ иттербием предотвращает образование нежелательных продуктов: м- и о-ксилолов, а также обеспечивает высокую стабильность работы катализатора до 30 ч). Установлено, что высокий выход ЭБ (42,5 мас.%), селективность по ЭБ (75 %) и стабильность работы проявляет биметаллический Yb-V/НЦВМ катализатор.

**ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ  
Ni-Mo КАТОДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ  
ДЛЯ ЩЕЛОЧНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА**

*Калашикова А.С.<sup>(1)</sup>, Даринцева А.Б.<sup>(1)</sup>, Останина Т.Н.<sup>(1)</sup>, Чернышев А.А.<sup>(1,2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН  
620066, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Сокращение запасов природных энергоносителей и высокая экологическая нагрузка от их использования приводит к поиску новых источников энергии. Одним из таких источников энергии является водород. Чистый водород получают электролизом водных растворов. В качестве электролита используют раствор щелочи, при этом на катоде происходит восстановление водорода, а на аноде – окисление воды. Эффективными катодными материалами являются металлы с низким значением постоянной  $a$  уравнения Тафеля, к ним относятся драгоценные металлы (Pt, Pd и др.). Из-за высокой стоимости их применение в технологии электролиза воды нецелесообразно. Более близки по электрохимическим свойствам к металлам платиновой группы металлы железной группы Ni, Co, Fe. Получение всевозможных сплавов на основе этих металлов позволит увеличить скорости электрохимических реакций и снизить себестоимость подобной технологии.

В работе проводится исследование электролитического получения покрытия сплава Ni-Mo из электролита следующих составов: NiSO<sub>4</sub> – 0,2М; Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> – 0,02 и 0,03М; Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> – 0,3М; pH 7,5 и 8,5. Готовили четыре раствора электролита с разной концентрацией цитрата натрия и величиной pH. Покрытия получали при постоянной плотности тока 80 и 150 А/см<sup>2</sup>, исходя из предположения, что толщина составит 27 мкм. Время осаждения рассчитывали при условии, что количество электричества, пропущенное через электрохимическую ячейку, будет равно 300 Кл/см<sup>2</sup>. Истинную толщину покрытия определяли по изображениям поперечных срезов шлифов образцов с покрытием. Выход по току рассчитывали с учетом результатов химического анализа сплавов. Были получены восемь образцов с никелевым покрытием, содержащим молибден. На полученных покрытиях снимали стационарную поляризационную кривую восстановления водорода из 1М раствора NaOH. Перестраивали ее в координаты уравнения Тафеля и определяли величину постоянной  $a$ . После этого проводили тестирование полученного покрытия током 50 мА в течение 1 часа. Затем снова снимали поляризационную кривую восстановления водорода и определяли постоянную  $a$  уравнения Тафеля. По анализу значений постоянной  $a$ , рекомендовали состав электролита и режим получения сплава Ni-Mo. Если после тестирования постоянным током значение постоянной  $a$  не менялось, то данное покрытие рекомендовали в качестве катализатора для реакции получения водорода в щелочном электролизере.

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ЦИРКОНИЯ  
И СКОРОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ  
НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ**

*Камышев А.В.<sup>(1,2)</sup>, Карманович Д.С.<sup>(1,2)</sup>, Филатов А.А.<sup>(2)</sup>, Зайков Ю.П.<sup>(1,2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН  
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

В настоящее время, существенно возрастает спрос на конструкционные материалы на основе алюминия. Основными способами улучшения качества металлов является легирование и применение специальных режимов литья, в связи с чем, в работе изучено влияние добавки циркония и скорости охлаждения на структуру и свойства промышленного алюминиевого сплава АК6.

Повышения скорости охлаждения сплава до 1000 К/с достигали методом центробежного литья, в установке быстрой закалки, состоящей из двух охлаждённых медных дисков диаметром 80 мм и скоростью вращения до 3000 об/мин. Полученные образцы травили в 10% водном растворе плавиковой кислоты, структуру сплава изучали при помощи в металловедческого комплекса Siams-700. Твердость образцов определяли по Бринеллю в соответствии с ГОСТ 9012-59 на твердомере ТШ-2м при нагрузке 2500Н и диаметром шарика 5 мм.

Изучение структуры и свойств полученных сплавов показывает, что добавка циркония в количестве 0,1 мас. % существенно измельчает зерно, дальнейшее повышение содержания циркония в сплаве уже не оказывает влияния на средний размер зерна. Свойства полученных сплавов приведены в таблице.

**Свойства сплавов АК6**

Образец	мас. % Zr	Твердость, НВ	Размер зерна, мкм
При стандартной скорости охлаждения			
1	0	65.5	1195
2	0.1	65.9	239
3	0.3	66.8	256
4	0.5	68.8	225
При ускоренном охлаждении до 1000 К/с			
1	0	77.6	170
2	0.1	77.9	116
3	0.3	77.8	63
4	0.5	77.3	36

Совместное влияние добавки циркония и ускоренного охлаждения сплава в процессе литья, многократно снижает размер зёрен и повышает твёрдость по Бринеллю на 10 ед, что указывает на аддитивный эффект этих воздействий, при этом, размеры некоторых зёрен могут не превышать 25 мкм.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЪЕМНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ДЛЯ ИОННОГО ПРОВОДНИКА АЛЮМИНАТА-ЛЮТЕНАТА БАРИЯ

Каримов Р.Р., Матвеев Е.С.

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

В рамках развития водородной энергетики перед материалововедами стоит задача поиска мембранных (кислородно-ионных или протонных) материалов с лучшими электрическими свойствами. Перспективным классом материалов, пригодных для использования в твердооксидных топливных элементах, являются перовскитоподобные соединения, одним из которых является сложный оксид  $Ba_2AlLuO_5$  с высокой некомплектностью в кислородно-ионной подрешетке.

Образцы состава  $Ba_2AlLuO_5$  синтезировали твердофазным методом из исходных  $BaCO_3$ ,  $Lu_2O_3$  и  $Al_2O_3$  в стехиометрическом соотношении. Шихту гомогенизировали в этиловом спирте и отжигали при  $1000^\circ C$  10 часов. Повторно перетирали и компактировали методом изостатического прессования ПЛГ-12 (LabTools, Россия), далее отжигали при  $1600^\circ C$  в течение 16 часов. Аттестацию образцов осуществляли методом РФА (EQUINOX 3000, Thermo Scientific, Франция). Исследование электропроводности образца проводили двухконтактным методом импедансометрии Elins Z-1000P (ООО «Элинс», Россия) с Pt- и Pd/Ag- электродами для цилиндрических образцов различной высоты в частотном диапазоне  $1-10^6$  Гц, в температурном интервале  $300-900^\circ C$ , в атмосфере сухого ( $3 \cdot 10^{-5}$  атм.) и влажного ( $2 \cdot 10^{-2}$  атм.) воздуха. Относительная плотность, полученная из отношения геометрической плотности к рентгеновской, для всех керамических образцов составляла  $\sim 60\%$ . Рентгеновскую плотность для  $Ba_2AlLuO_5$  оценивали по формуле  $\rho = 4M/N_A V$  где  $\rho$  – рентгеновская плотность, равная  $6.2 \text{ г/см}^3$ ;  $M$  – молекулярная масса формульной единицы вещества, г/моль;  $N_A$  – число Авогадро, моль $^{-1}$ ;  $V$  – объем элементарной ячейки, см $^3$ . Порошок  $Ba_2AlLuO_5$  является однофазным, характеризуется гексагональной сингонией с пр. гр.  $P6_3/mmc$  (№194). Параметры элементарной ячейки составляют:  $a=b=5.941(1) \text{ \AA}$ ,  $c=19.839(7) \text{ \AA}$ , что удовлетворяет литературным данным.

Вид годографа импеданса при увеличении высоты образцов изменяется: появляется возможность экстраполяции полуокружности, относящейся к  $R_{GB}$ , на ось абсцисс (в высокочастотную область), что позволяет более точно определить  $R_B$ . Смена Pt-электродов на Pd/Ag уменьшала вклад контактного сопротивления, что давало возможность более точного определения зернограницного сопротивления. Так, при  $365^\circ C$  удельная электропроводность составляет:  $\sigma_B=4.6 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $\sigma_{GB}=3.6 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $\sigma_{total}=2 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Зависимость  $\lg \sigma - (1000/T)$  линейна. Во влажном воздухе наблюдается рост общей электропроводности, обусловленный внедрением молекул воды в структуру сложного оксида  $Ba_2AlLuO_5$  из газовой фазы и возникновением протонных дефектов.

Таким образом, проведенные исследования подтвердили высокую электропроводность кислородно-ионного и протонного проводника  $Ba_2AlLuO_5$ .

## ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА СТРУКТУРУ ПРОМЫШЛЕННЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

*Карманович Д.С.<sup>(1,2)</sup>, Камышев А.В.<sup>(1,2)</sup>, Филатов А.А.<sup>(2)</sup>, Зайков Ю.П.<sup>(1,2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет

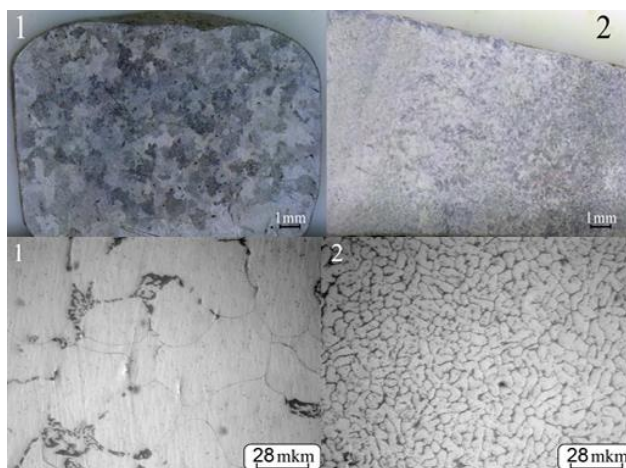
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

В настоящее время, существенно возрастает спрос на сплавы и композиты на основе алюминия. Поскольку качество производимых сплавов во многом зависит от параметров процесса литья, в данной работе было изучено влияние скорости кристаллизации на структуру и свойства промышленного сплава АК6.

Ускоренное до 1000 К/с охлаждение сплава осуществляли методом центробежного литья, выливая расплавленный при 900 °С сплав в установку быстрой закалки, состоящую из двух охлаждённых медных дисков диаметром 80 мм и скоростью вращения до 3000 об/мин. Фотографии сплава, полученного при обычном (1), и ускоренном охлаждении (2) представлены на рисунке.



Структура сплава АК6 охлаждённого при обычной скорости (1)  
и при 1000 К/с (2)

Изучение структуры полученных сплавов и расчёт среднего размера зерна в металлургическом комплексе Siam-700, показывает, что ускоренное охлаждение измельчает зерно в 4-5 раз, без изменения формы зёрен. Также наблюдается существенное увеличение размера зерна от периферии к центру диска, что связано с разной скоростью охлаждения сплава в разных частях установки быстрой закалки. Основываясь на полученных результатах, а также данных научно-технической литературы можно сделать предположение об аналогичном влиянии увеличения скорости кристаллизации на структуру и свойства прочих востребованных алюминиевых сплавов.

**EFFECT OF SODIUM DODECYL SULFATE ON THE OXIDATION OF ETHYLBENZENE, CUMYL AND DODECANE***Kashkay A.M.*Institute of catalysis and inorganic chemistry  
AZ-1143, Azerbaijan, Baku, G.Javid-113 Ave.

Additions of ionogenic surfactants (surfactants) catalytically influence the decomposition of hydroperoxides and oxidation of hydrocarbons. In the presence of surfactants, not only the rate of the process, but also the composition of the formed products, i.e. the direction of the reaction, may change. The character of influence differs for cationic and anionic surfactants, depends on the nature of the oxidised hydrocarbon and the hydroperoxide formed, as well as on the structure of the hydrocarbon fragment of the surfactant. The influence of surfactants on oxidation of hydrocarbons of different types is considered. Crude oil, refined petroleum products, oils and products based on them to varying degrees include water, oxygen-containing polar compounds and surfactants (surfactants) to prevent stratification and precipitation. Many surfactants are traditionally regarded as chemically inert components that ensure homogeneity and homogeneity of the material.

Ionogenic surfactants added to the hydrocarbon medium were found to have a strong effect on the kinetics of oxidation by molecular oxygen. Sodium anionic surfactants (C10-13) catalysed the hydroperoxide decomposition of ethylbenzene, cumene and dodecane. The kinetic curves of GPC consumption in the presence of sodium dodecyl sulfate (SDS) in the oxidation of ethylbenzene and cumene have an S-shaped appearance, which is characteristic of autocatalytic processes. With increasing GPC concentration at constant DDS content, the induction period decreases and the maximum rate of decomposition ( $W_{max}$ ) increases. In the case of DDS, apparently, the driving force of ROOH decomposition is the successful orientation of ROOH molecules in microaggregates formed by anionic surfactants. The essential role of the geometrical factor is indicated by the fact that during the decomposition of HPC in the presence of DDS, mainly  $\alpha$ -methylstyrene is formed along with phenol, a well-known product of acid-catalysed decomposition of HPC.

The kinetic curves of WPC consumption with different initial concentrations at (DDS = constant) mutually intersect. Thus, the consumption time  $t_k$  decreases with increasing initial concentration of HPC. The inverse dependence of  $t_k$  on the initial concentration of the reagent is characteristic of autocatalytic processes in which the catalyst proper is formed with the participation of this reagent (in this case GPC) during the reaction. It is noteworthy that in another system - dodecane hydroperoxide (HPC) during oxidation of dodecane, DDS also acts as a decomposition catalyst, but the kinetic curves of HPC consumption at different initial concentrations do not overlap. The decomposition of dodecane hydroperoxides in the presence of DDS results in the formation of olefins both in an inert atmosphere and in the oxidation of dodecane by molecular oxygen with a yield of about 20% (1400). In this case, DDS can be considered as a catalyst for oxidative dehydrogenation of alkane.

**ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ  $\text{CaMoO}_4$  и  $\text{SrMoO}_4$ :  
ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА***Климова А.В.<sup>(1)</sup>, Михайловская З.А.<sup>(2)</sup>, Буянова Е.С.<sup>(1)</sup>*<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет

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

<sup>(2)</sup> Институт геологии и геохимии УрО РАН

620110, г. Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, д. 15

Материалы на основе  $\text{CaMoO}_4$  и  $\text{SrMoO}_4$  замещенных висмутом и ванадием обладают широким спектром физико-химических характеристик. Такие соединения применяются в качестве матрицы для люминофоров; используются для изготовления электрических конденсаторов, диэлектрических резонаторов, устройств радиосвязи; используются в качестве фотокатализаторов, активных в УФ и в видимой области света и демонстрируют катионный и анионный тип проводимости. Одним из методов контроля свойств таких соединений является использование допантов, которые могут занимать различные позиции в кристаллической структуре твердых растворов.

Образцы для исследования, отвечающие общим формулам  $(\text{Ca/Sr})_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\Phi_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$  и  $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_x\Phi_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$ , где  $\Phi$  – катионная вакансия, синтезированы по стандартной керамической технологии. Синтез проводился ступенчато в диапазоне температур 773–973 К в течение 12 часов на каждой стадии отжига. Границы области гомогенности и структурные параметры сложных оксидов были изучены методом порошковой рентгеновской дифракции. По результатам РФА произведен расчет параметров элементарной ячейки исследуемых составов.

Метод рамановской спектроскопии позволил зафиксировать структурные изменения исследуемых образцов вследствие допирования висмутом и ванадием. На рамановских спектрах обнаружено уширение пиков и появление дополнительных мод, соответствующих искажению  $\text{MoO}_4$  полиэдров.

Электропроводящие характеристики замещенных молибдатов измерены методом импедансной спектроскопии в диапазоне 923–573 К в режиме охлаждения. Анализ температурных зависимостей электропроводности в аррениусовских координатах показал, что электропроводность катион-дефицитных твердых растворов немонотонно растет с увеличением содержания допантов в системе, тогда как, ввод допантов в анион-дефицитную систему привел к понижению проводимости исследуемых твердых растворов.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания ИГГ УрО РАН (тема № АААА-А19-119071090011-6). Рамановские спектры получены в ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН.*



## РАЗЛОЖЕНИЕ КАТИОНИТА КУ-2×8 И АНИОНИТА АВ-17×8 ВОДНЫМ РАСТВОРОМ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

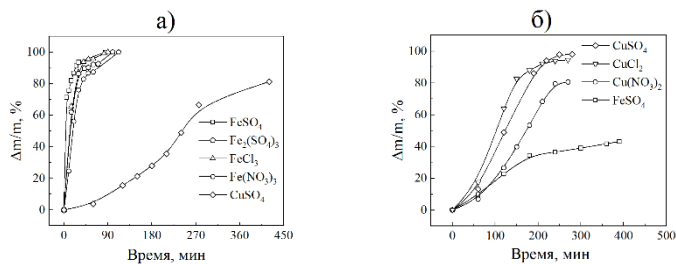
Козлова М.М.<sup>(1)</sup>, Марков В.Ф.<sup>(1,2)</sup>

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

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

Ионообменные смолы, катионит КУ-2×8 и анионит АВ-17×8, применяют в процессах водоподготовки на атомных электростанциях. После исчерпания обменной емкости отработанные смолы относят к категории жидких радиоактивных отходов. Существующие способы переработки вызывают радиолитиз воды и образование вторичных отходов. Перспективной технологией может быть процесс Фентона, характеризующийся разложением органических веществ пероксидом водорода. В качестве катализатора используют соли железа (II и III) и меди (II).

В настоящей работе исследована кинетика окислительного разложения катионита КУ-2×8 и анионита АВ-17×8 водным раствором пероксида водорода. Проведено безкаталитическое разложение катионита 5–25 об.%  $\text{H}_2\text{O}_2$  при температурах 348–368 К. Наиболее ускоренно полное разложение катионита протекает с добавлением 20 об.%  $\text{H}_2\text{O}_2$  при 368 К в течение 420 мин. Деструкция катионита при 323–348 К 20 об.%  $\text{H}_2\text{O}_2$  значительно ускоряется с добавлением катализатора 0.001–0.005 М сульфата железа (II) (рис. а), при 348 К в присутствии 0.005 М  $\text{FeSO}_4$  смола растворяется за 30 мин. Предварительная сорбция катионита сульфатом железа (II) с последующим разложением 20 об.%  $\text{H}_2\text{O}_2$  обеспечивает снижение температуры процесса до 313 – 323 К, при 313 К с добавлением 0.005 М  $\text{FeSO}_4$  смола растворяется за 30 мин. Установлено, что каталитическое разложение анионита 20 об.%  $\text{H}_2\text{O}_2$  наиболее ускоренно протекает в присутствии 0.001 – 0.005 М сульфата меди (II) при 323 – 348 К (рис. б). Полное разложение анионита 20 об.%  $\text{H}_2\text{O}_2$  с добавлением 0.005 М  $\text{CuSO}_4$  возможно всего за 20 мин.



Кинетические кривые относительной убыли массы катионита КУ-2×8 в 20 об.%  $\text{H}_2\text{O}_2$  при 333 К (а) и анионита АВ-17×8 при 323 К (б)

Рассчитанные значения энергии активации окислительного разложения катионита и анионита раствором пероксида водорода характерны для процесса, протекающего в кинетической области реагирования.

## ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОЛИБДАТОВ КАЛЬЦИЯ, ЗАМЕЩЕННЫХ ВИСМУТОМ И ВАНАДИЕМ

Корнеев И.В.<sup>(1)</sup>, Каймиева О.С.<sup>(1)</sup>, Михайловская З.А.<sup>(1,2)</sup>,

Буянова Е.С.<sup>(1)</sup>, Петрова С.А.<sup>(3)</sup>, Панкрушина Е.А.<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет

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

<sup>(2)</sup> Институт металлургии УрО РАН

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

<sup>(3)</sup> Институт геологии и геохимии УрО РАН

620016, г. Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, д. 15

В настоящее время материалы со структурой шеелита ( $\text{CaWO}_4$ ) широко применяются в технике из-за ряда их свойств. Большое количество работ направлено на изучение сложных оксидов молибдена с общей формулой  $\text{A}_x\text{B}_y(\text{XO}_4)_z$  со структурой шеелита. Среди шеелитоподобных соединений есть лазерные материалы, люминофоры, фотокатализаторы, СВЧ-диэлектрики, ионные проводники. Благодаря высоким значениям диэлектрической проницаемости данные материалы представляют особый интерес в качестве СВЧ-диэлектриков. В результате варьирования химического состава замещением А и В позиций структуры шеелита различными ионами можно получить материалы с разнообразными функциональными характеристиками. При введении трехзарядных металлов будут генерироваться катионные вакансии, количество которых и их распределение в структуре также является дополнительным фактором регуляции физико-химических характеристик веществ.

Поэтому целью данной работы является изучение влияния ионов висмута и ванадия на структуру молибдата кальция и его физико-химические свойства.

Полученные твердофазным методом соединения  $\text{Ca}_{0.15}\text{Bi}_{0.667}\text{Mo}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_{0.20}\text{Bi}_{0.617}\text{Mo}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_{0.15}\text{Bi}_{0.65}\text{Mo}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_{0.1}\text{Bi}_{0.717}\text{Mo}_{0.65}\text{V}_{0.35}\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_{0.15}\text{Bi}_{0.70}\text{Mo}_{0.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_{0.15}\text{Bi}_{0.833}\text{Mo}_{0.2}\text{V}_{0.8}\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_{0.15}\text{Bi}_{0.8}\text{V}_{0.7}\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_{0.15}\text{Bi}_{0.75}\text{Mo}_{0.45}\text{V}_{0.55}\text{O}_4$  имеют тетрагональную структуру (пр.гр.  $I4_1/a$ ). Рассчитаны параметры элементарной ячейки замещенного молибдата кальция. Электропроводность измерена в двухконтактной ячейке с платиновыми электродами в интервале температур 650–200 °С в режиме охлаждения. По полученным годографам импеданса построены температурные зависимости электропроводности, рассчитана энергия активации.

*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.*

**ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ДЕСТРУКЦИИ ДОКСИЦИКЛИНА И НЕОНОЛА 9-6 ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ УФ - ОБЛУЧЕНИЯ***Короленко М.В., Устинова М.Н.*Белгородский государственный национальный  
исследовательский университет  
308015, г. Белгород, ул. Победы, д. 85

Ежегодно на фоне возрастающих потребностей человечества, происходит рост производства и промышленности. Фармация, медицина, пищевая промышленность, лакокрасочное производство, химическая промышленность, и многое другое – результат активного роста человека, и как следствие – загрязнение биогеоценоза.

В ряде работ, посвященных изучению состава рек, морей, почв, воздуха выявлено высокое содержание активных лекарственных веществ, пестицидов, ПАВ, красителей, фрагментов органических структур, что, безусловно, пагубно влияет на живые организмы, в них обитающие.

Целью данного исследования является изучение кинетики деструкции органических поллюантов, на примере лекарственного средства Доксициклина и поверхностно-активного вещества Неонол 9-6.

Для деструкции субстратов был использован метод УФ - облучения. Облучение проводилось в течение часа, с интервалами измерения каждые 5 минут. После каждого облучения снимался спектр в диапазоне 220–400 нм, по оптической плотности сравнивалось количество препарата в образцах. Концентрация ПАВ определялась по методу отрыва кольца

Было показано, что в течение часа неонол 9-6 УФ-облучению не подвергается. В то время доксициклин подвергся деструкции на 28 %. При изучении смеси обоих субстратов было выявлено, что препарат подвергся деструкции на 23,4%

Далее при изучении смеси к УФ-облучению добавили окислитель. В качестве окислителя была использована перексид водорода в двух разных концентрациях (0,25 мМ, 0,5 мМ).

Результат представлен в таблице.

**Кинетические характеристики деструкции смеси доксициклина и неонла 9-6**

№	Концентрация пероксида водорода, мМ	Начальная скорость процесса	Степень деструкции
1	0,25	0,038	32,5
2	0,50	0,022	30,0

Таким образом, метод УФ-деструкции может быть применим для очистки сточных вод и природных водоемов, содержащих поллютанты на основе фармацевтических веществ и их смесей с другими загрязнителями.

## СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СОСТОВОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ВИСМУТА

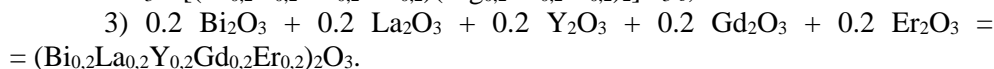
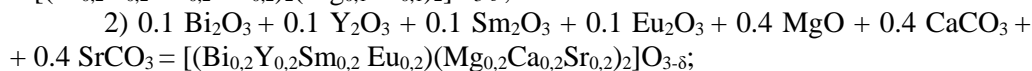
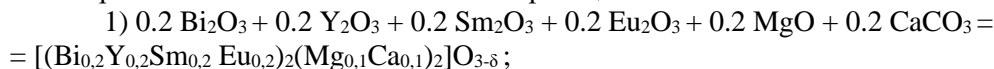
*Краснова К.Ю., Буянова Е.С., Петрова С.А.*

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

Одним из перспективных направлений развития науки является поиск новых составов для создания перспективных материалов, в частности компонентов ТОТЭ, в том числе электролитов. Концепция высокоэнтропийной стабилизации для стабилизации высокопроводящей модификации оксида висмута еще не была применена на практике. В связи с этим целью настоящего исследования стало теоретическое и экспериментальное исследование возможности получения высокоэнтропийных составов (ВЭО) на основе оксида висмута.

Для теоретической оценки возможности формирования упорядоченной структуры высокоэнтропийных составов был проведен расчет валентно-разностного фактора при введении в оксид висмута двух- и трехзарядных катионов. На этом основании в качестве допантов выбраны ионы редкоземельных и щелочноземельных металлов.

Методом твердофазного синтеза синтезированы сложные оксиды состава  $[(\text{Bi}_{0,2}\text{Y}_{0,2}\text{Sm}_{0,2}\text{Eu}_{0,2})_2(\text{Mg}_{0,1}\text{Ca}_{0,1})_2]\text{O}_{3-\delta}$ ,  $[(\text{Bi}_{0,2}\text{Y}_{0,2}\text{Sm}_{0,2}\text{Eu}_{0,2})(\text{Mg}_{0,2}\text{Ca}_{0,2}\text{Sr}_{0,2})_2]\text{O}_{3-\delta}$  и  $(\text{Bi}_{0,2}\text{La}_{0,2}\text{Y}_{0,2}\text{Gd}_{0,2}\text{Er}_{0,2})_2\text{O}_3$  с использованием прекурсоров  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  и оксида  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Для синтеза ВЭО порошки оксидов РЗЭ, оксида висмута и некоторых карбонатов смешивались в стехиометрических соотношениях согласно реакциям:



Синтез проводили в интервале температур 500–800 °С (для третьего образца: 700–900 °С). Образцы перетирали после каждого отжига (длительностью 6–7 часов) с повышением температуры на 50 °С. Контроль за образованием фаз и ходом синтеза осуществлен с помощью рентгенофазового анализа.

Таким образом, опробована модель стабилизации оксида висмута введением двух- и трехзарядных катионов в высокоэнтропийном варианте. Полученные результаты являются промежуточными, но уже на данной стадии можно сделать вывод, что структура образцов становится более упорядоченной.

**УДЕЛЬНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ПОГЛОЩЕНИЯ КОБАЛЬТА (II)  
В МАТРИЦЕ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ТЕЛЛУРИТНОГО СТЕКЛА  
СИСТЕМЫ  $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$**

*Краснов М.В., Замятин О.А., Носов З.К.*

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

Стеклообразная система  $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$  имеет протяженную область стеклообразования, привлекательные линейные и нелинейные оптические свойства. Однако, наличие в стекле ионов переходных элементов существенно снижает прозрачность образцов и уменьшает их область применения за счет высокого уровня оптических потерь. В данной работе исследовано влияние примесных ионов кобальта (+2) на оптическое пропускание трехкомпонентных теллуритных стекол.

Для изучения поведения ионов кобальта(+2) была использована матрица теллуритного стекла состава  $(\text{TeO}_2)_{0.72}(\text{ZnO})_{0.18}(\text{BiO}_{1.5})_{0.10}$ . В качестве исходных для синтеза стекол были использованы: ортотеллуровая кислота, пентагидрат нитрата висмута и нитрат цинка. Данные макрокомпоненты смешивались в указанном мольном соотношении, а введение примесного иона производилось путем точного дозирования водного раствора соответствующего нитрата примесного иона.

На спектрах пропускания полученных теллуритных стекол, легированных ионами  $\text{Co}^{2+}$ , наблюдается две интенсивные полосы поглощения с максимумами при  $\sim 590$  и  $1360$  нм, интенсивность которых увеличивается пропорционально концентрации примесного элемента. Данные полосы можно соотнести с электронными переходами. Полоса поглощения при  $590$  нм соответствует электронному переходу  ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^2\text{T}_{1g}(\text{H})$ , а полоса поглощения при  $1360$  нм состоит из суперпозиции электронных переходов  ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{P})$  и  ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{F})$  тетраэдрически координированных ионов  $\text{Co}^{2+}$  соответственно.

На спектральной зависимости удельного коэффициента поглощения атомов кобальта(+2) отчетливо наблюдается резкое увеличение значения удельного коэффициента при длинах волн меньше  $400$  нм, что, по-видимому, связано с наличием еще одной полосой поглощения, находящейся за пределами прозрачности данного стекла. Удельный коэффициент поглощения в максимуме полосы при  $590$  нм составил  $(368 \pm 22) \text{ см}^{-1} / \text{ масс.}\%$ , а его спектральная зависимость позволяет оценить минимальную концентрацию ионов кобальта(II) в стекле при контролируемом уровне примесных оптических потерь в  $100$  дБ / км. Для диапазона длин волн от  $350$  до  $2700$  нм содержание  $\text{Co}^{2+}$  в образцах не должно превышать  $\sim 25$  ppbwt. Соответственно, ионы кобальта (+2) следует считать сильно поглощающей примесью, содержание которой необходимо тщательно контролировать.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-10099).*

**ГИДРАТАЦИЯ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ  $BaLa_{1,9}M_{0,1}In_2O_7$  ( $M = Nd^{+3}, Sm^{+3}, Eu^{+3}, Gd^{+3}, Tb^{+3},$   
 $Dy^{+3}, Ho^{+3}, Er^{+3}, Yb^{+3}, Lu^{+3}$ ) СО СТРУКТУРОЙ РАДДЛЕСДЕНА-ПОППЕРА**

*Кремеш Х., Анимица И.Е.*

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

Удачное сочетание фотокаталитических, сверхпроводящих, электрических и ионообменных свойств позволяет отнести большинство представителей семейства слоистых соединений Раддлесдена-Поппера к числу перспективных материалов современной техники. В частности, представители этого семейства соединений могут найти применение в качестве материалов датчиков влажности с высокой чувствительностью и малым временем отклика, в качестве датчиков кислорода и твердых электролитов в твердотельных топливных элементах, демонстрирующих высокую степень гибкости в управлении электрическими и транспортными свойствами. Из литературы известны очень ограниченные данные о существовании индийсодержащих представителей этого семейства общего состава  $A^{II}Ln_nIn_nO_{3n+1}$  ( $A^{II}$  — щелочноземельный металл,  $n$  — число слоев октаэдров  $InO_6$  в перовскотоподобном блоке).

В данной работе фазы  $BaLa_{1,9}M_{0,1}In_2O_7$  были синтезированы твердофазным методом в температурном интервале 1000–1250 °С в несколько стадий. Спекание керамических образцов для измерения электропроводности проводили при 1250 °С. Рентгенографически установлено, что фазы с  $Nd^{+3}, Sm^{+3}, Eu^{+3}$  и  $Gd^{+3}$  допантами получены однофазными, а фазы с допантами меньших размеров  $Tb^{+3}, Dy^{+3}, Ho^{+3}, Er^{+3}, Yb^{+3}$  и  $Lu^{+3}$  однофазными не получены. Показано, что при введении допантов  $Nd^{+3}, Sm^{+3}, Eu^{+3}$  и  $Gd^{+3}$  с меньшим по сравнению лантаном радиусом происходит перераспределение  $Ba^{+2}$  и  $La^{+3}$ -полиэдров между перовскитными блоками и слоями каменной соли. Это, соответственно, приводит к немонотонному изменению параметров  $a$  и  $c$ .

Изучены процессы гидратации методом термогравиметрии, установлено, что степень гидратации увеличивается при увеличении размера блока каменной соли.

Электропроводность образцов исследована методом импедансной спектроскопии. Измерения проводили при охлаждении с 900 до 350 °С в атмосферах сухого и влажного воздуха и азота. Проведены измерения электропроводности при варьировании  $pO_2$ . Рассчитаны парциальные проводимости и ионные числа переноса. Проведено обсуждение влияния природы допанта на транспортные свойства.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМА

*Кривошеева Е.В., Пыхова Н.В.*

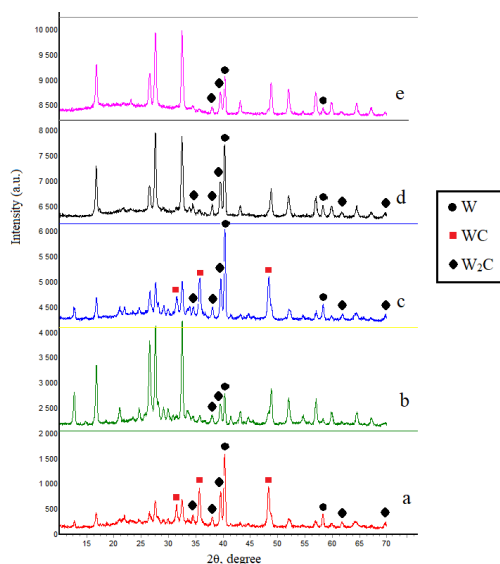
Челябинский государственный университет  
454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129

Стадия восстановления вольфрама является важнейшей в производстве карбида вольфрама. Актуальность вопроса получения WC сохраняется ввиду несовершенства существующих методов, в частности в отношении снижения количества отходов и промежуточных стадий обработки.

Терморасширенный графит выступал в качестве матрицы для образцов, наполнитель - оксид вольфрама (VI) в растворе гидроксида натрия. Соотношение С к W составило 1:1. Из реакционной смеси формовали таблетки.

Образцы синтезировали по двухстадийной методике. Сначала проводили карботермическое восстановление в муфельной печи в тиглях с пересыпкой (игольчатым коксом). Печь нагревали вместе с тиглями до 850 °С и выдерживали в течение нескольких часов. Далее образцы подвергали высокотемпературной обработке в пламени газового резака (~2000 °С) в течение 30 секунд.

Для всех полученных образцов был проведен анализ методом порошковой рентгеновской дифракции. Рентгенограммы представлены на рисунке. Во всех случаях на рентгенограммах образцов присутствует набор рефлексов, отвечающих фазам W и W<sub>2</sub>C. Только на рентгенограммах образцов, восстановленных в течение 4 и 6 часов, наблюдаются фазы WC. Максимальное количество стехиометрического карбида вольфрама при соотношении С:W = 1:1 получено при карботермическом восстановлении в течении 4 ч и составило 7 %.



Рентгенограммы образцов: *a* – 4 ч., *b* – 5 ч., *c* – 6 ч., *d* – 7 ч., *e* – 8 ч.

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОФЛЮИДОВ ФЕРРИТА НИКЕЛЯ

*Кроликов А.Е., Немкова Д.И., Сайкова С.В.*

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

Благодаря уникальным свойствам магнитных наночастиц (малый размер, большая площадь поверхности, супермагнетизм и низкая токсичность) они могут быть использованы в виде магнитных наножидкостей (нанофлюидов) в системах теплопередачи. Магнитные наножидкости называют «умной» жидкостью, способной изменять реологические и тепловые свойства под воздействием внешнего магнитного поля [1].

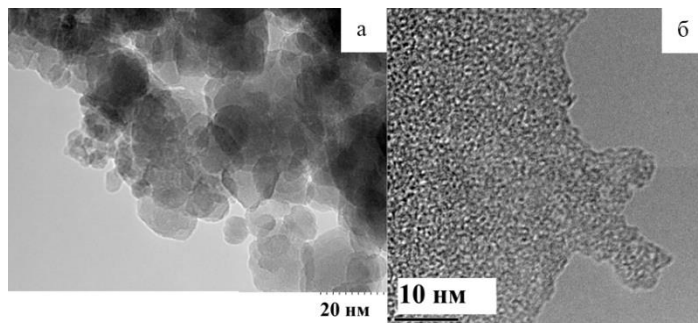
Целью данной работы является получение путём химической и физической стабилизации nanoфлюидов феррита никеля и изучение их физико-химических свойств.

Научная новизна полученных результатов состоит в разработке нового метода синтеза ультрамалых (средний диаметр частиц около 1 нм) наночастиц феррита никеля, в котором магнитный материал формируется непосредственно в процессе осаждения, без использования дополнительной стадии прокаливания продукта, а ультразвуковая обработка обеспечивает стабилизацию формирующегося nanoфлюида.

В ходе работы были получены nanoфлюид 1 (химическая стабилизация с использованием ПЭИ), nanoфлюид 2 (физическая стабилизация ультразвуком) и изучены их физико-химические свойства: плотность вязкость, гидродинамический диаметр,  $\zeta$ -потенциал, фотокаталитическая активность.

Методами математического планирования и обработки результатов эксперимента ДФЭ изучено влияние реакционных параметров и подобраны оптимальные условия синтеза наноразмерных частиц феррита никеля и седиментационно устойчивых nanoфлюидов на его основе.

По данным ПЭМ размер частиц nanoфлюида 1 и nanoфлюида 2 составил 11,2 нм и 1 нм соответственно рисунке.



Микрофотография ПЭМ частиц nanoфлюида 1 (а), nanoфлюида 2 (б)



**ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ПРОВОДИМОСТЬ ТВЕРДОГО****ЭЛЕКТРОЛИТА  $\text{Li}_{1,52}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}\text{Si}_{0,02}\text{P}_{2,98}\text{O}_{12}$** *Кузнецова Е.С.<sup>(1,2)</sup>, Першина С.В.<sup>(1)</sup>, Власова С.Г.<sup>(2)</sup>*<sup>(1)</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

<sup>(2)</sup> Уральский федеральный университет

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

Допирование стеклокерамического электролита  $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  ионами  $\text{Si}^{4+}$  оказывает положительное влияние на электропроводность. С целью улучшения функциональных свойств проводника для полностью твердофазного источника тока необходимо определить оптимальные условия его синтеза. Стеклокерамика состава  $\text{Li}_{1,52}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}\text{Si}_{0,02}\text{P}_{2,98}\text{O}_{12}$  получена путем направленной кристаллизации стекла при разных температурах (500, 600, 620, 650, 700, 750 °С) с выдержкой в течение 2 ч и скоростью нагрева 3 °С/мин. Электропроводность образцов была измерена с помощью импедансной спектроскопии на потенциостате-гальваностате Elins P-5X при температурах от комнатной до 140 °С в частотном диапазоне от 0,5 МГц до 1 Гц. По температурным зависимостям проводимости определена проводимость образцов при различных температурах, а по углу наклона вычислена энергия активации проводимости (см. таблицу).

**Проводимость твердых электролитов при различных температурах (25, 100 и 200 °С) и энергия активации проводимости ( $E_a$ )**

Температура кристаллизации, °С	$\sigma_{25}$ , См/см	$\sigma_{100}$ , См/см	$\sigma_{200}$ , См/см	$E_a$ , кДж/моль
500	$1,47 \cdot 10^{-11}$	$6,22 \cdot 10^{-9}$	$9,51 \cdot 10^{-7}$	77,3
600	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$1,59 \cdot 10^{-3}$	$1,32 \cdot 10^{-2}$	34,6
620	$1,50 \cdot 10^{-4}$	$2,02 \cdot 10^{-3}$	$1,71 \cdot 10^{-2}$	34,8
650	$2,06 \cdot 10^{-4}$	$2,76 \cdot 10^{-3}$	$2,34 \cdot 10^{-2}$	34,8
700	$3,41 \cdot 10^{-4}$	$4,61 \cdot 10^{-3}$	$3,19 \cdot 10^{-2}$	34,8
750	$4,55 \cdot 10^{-4}$	$5,51 \cdot 10^{-3}$	$4,27 \cdot 10^{-2}$	33,5

Образцы, термообработанные при 500 °С, были прозрачными, без кристаллических вкраплений и, согласно данным РФА, являлись аморфными. Повышение температуры отжига до 580 °С не приводило к кристаллизации, а при 600 °С образец был закристаллизован. Как видно по данным таблицы, электропроводность образцов после термообработки при 500 °С низкая ( $\sim 10^{-11}$  См/см), при этом  $E_a$  составляет 77,3 кДж/моль, что характерно для стеклообразных материалов подобных систем. Повышение температуры кристаллизации до 750 °С приводит к увеличению проводимости и снижению энергии активации проводимости. Таким образом, показана взаимосвязь электрических свойств перспективного твердого электролита и условий термообработки при переходе от стеклообразного состояния к кристаллическому.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ СУБМИКРОННЫХ НИТЕЙ КРЕМНИЯ В ЛИТИЙ-ИОННОМ ИСТОЧНИКЕ ТОКА

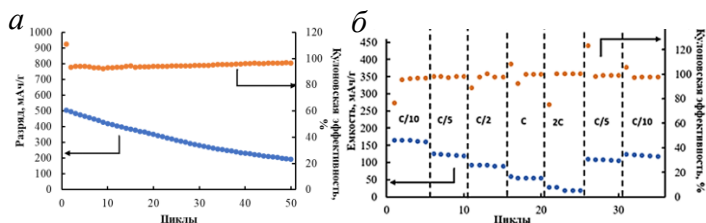
Леонова А.М., Леонова Н.М., Зырянова Е.Г., Старкова Е.Ю., Суздальцев А.В.

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

На сегодняшний день емкость коммерческих ЛИИТ ограничена материалами электродов. Кремний является наиболее перспективным материалом, поскольку его теоретическая емкость составляет 4200 мАч/г [1]. Однако кремний имеет ряд проблем, которые существенно влияют на емкостные характеристики. Использование наноразмерных и субмикронных кремниевых волокон может помочь решить проблемы.

В данной работе исследовались емкостные характеристики кремниевого анода (кремниевые субмикронные волокна, синтезированные из расплава  $KI-KF-KCl-K_2SiF_6$ ) в ЛИИТ.

На рисунке 1 представлены разрядная емкость образца и Кулоновская эффективность в ходе многократного циклирования одним током  $C/10$  (рисунок, *а*) и разными токами (рисунок, *б*). На рисунке (*а*) наблюдается постепенное линейное снижение разрядной емкости с 506 до 193 мАч/г. Однако на протяжении 50 циклов кулоновская эффективность постепенно возрастает с 93% до 96%.



Разрядная емкость и Кулоновская эффективность при циклировании анода на основе кремниевых волокон одним током  $C/10$  (*а*) и разными токами (*б*)

При увеличении разрядного тока до величины  $C$  наблюдается снижение значения разрядной емкости. Однако, при последующем циклировании малыми токами  $C/5$  и  $C/10$  характеристики восстанавливаются с потерей емкости на 14 и на 32 %.

Результаты указывают на перспективность дальнейшей оптимизации анодов ЛИИТ на основе кремния.

1. Kong X., Xi Z., Wang L. et al. Recent Progress in Silicon-based Materials for Performance-Enhanced Lithium-Ion Batteries // *Molecules*. 2023. Vol. 28. Nr 4. P. 2079.

*Работа выполнена в рамках соглашения №075-03-2022-011 от 14.01.2022 (номер темы в ЕГИСУ НИОКТР – FEUZ-2020-0037).*

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДВОЙНЫХ ДЕКАВАНАДАТОВ  
ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С КАТИОНАМИ (2+) d-МЕТАЛЛОВ  
СОСТАВА  $M^I_2M^{II}_2V_{10}O_{28} \cdot nH_2O$**

*Лесин Д.А.*

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

Двойные декаванадаты являются особым классом изополисоединений, обладающим большим каталитическим потенциалом (в частности, никелевые – перспективные HER-катализаторы). Но часто способы их синтеза нерациональны. Для оптимизации получения двойных декаванадатов предлагается следующий способ: в приготовленный раствор декаванадата щелочного металла из  $V_2O_5$  и карбоната  $M_2CO_3$  [1] с примерной концентрацией  $[V] = 1.25$  М и  $pH = 5.3-6.5$  вводится раствор соли катиона необходимого d-металла (объемом 2/3 от раствора декаванадата), взятой по стехиометрии:



В ходе исследования были проанализированы закономерности синтеза в рядах:  $M^I_2Ni_2V_{10}O_{28} \cdot nH_2O$  ( $M = Li, Na, K$ ) и  $K_2M^{II}_2V_{10}O_{28} \cdot nH_2O$  ( $M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$ ).

$M^I_2Ni_2V_{10}O_{28} \cdot nH_2O$ : Экспериментально определено, что растворимость соединений в данном ряду растет с уменьшением радиуса катиона  $M^+$  вплоть до того, что натриевая соль кристаллизуется лишь высаливанием спиртом (объемом 2/5 от полученного раствора), а с  $Li^+$  подобный декаванадат не образуется.

$K_2M^{II}_2V_{10}O_{28} \cdot nH_2O$ : Экспериментально определено, что растворимость соединений данного ряда довольно низкая, поэтому они свободно кристаллизуются из раствора с выходом 55-65 % (см. таблицу). Декаванадат с  $Cu^{2+}$  выделить не удалось.

**Характеристика синтезированных двойных декаванадатов**

Формула устойчивого кристаллогидрата	Выход (%)	Цвет кристаллов
$Na_2Ni_2V_{10}O_{28} \cdot 22H_2O$	89.2 (высаливание)	темно-оранжевый
$K_2Ni_2V_{10}O_{28} \cdot 15H_2O$	65.3	оранжево-горчичный
$K_2Zn_2V_{10}O_{28} \cdot 16H_2O$	63.7	светло-оранжевый
$K_2Co_2V_{10}O_{28} \cdot 16H_2O$	62.1	оранжевый
$K_2Mn_2V_{10}O_{28} \cdot 12H_2O$	55.3	светло-оранжевый

Таким образом, предложен метод получения двойных декаванадатов. Необходим структурный и количественный анализ полученных соединений, так как автор не располагает возможностью проведения данных исследований.

1. Патент СССР 1549009, 30.12.1993 / Одяков В.Ф., Матвеев К.И.

*Автор выражает благодарность инженеру кафедры физической и неорганической химии ИЕНиМ УрФУ Павлушину А. В. за ценные советы и замечания.*

## ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ КРАСИТЕЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИОКСИДА ТИТАНА

*Ложкин А.С., Кропачева Т.Н.*

Удмуртский государственный университет

426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д. 1

Применение диоксида титана  $TiO_2$  для удаления органических веществ из загрязненных водных систем путем фотокаталитического окисления основано на способности этого полупроводникового материала под действием УФ-света генерировать электронно-дырочные пары, а также очень сильные окислители ( $OH\cdot$ ;  $O_2$ ,  $HO_2$ ,  $HO_2\cdot$ ,  $H_2O_2$ ). Целью настоящей работы являлось сопоставление каталитической активности двух кристаллических модификаций  $TiO_2$  (рутил, анатаз) в модельной реакции фотоокисления красителя – толуидинового синего (ТС). Для исследования был использован коммерческий препарат рутила и анатаз, полученный путем щелочного гидролиза  $TiCl_4$ . Кристаллическая структура образцов  $TiO_2$  была доказана методом РФА. Степень фоторазложения красителя ( $R$ ) контролировалась путем измерения оптической плотности раствора при 625 нм. При изучении влияния продолжительности УФ-облучения водного раствора красителя и суспензии с добавлением анатаза/рутила было установлено, что ускорение фоторазложения ТС наблюдается только в присутствии анатаза, но не рутила, который, напротив, замедляет процесс (рис. 1). С повышением содержания анатаза в суспензии степень фоторазложения возрастает (рис. 2). Для ~100 % удаления ТС из раствора с концентрацией ~5 мг/дм<sup>3</sup> достаточно 10 мин УФ-облучения при содержании анатаза ~0,2 г/дм<sup>3</sup>.

Более высокая фотокаталитическая активность анатаза, по сравнению с рутилом связана с его высоким адсорбционным сродством к органическим соединениям, включая красители, а также с большим числом переходов электронов из валентной зоны в зону проводимости и меньшей скоростью рекомбинации электронно-дырочных пар. Полученные данные доказывают перспективность применения анатаза как эффективного фотокатализатора разложения органических веществ.

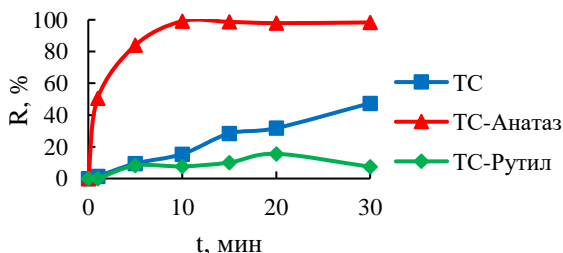


Рис. 1. Зависимость  $R$  от времени УФ-облучения.  $C(\text{рутил/анатаз}) = 1 \text{ г/дм}^3$ ,  $C_{\text{ТС}} = 5 \text{ мг/дм}^3$ ,  $pH = 7$

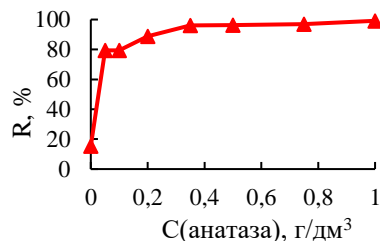


Рис. 2. Зависимость  $R$  от содержания анатаза.  $C_{\text{ТС}} = 5 \text{ мг/дм}^3$ , УФ-облучение 10 мин,  $pH = 7$

## АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В ХЛОРАЛЮМИНАТНОЙ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЙ ХЛОРИД

Бороздин А.В.<sup>(1)</sup>, Эльтерман В.А.<sup>(1)</sup>, Шевелин П.Ю.<sup>(1)</sup>,  
Елишина Л.А.<sup>(1)</sup>, Лычагин А.О.<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

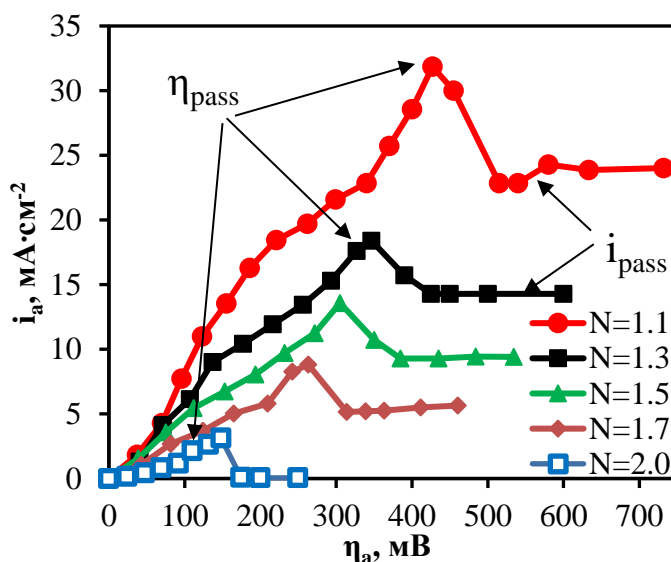
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

<sup>(2)</sup> Уральский федеральный университет

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

Электрохимическое растворение алюминия в хлоралюминатной ионной жидкости (ИЖ) 1-бутил-3-метилимидазолий хлорид (BMImCl) имеет важное значение в работе алюминий-ионного аккумулятора. Целью работы является получение стационарных поляризационных кривых на алюминиевом электроде в ИЖ BMImCl-AlCl<sub>3</sub> в концентрационном диапазоне  $N = 1.1–2.0$  (где  $N$  – мольное отношение AlCl<sub>3</sub> к BMImCl) при температуре 303 К.

Приготовление электролита и измерения проводили внутри перчаточного бокса MBraun Unilab заполненного высокочистым аргонном (H<sub>2</sub>O и O<sub>2</sub> < 0.1 ppm). Электрохимические измерения проводили в трехэлектродной ячейке с помощью потенциостата-гальваностата Autolab 302N. Все электроды были выполнены из высокочистого алюминия. Экспериментальные анодные кривые имеют вид характерный для процессов, осложненных пассивационными явлениями. При этом плотность тока в пассивной области и потенциал пассивации уменьшается с увеличением содержания AlCl<sub>3</sub> в ИЖ ( $i_{\text{pass}}$  от 22.85 до 0.06 мА·см<sup>-2</sup>,  $\eta_{\text{pass}}$  от 427 до 148 мВ, соответственно).



Стационарные анодные поляризационные кривые, полученные на границе Al|BMImCl-AlCl<sub>3</sub>

## ЛИТИЙ-ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ТОНКОПЛЕНОЧНОГО ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$

*Лялин Е.Д.<sup>(1)</sup>, Ильина Е.А.<sup>(1)</sup>, Першина Л.С.<sup>(1,2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

<sup>(2)</sup> Уральский федеральный университет

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

На сегодняшний день исследования в области полностью твердофазных источников тока направлены на оптимизацию его электрохимических характеристик путем уменьшения толщины слоя твердого электролита и увеличения его активной площади. Перспективным методом получения керамических материалов в виде тонкой пленки является метод шликерного литья. В представленной работе проведено исследование влияния термообработки на литий-ионную проводимость пленок твердого электролита  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZ), полученного методом шликерного литья. Состав шликерной массы: 31,5 % порошок LLZ, синтезированный золь-гель методом; 5 % поливинилбутираль ПШ-1; 2,5 % полиэтиленгликоль; 1 % рыбий жир; 60% изопропиловый спирт. Пленку отливали на Ni подложку на установке МТИ MSK AFA-НС100 и отжигали при различных температурах – 600, 700, 800 и 900 °С.

Относительная плотность образцов после отжига была определена путем взвешивания их в бензине ( $0,7 \text{ г см}^{-3}$ ) и составила 65–68 %. Согласно данным электрохимического импеданса термообработка пленки LLZ приводит к увеличению её проводимости, что может быть вызвано полным удалением органических компонентов и спеканием керамики. Пленка, отожженная при 800 °С, имела максимальное значение проводимости ( $6,6 \cdot 10^{-9} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  при 25 °С). Однако общая проводимость объемных образцов LLZ с тетрагональной модификацией равна  $\sim 10^{-7} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  при 25 °С. Разница в значениях общей проводимости может быть вызвана низкой плотностью полученных пленок (см. таблицу). В дальнейшем проблема может быть решена с помощью введения спекающих добавок.

### Общая проводимость, энергия активации и плотность пленок LLZ

Температура, °С	$E_a$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\sigma$ при 25 °С, См·см <sup>-1</sup>	$\sigma$ при 90 °С, См·см <sup>-1</sup>	$\sigma$ при 215 °С, См·см <sup>-1</sup>	Относительная плотность, %
Исходная	$104,7 \pm 5,5$	$1,3 \cdot 10^{-13}$	$2,1 \cdot 10^{-10}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	-
700	$73,9 \pm 2,4$	$3,5 \cdot 10^{-11}$	$6,0 \cdot 10^{-9}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	65
800	$53,3 \pm 1,8$	$6,6 \cdot 10^{-9}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	68
Объемный образец LLZ	$56,0 \pm 1,0$	$5,6 \cdot 10^{-7}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	85

**ОЦЕНКА ЭНТАЛЬПИИ СУБЛИМАЦИИ  $\beta$ -ДИКЕТОНАТОВ МЕДИ (II)  
КОРРЕЛЯЦИОННЫМ МЕТОДОМ***Мазурин М.О., Цветков Д.С.*Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

$\beta$ -дикетонаты различных металлов (в том числе меди (II)) широко используются в качестве прекурсоров для получения различных металлических и металл-оксидных покрытий методом химического осаждения из газовой фазы. Относительная популярность данных соединений обусловлена, с одной стороны, сравнительной простотой их синтеза, а с другой — наличием возможности варьировать их термические свойства путём использования различных заместителей в молекулярной структуре исходных дикетонов ( $R^1, R^2, R^3$  в  $R^1(C=O)(HC-R^2)(C=O)R^3$ ). Одним из важнейших характеристик  $\beta$ -дикетонатов является их летучесть, выражаемая количественно, как правило, парциальным давлением паров соединения при заданной температуре. Давление же паров, в свою очередь, зависит от термодинамических параметров (энтальпии и энтропии) процесса сублимации. Подходы, позволяющие оценить (с определённой точностью) данные величины потенциально могут частично решить задачу первичного поиска и выделения соединений, обладающих необходимыми термическими свойствами для решения конкретной технологической задачи.

В настоящей работе рассматривается корреляционный подход к оценке энтальпии сублимации  $\beta$ -дикетонатов. На основе экспериментальных величин стандартной энтальпии сублимации,  $\Delta_{\text{sub}}H_{298}^\circ$ , для ряда из 16  $\beta$ -дикетонатов меди  $\text{CuL}_2$  (L — лиганд, дикетонат-анион), опубликованных в литературе было установлено наличие корреляции вида  $\Delta_{\text{sub}}H_{298}^\circ = A \cdot (\alpha_{\text{iso}}/V) + B \cdot M + C$ , где  $\alpha_{\text{iso}}$  — изотропная поляризуемость комплекса,  $V$  — объём, заключённый изоповерхностью электронной плотности комплекса,  $M$  — молекулярная масса комплекса. Поляризуемость и объём комплексов были рассчитаны в рамках метода теории функционала электронной плотности (композиционная схема B97-3c) с использованием ПО ORCA и Multiwfn. Коэффициенты  $A$ ,  $B$  и  $C$  находили при помощи метода наименьших квадратов. Для полученной корреляции средняя ошибка составила 5,64 кДж/моль, среднеквадратичная ошибка — 8,33 кДж/моль, коэффициент детерминации  $R^2 = 0,94$ . Полученная зависимость в целом адекватно воспроизводит общую тенденцию изменения энтальпии сублимации в ряду изученных  $\beta$ -дикетонатов меди (II) и успешно разграничивает отдельные области со значительными отличиями в величинах энтальпии. Наибольшее отклонение рассчитанной энтальпии сублимации от экспериментальной (около 25 кДж/моль) наблюдается для соединения  $\text{Cu}(\text{dbm})_2$ , где dbm — анион 1,3-дифенилпропан-1,3-она. Результаты работы могут быть использованы для дальнейшего развития подходов к оценке термодинамических величин сублимации данного класса соединений.

## ПРЕДСКАЗАНИЕ И ПОЛУЧЕНИЕ АМОРФНОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Sc-Gd-Co-Al

Коваленко Д.А.<sup>(2)</sup>, Майорова А.В.<sup>(1,2)</sup>, Быков В.А.<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет

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

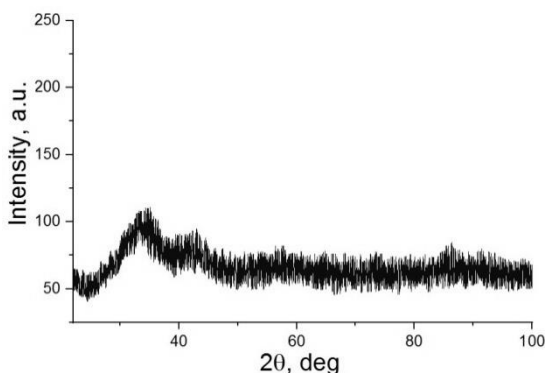
<sup>(2)</sup> Институт металлургии УрО РАН

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

Для эффективного поиска новых составов аморфных сплавов и существенного уменьшения трудовых и материальных затрат при их получении актуально разработать теоретические методы предсказания стеклообразующей способности многокомпонентных металлических сплавов.

Цель настоящей работы предсказать аморфный состав в системе Sc-Gd-Co-Al с использованием новой модели прогнозирования образования аморфных сплавов, связанной как с термодинамическими, так и с геометрическими факторами. Ранее нами разработана новая модель для прогнозирования состава четырехкомпонентных аморфных металлических стекол, которая применена к системе Sc-Gd-Co-Al. Предложенные параметры модели  $\Theta_{(x-y)}(x)$ ,  $\Theta_{(x-y)}(y)$  позволяют прогнозировать расположение стеклообразующих составов путем нахождения минимума умножения параметра  $P_{HSS}$  на геометрический коэффициент  $\Gamma(x)$ ,  $\Gamma(y)$ .

Сплав состава  $Sc_{33}Gd_{32}Co_{19}Al_{16}$  был успешно предсказан и затем отлит в виде стеклянного стержня с поперечным размером 3 мм. По результатам рентгеноструктурного (см. рисунок) и термического анализа образец  $Sc_{33}Gd_{32}Co_{19}Al_{16}$  представляет собой аморфный материал с наименьшим значением показателя кристалличности 4 %. Предложенный подход может быть использован в качестве прогнозной модели для определения стеклообразующих составов в различных четырехкомпонентных металлических системах.



Рентгенограмма образца  $Sc_{33}Gd_{32}Co_{19}Al_{16}$  диаметром 3 мм

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 23-23-00100).



## ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ТЕРМИЧЕСКИ СТОЙКОГО ФИОЛЕТОВОГО ПИГМЕНТА ДЛЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ГЛАЗУРЕЙ

*Макаркина Е.О., Белая Е.А.*

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

Темно-фиолетовый кобальт известен как пигмент, обладающий ярким, насыщенным цветом, устойчивый к свету и атмосферным воздействиям. Он обладает удовлетворительной термической устойчивостью, для повышения которой можно произвести замещение части ионов кобальта в фосфате кобальта на двухвалентные металлы.





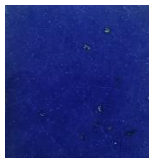
Целью данной работы являлся синтез пигментного фосфата кобальта, замещенного ионами магния.

Объекты исследования представляли собой образцы  $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2$  со степенью замещения  $x =$  от 0,1 до 0,15.

Рентгенофазовый анализ показал, что образуется твердый раствор замещения. Данные образцы были исследованы на пигментные свойства и использовались для создания термостойкого глазирующего покрытия.

Получение прозрачной глянцевой глазури проводили на основе сырых компонентов системы  $0,6\text{NaO} - 0,2\text{CaO} - 0,2\text{ZnO} - 1,2\text{B}_2\text{O}_3 - 0,41\text{Al}_2\text{O}_3 - 3,9\text{SiO}_2$ . К данной системе подмешивали пигментный фосфат кобальта в соотношении 1:0,05. Смесь наносили на заранее подготовленные глиняные подложки и обжигали в муфельной печи с постепенным нагреванием до  $1050^\circ\text{C}$  с выдержкой при максимальной температуре в течение 7 часов. Полученные покрытия исследовали на химическую и термическую устойчивость (см. таблицу).

### Результаты химической и термической устойчивости для образца $\text{Co}_{2,85}\text{Mg}_{0,15}(\text{PO}_4)_2$

	Холостой образец	NaOH (5 %)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (20 %)	HCl (20 %)	Термостойкость
Фото					

Установлено, что при степени замещения 0,15 наблюдается как повышенная термостойкость, так и повышенная химическая устойчивость по сравнению с незамещенным фосфатом кобальта.

## СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПИТТИНГОСТОЙКОСТИ КОБАЛЬТА И ЦИНКА В НЕЙТРАЛЬНЫХ ХЛОРИДНЫХ СРЕДАХ

*Максимов И.А., Дидик М.В.*

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

Стойкость к локальной коррозии является одной из важных характеристик металлов и сплавов, поскольку при относительно малых, визуально трудноопределяемых массопотерях приводит к снижению прочностных и функциональных характеристик элементов и узлов различного оборудования, эксплуатируемого в водных средах. Кобальтирование и цинкование железа и сплавов на его основе используется для придания износостойкости и защитных антикоррозионных свойств.

Пассивацию кобальта (97,85 % Co) и цинка (99,5 % Zn) и их стойкость к депассивации исследовали потенциодинамическим методом в естественно аэрируемом боратном буферном растворе, pH = 7,4. Эксперименты проводили при температуре  $20 \pm 2$  °C. Активаторами локальной коррозии были хлорид-ионы в концентрациях ( $C_{Cl}$ )  $10^{-5} \div 5 \cdot 10^{-2}$  М.

Формирование пассивной пленки на поверхности обоих металлов начинается уже при потенциале коррозии, при дальнейшей анодной поляризации образуется смешанный оксидно-гидроксидный слой, о чем свидетельствует петля гистерезиса на циклических вольтамперограммах.

Введение хлорида натрия в фоновый электролит способствует изменению электрохимического поведения кобальта и цинка. Показано, что потенциалы  $E_{кор}$  и пассивации  $E_n$  не зависят от содержания активатора в растворе. Увеличение  $C_{Cl}$  приводит к ускорению анодного растворения металлов, увеличению плотности токов пассивации и уменьшению диапазона потенциалов, в котором металл находится в пассивном состоянии, то есть пассивация обоих металлов затрудняется.

В присутствии хлорид-ионов в боратных буферах кобальт и цинк локально активируются: для кобальта потенциал питтингообразования ( $E_{no}$ ) линейно разблагораживается с ростом  $C_{Cl}$ , в то время как для цинка  $E_{no}$  не зависит от содержания активатора в растворе. На поляризационных кривых можно выделить потенциал пробоя ( $E_{np}$ ), достижение которого сопровождается образованием на поверхности металла устойчиво функционирующих питтингов. Для кобальта питтинговый базис, представляющий собой разность  $E_{np}$  и  $E_{кор}$ , выше, чем для цинка, что указывает на его большую устойчивость к питтинговой коррозии.

## УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОДНОФАЗНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $\text{CaSnO}_3$ И $\text{SrSnO}_3$

Маткин Д.Е.<sup>(1,2)</sup>, Старостина И.А.<sup>(1,2)</sup>, Медведев Д.А.<sup>(1,2)</sup>

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет

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

<sup>(2)</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620066, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Применение протонпроводящих материалов позволяет снижать рабочие температуры ТОНЭ, тем самым повышая их эффективность и долговечность Станнаты щелочноземельных элементов – относительно новый класс протонных проводников, которые привлекательны для высокотемпературных применений, включая протонпроводящие топливные элементы. В работе [1] Y-допированный станнат бария  $\text{BaSnO}_3$  представлен в качестве перспективного электролитного материала с хорошей зернограничной проводимостью. Интерес представляет продолжение исследования ряда станнатов со стронцием и кальцием в А-подрешетке, в частности за счёт увеличения ширины запрещённой зоны, что благоприятно с точки зрения снижения нежелательной электронной проводимости.

Настоящая работа посвящена поиску оптимальных условий синтеза акцепторно-допированных станнатов кальция,  $\text{CaSnO}_3$ , и станнатов стронция,  $\text{SrSnO}_3$ , твердофазным методом. Определен предел растворимости иттрия в  $\text{CaSnO}_3$ . Методом рентгенофазового анализа оценено влияние иттрия как допанта на параметры кристаллической решётки, а методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) изучено влияние допанта на морфологию спеченных керамических образцов.

Порошки  $\text{CaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) синтезировали при 1100 °С в течение 5 ч. Керамические образцы спекали при 1450 °С в течение 5 ч. Для образцов с концентрацией допанта 15 мол.% и выше выявлено образование примесной фазы  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$  со слоистой структурой. Керамические образцы с 5 и 10 мол.% иттрия являются однофазными и демонстрируют высокую плотность (>90%) без использования спекающих добавок.

Порошки  $\text{SrSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.15$ ) синтезировали при 1200 °С в течение 5 ч, затем спекали в керамику при 1450 °С в течение 5 ч. На поверхности керамических образцов наблюдается наличие 0.5 масс.% примесной фазы исходного оксида SnO. По результатам СЭМ определено увеличение пористости керамики и изменение геометрической формы частиц после введения допанта.

1. Zvonareva I. A. Starostin G. N., Akopian M. T., Vdovin G. K., Fu X. Z., Medvedev D. A. Ionic and electronic transport of dense Y-doped barium stannate ceramics for high-temperature applications // Journal of Power Sources. – 2023. – Vol. 565, – P. 232883.

## МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПРОФИЛИРОВАННЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПЕРМАЛЛОЯ

Мельников Г.Ю.<sup>(1)</sup>, Бузников Н.А.<sup>(2)</sup>, Свалов А.В.<sup>(1)</sup>, Курляндская Г.В.<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН,  
125412, г. Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 6

Многослойные пленочные структуры на основе пермаллоя ( $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ ) с профилированной поверхностью представляют собой чередующиеся слои  $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ , разделенные прослойками другого состава ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Gd}$  и др.). Подобные материалы востребованы в сенсорных приложениях, так как обладают особыми характеристиками, включая магнитную доменную структуру и магнитный импеданс (МИ). Технологически наиболее приемлемым методом получения сенсорных элементов является литография, а наиболее высокие чувствительности по отношению к внешнему магнитному полю достигаются для многослойных материалов типа  $\text{FeNi/Ti}$ . При этом существующие химические технологии в случае прослоек  $\text{Ti}$  обеспечивают литографические процессы только при температурах выше  $200^\circ\text{C}$ , приводящих к деградации свойств многослойной структуры.

Поэтому в данной работе были экспериментально получены и исследованы структуры типа  $[\text{FeNi}(100\text{ нм})/\text{Cu}(3\text{ нм})]_5/\text{Cu}(500\text{ нм})/[\text{Cu}(3\text{ нм})/\text{FeNi}(100\text{ нм})]_5$ , осажденные методом магнетронного распыления на стеклянные подложки через маски. Образцы имели профилированную поверхность с повторяющимися элементами в форме полос (рис., а). Для измерения петель магнитного гистерезиса и исследования особенностей перемагничивания сенсорных элементов использовали Керр-микроскопию и высокочастотные измерения МИ. Проводится сравнительный анализ процессов перемагничивания стандартной и профилированной структур (рис., б).

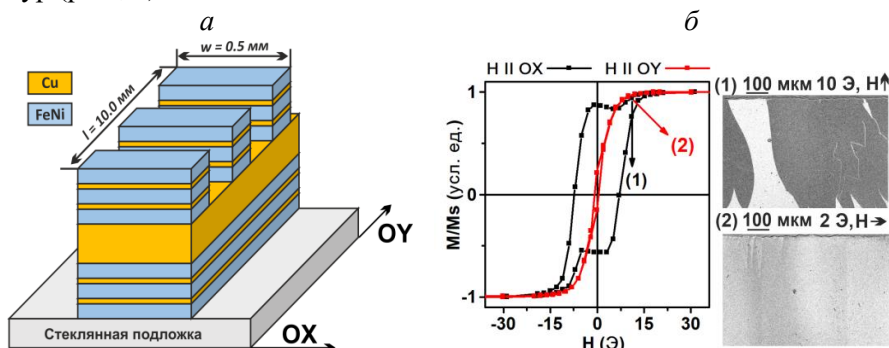


Схема магнитоимпедансного элемента с профилированной поверхностью в виде полосок (а), петли магнитного гистерезиса и соответствующие нумерации фотографии магнитных доменов (б).

Результаты были получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России FEUZ2023-0020.

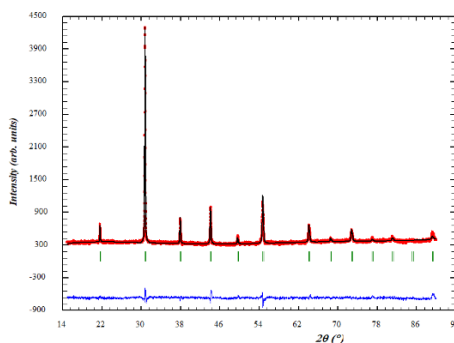
## СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{3-\delta}$ ( $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Yb}, \text{Lu}$ )

*Мильченко А.Д., Волкова Н.Е., Малышкин Д.А.*

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

Поиск и изучение свойств сложных оксидов, которые можно использовать в качестве катодов твердооксидных топливных элементов, является актуальной задачей водородной энергетики. Основной целью современной науки является снижения рабочей температуры ТОТЭ до 600–800 °С. С этой целью активно ведется разработка принципиально новых оксидных материалов с тройной смешанной проводимостью – протонной, кислородной и электронной. Наиболее перспективными в данном отношении являются оксиды с перовскитоподобной структурой на основе кобальтита бария, замещенного редкоземельными элементами. Настоящая работа посвящена синтезу и изучению кристаллической структуры сложных оксидов  $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ).

Синтез образцов  $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Yb}, \text{Lu}, x = 0.1\text{--}0.3$ ) осуществлялся по глицерин-нитратной технологии. В качестве реактивов были использованы  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Co}$ , полученный восстановлением  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , и оксиды  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , где  $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Yb}, \text{Lu}$ . Отжиг образцов проводился при 1100 °С на воздухе с последующей закалкой на комнатную температуру. Аттестация полученных образцов проводилась методом рентгенофазового анализа. Анализ дифрактограмм осуществляли методом Ле-Бейла. По данным РФА установлено, что замещение кобальтита бария 10–20 мол. % приводит к образованию однофазных оксидов с кубической структурой. На рисунке в качестве примера приведена рентгенограмма однофазного образца  $\text{BaCo}_{0.9}\text{Lu}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ .



Дифрактограмма  $\text{BaCo}_{0.9}\text{Lu}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , обработанная по методу Ле-Бейла

Установлено, что параметры элементарной ячейки однофазных оксидов  $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) увеличиваются при увеличении концентрации и радиуса РЗЭ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №24-23-00487.*

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НИОБАТОВ ВИСМУТА,  
ЗАМЕЩЕННЫХ ВОЛЬФРАМОМ***Моргун А.А., Коркин Д.М., Каймиева О.С.*Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В настоящее время идет активный поиск новых материалов с высокой проводимостью по ионам кислорода, термической, химической и механической устойчивостью. Такие материалы могут быть применены для создания различных сенсоров кислорода, газоразделительных мембран и топливных элементов. Оксид висмута обладает высокими значениями электропроводности в среднем интервале температур (800–500 °С). Введение в его структуру подходящих ионов, таких как ниобий и вольфрам, способствует стабилизации высокопроводящей фазы при комнатной температуре и увеличению химической стабильности сложных оксидов.

Поэтому целью данной работы является получение и изучение структуры и электропроводности образцов с общей формулой  $\text{Bi}_{8,5}\text{Nb}_{1,5-x}\text{W}_x\text{O}_{15}$  и  $\text{Bi}_{7,5}\text{Nb}_{1,5-x}\text{W}_x\text{O}_{15}$  ( $x = 0; 0.1; 0.2$ ).

Образцы были получены твердофазным методом синтеза в интервале температур 600–800 °С с шагом 50 °С и промежуточными перетираниями в агатовой ступке после каждой стадии синтеза. Дифрактограммы полученных соединений сняты на дифрактометре ДРОН-3. Фазовый состав определен с использованием специального программного обеспечения Fpeak и Match – DEMO. Найдено, что сложные оксиды обладают кубической структурой (пр.гр.  $Fm\bar{3}m$ ). Параметры элементарных ячеек ниобатов висмута рассчитаны в программе Celref. Для определения электропроводности порошкообразные образцы спрессованы и спечены в виде таблеток диаметром 10 мм и толщиной 3–4 мм. Торцевые поверхности спеченной керамики покрыты слоем мелкодисперсной платины для лучшего контакта с электродами. Измерение электропроводности проводили в двухконтактной ячейке с платиновыми электродами в режиме охлаждения в интервале температур 800–200 °С. По результатам измерений построены температурные зависимости электропроводности.

## СИНТЕЗ И ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ДОПИРОВАННЫХ ТИТАНАТОВ НАТРИЯ-ВИСМУТА

*Музурантова А.Е.<sup>(1)</sup>, Буянова Е.С.<sup>(1)</sup>, Петрова С.А.<sup>(1,2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет

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

<sup>(2)</sup> Институт металлургии УрО РАН

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

Оксидные ионные проводники, соответствующие требованиям создания экологически чистых источников энергии, находят широкое применение во множестве важнейших технологических приборов и устройств. Наибольший интерес представляют высокоэнтропийные оксиды (ВЭО) со структурой перовскита. Среди наиболее перспективных ВЭО со структурой перовскита – оксиды на основе  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  (NBT), особенностью которых является выраженная зависимость функциональных свойств от стехиометрии. Допирование NBT приводит к улучшению функциональных характеристик, что инициирует целесообразность изучения и систематизирования эффектов донорного и акцепторного допирования в твердых растворах на основе NBT.

Данная работа посвящена синтезу и аттестации ВЭО на основе  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  с замещением в катионной и анионной подрешётках одновременно, а также теоретическому расчёту прогнозируемых характеристик.

При выборе допантов были рассчитаны: конфигурационная энтропия ( $S_{\text{config}}$ ), фактор толерантности ( $t$ ), валентный фактор ( $\delta V$ ), размерный фактор ( $\delta r$ ), которые подтверждают возможность образования ВЭОП (см. таблицу).

### Результаты теоретических расчётов прогнозируемых характеристик

Состав ВЭО	$S_{\text{config}}$ , R	$t$	$\delta(V)$		$\delta(r)$	
			$V_A$	$V_B$	$r_A$	$r_B$
$\text{Na}_{0,35}\text{K}_{0,35}\text{Bi}_{0,3}\text{Ti}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_{3\pm\delta}$	1,79	0,97	0,56	0,33	0,14	0,39
$\text{Na}_{0,35}\text{K}_{0,35}\text{Bi}_{0,3}\text{Ti}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3\pm\delta}$	1,79	0,98	0,58	0,33	0,13	0,43
$\text{Na}_{0,35}\text{K}_{0,35}\text{Bi}_{0,3}\text{Ti}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_{3\pm\delta}$	1,79	0,99	0,56	0,33	0,14	0,46
$\text{Na}_{0,25}\text{K}_{0,25}\text{Bi}_{0,25}\text{Ca}_{0,25}\text{Ti}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_{3\pm\delta}$	1,98	0,96	0,58	0,33	0,26	0,07
$\text{Na}_{0,2}\text{K}_{0,2}\text{Bi}_{0,2}\text{Ca}_{0,2}\text{Mg}_{0,2}\text{Ti}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_{3\pm\delta}$	2,30	0,93	0,42	0,33	0,19	0,07

Образцы синтезировали твердофазным методом в интервале температур 700-1000 °С. Контроль фазового состава осуществляли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре D8 Advance.

По данным РФА установлено, что для  $\text{Na}_{0,35}\text{K}_{0,35}\text{Bi}_{0,3}\text{Ti}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_{3\pm\delta}$  формируется кубическая структура (пр. гр.  $Fd-3$ ) с небольшим содержанием второй фазы, которая характеризуется тетрагональной сингонией (пр. гр.  $I4/m$ ). Для остальных образцов синтез протекает через формирование промежуточных соединений разных сингоний, в том числе и низших.

**СИНТЕЗ Cu-ДОПИРОВАННОГО ZnO ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО УДАЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ***Мурашкина А.В.<sup>(1)</sup>, Гырдасова С.А.<sup>(2)</sup>, Упорова А.М.<sup>(3)</sup>, Пасечник Л.А.<sup>(3)</sup>*<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет

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

<sup>(2)</sup> МАОУ СОШ №181

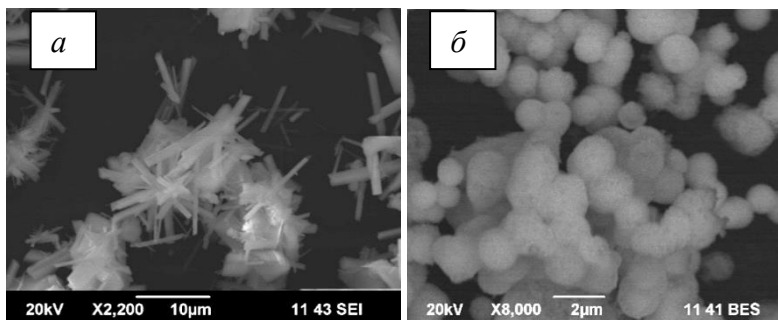
620016, г. Екатеринбург, ул. Краснолесья, д. 22

<sup>(3)</sup> Институт химии твердого тела УрО РАН

620108, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

Интерес к оксиду цинка связан с его применением в фото- и оптоэлектронике, люминесценции, биомедицине и др. На основе ZnO, так же как на основе TiO<sub>2</sub>, предложены фотоактивные материалы для удаления органических примесей из водных сред и окисления токсичных неорганических ионов до безопасных форм. При этом катализаторы на основе ZnO стабильны и нетоксичны, а методы их получения имеют более низкую себестоимость.

Новые методы синтеза различных оксидов с использованием металлоорганических предшественников (прекурсоров) позволяют, изменяя состав, структурные, морфологические характеристики, задавать новые и полезные свойства. С использованием формиатогликолятных комплексов на основе Zn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O получены стержнеобразные (1-D) твердые растворы (0 ≤ x < 0.1) и композиты со сферической морфологией (0.1 ≤ x < 0.15) (см. рис.). Допирование ZnO ионами меди позволило расширить диапазон работы фотокатализатора с УФ-области до видимого солнечного света и повысить устойчивость твердого раствора в щелочной среде. Однако появление меди в оболочке композита Zn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O/CuO подавляет фотокатализ в видимом световом диапазоне. Материалы были опробованы в реакциях фоторазложения гидрохинона и окисления арсенит-ионов до арсенат-ионов в агрессивной щелочной среде и показали хорошую воспроизводимость работы в течение нескольких циклов [1].



СЭМ изображения Zn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O: x= 0.05 (а) и x=0.15 (б)

1. O. I. Gyrdasova, L. A. Pasechnik, V. N. Krasil'nikov et al. // Water Environ Res. 2023. 95:e10956. P. 1–15.

*Работа выполнена в соответствии с ГЗ и планами НИР ИХТТ УрО РАН.*



**АДСОРБЦИЯ ИОНОВ МЕДИ, НИКЕЛЯ И ЦИНКА  
СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ШЕЛУХИ РИСА***Мусихин Е.К., Гарипов В.Т., Маслакова Т.И., Вураско А.В., Первова И.Г.*Уральский государственный лесотехнический университет  
620100, г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт, д. 37

Для извлечения тяжелых металлов, поступающих в природные водоемы со сточными водами гальванических производств, наряду с известными сорбентами применяют доступные и относительно дешевые углеводосодержащие сорбционные материалы на основе отходов растительного сырья. Исследование процессов сорбции ионов тяжелых металлов углеводосодержащими сорбентами остается актуальным, поскольку нет единого мнения относительно механизмов извлечения ионов и выбора модели адсорбции для описания данных процессов.

В статических условиях изучены сорбционные свойства углеводосодержащих сорбентов, синтезированных в виде бумажных отливок в результате окислительно-органосольвентной обработки шелухи риса (крупнотоннажного отхода рисопереработки). Для определения параметров, характеризующих предельную сорбционную емкость сорбентов, были получены изотермы сорбции ионов Cu (II), Ni(II) и Zn(II) из водных растворов при перемешивании и термостатировании при температуре  $25 \pm 2$  °С. Отмечено, что в процессе сорбции наблюдается изменение равновесного значения pH от начальных значений 5,0-5,5 до 4,0-4,5, обусловленное, очевидно, взаимодействием ионов металлов с карбоксильными и гидроксильными функциональными группами на поверхности углеводосодержащего материала. Но в то же время с помощью цифрового микроскопа Levenhuk установлено, что «накопление» ионов металлов происходит и в углублениях, так называемых, «панцирей», областей с высоким содержанием диоксида кремния, формирующихся в отливке после окислительно-органосольвентной обработки шелухи риса. Методом ИК-Фурье спектроскопии показано, что исходные матрицы характеризуются наличием полос поглощения в области  $\sim 1090-1107$  см<sup>-1</sup>, соответствующих антисимметричным валентным колебаниям силоксановых связей Si-O-Si, присутствующих в аморфном диоксиде кремния. После сорбции ионов металлов наблюдается уменьшение интенсивности полосы в области 1097 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует об уменьшении массовой доли SiO<sub>2</sub>. Очевидно, удерживание в фазе кремнезема ионов металлов обусловлено образованием водородных связей между силанольными группами кремнеземной матрицы и ионами металлов.

Равновесную концентрацию ионов металлов в фазе сорбента рассчитывали по разности между исходной и равновесной концентрациями ионов тяжелых металлов в водной фазе, определяемых методом инверсионной вольтамперометрии. Максимальные значения сорбционной ёмкости по ионам Cu (II), Ni (II) и Zn (II) составляют 86,9, 68,2 и 70,1 ммоль/кг, соответственно. Полученные изотермы адсорбции обработаны с применением мономолекулярных моделей сорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИКЕЛЕВЫХ ПЕН ПО ОТНОШЕНИЮ К РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА С ПОМОЩЬЮ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

*Никитин В.С., Останина Т.Н., Сретенский С.Д.*

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

Одним из способов получения водорода является электролиз воды в растворе щелочи, протекающий при очень высоких перенапряжениях. Для снижения энергозатрат широко используют пористые электроды, в частности никелевые пены, чья каталитическая эффективность зависит от площади поверхности, доступной для электродной реакции.

Целью работы была оценка эффективной площади поверхности электролитических никелевых пен с помощью импедансной спектроскопии для снижения катодного перенапряжения при электролизе воды.

Рабочие электроды с рабочей поверхностью 0,84 см<sup>2</sup> были изготовлены из медных пластин с предварительно нанесенным слоем никеля. Пены никеля осаждали из раствора 0,2 М NiCl<sub>2</sub>, 2 М NH<sub>4</sub>Cl (pH = 3,2) в течение 10 минут при температуре 25 °С, варьируя плотность тока осаждения в расчете на исходную поверхность (А/см<sup>2</sup>): 0,3; 0,6; 0,9. Ток задавали при помощи электрохимической станции Solartron 1280С.

Для оценки каталитических свойств пен снимали импедансные спектры в растворе 1М NaOH. Для фитинга спектров была использована эквивалентная схема, состоящая из сопротивления раствора ( $R_{p-ра}$ ) и элемента постоянной фазы (СРЕ), соединенного параллельно с сопротивлением переноса заряда ( $R_n$ ). Элемент СРЕ позволяет учесть распределение емкости двойного слоя на пористой поверхности электрода.

Площадь поверхности никелевых пен ( $S$ ) рассчитывали как отношение усредненной ( $C_{дс}$ ) и удельной емкости двойного электрического слоя ( $C_{дс, уд}$ ). Величину  $C_{дс}$  рассчитывали по параметрам эквивалентной схемы:

$$C_{дс} = [T / (1/R_{p-ра} + 1/R_n)^{1-p}]^{1/p}.$$

Здесь  $T$ ,  $p$  – емкостной и степенной параметры элемента СРЕ.

Величину  $C_{дс, уд}$  определяли как отношение  $C_{дс}$  на гладком никелевом электроде к его рабочей площади поверхности.

Установлено линейное увеличение площади пены с повышением плотности тока осаждения в координатах  $\ln S - i$ , что облегчает протекание реакции выделения водорода в щелочи и, как следствие, должно способствовать снижению катодного перенапряжения при электролизе воды.

*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».*

## ИССЛЕДОВАНИЕ КАРБОНАТНО-НИТРИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III)

Николаев В.А.<sup>(1)</sup>, Васильченко Д.Б.<sup>(2)</sup>

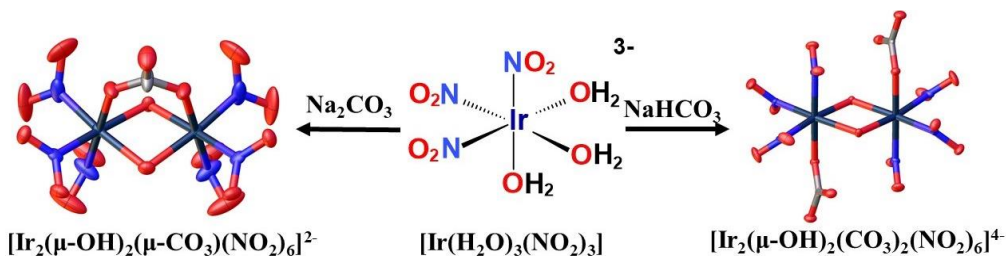
<sup>(1)</sup> Новосибирский государственный университет  
630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 1

<sup>(2)</sup> Институт неорганической химии СО РАН  
630090, г. Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, д. 3

Нитроаквакомплекс иридия *гран*-[Ir(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] является удобным стартовым реагентом как для приготовления каталитических материалов на основе иридия, так и для получения разнолигандных комплексов иридия. Последнее связано с лабильностью молекул воды, вызванной сильным транс-влиянием NO<sub>2</sub>-группы. Ввиду высокой растворимости, *гран*-[Ir(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] не удается выделить в индивидуальной форме в составе кристаллических твердых фаз, что затрудняет его использование в качестве весовой формы.

В щелочной среде молекулы воды в составе *гран*-[Ir(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] депротонируются и образуют анионные комплексы различного состава, например *гран*-[Ir(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>. Нами было выдвинуто предположение о возможности выделения кристаллических продуктов, содержащих подобные анионы или их производные. С этой целью в данной работе мы изучали взаимодействие *гран*-[Ir(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] в водных растворах с карбонатами и гидрокарбонатами щелочных металлов. Было показано, что в зависимости от состава среды могут быть выделены два различных биядерных комплекса иридия.

В слабощелочной среде, при взаимодействии с KНСО<sub>3</sub>, основным продуктом является соль анионного комплекса [Ir<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>, содержащего карбонат-анион в апикальных положениях (см. рисунок). Аналогичный продукт был получен при пропускании избытка углекислого газа через растворы *гран*-[Ir(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>. В сильнощелочной среде, при реакции с K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, преимущественно образуется комплекс [Ir<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>(μ-CO<sub>3</sub>)(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> с мостиковым карбонатом. Кристаллическая структура соединений была установлена методом РСА, а превращения комплексов в растворах были изучены методом спектроскопии ЯМР. Карбонатные растворы тринитротриакваиридия были опробованы в качестве электролитов для нанесения иридия на различные проводящие подложки.



Строение продуктов реакции нитроакваиридия с Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и NaHCO<sub>3</sub>

## ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЛОЖНОГО ОКСИДА АЛЮМИНАТА БАРИЯ, ДОПИРОВАННОГО ДИСПРОЗИЕМ

*Николашин М.А., Матвеев Е.С.*

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

Внедрение возобновляемых источников энергии, к которым относится водородная энергетика, определяет актуальные задачи химического материаловедения. Одной из задач является поиск материалов, которые используются для создания топливных элементов (ТЭ). Устройство ТЭ предполагает наличие мембраны, обладающей высокой кислородно-ионной и/или протонной электропроводностью. Перспективным классом веществ являются перовскитоподобные соединения с высокой некомплектностью в кислородно-ионной подрешетке. Одним из таких соединений является сложный оксид  $\text{Ba}_2\text{DyAlO}_5$ , в его структуре наблюдается 1 моль вакансий кислорода на формульную единицу, что делает его перспективным для создания мембран ТЭ.

Целью настоящей работы стало изучение электропроводности  $\text{Ba}_2\text{DyAlO}_5$  в зависимости от температуры и влажности атмосферы.

Порошок  $\text{Ba}_2\text{DyAlO}_5$  был получен механическим смешением реагентов  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  с их последующим спеканием в печи: предварительно прокаленные навески карбоната бария, оксида диспрозия и оксида алюминия перетирала в этаноле, в течение 40 минут, после перетирания шихту переносили в тигель и отжигали в печи в течение 8 часов при  $1200^\circ\text{C}$ . Далее методом изостатического холодного прессования на ручном прессе получены керамические компактированные образцы с дополнительным отжигом при  $1500^\circ\text{C}$  в течение 8 часов. Фазовый состав образца подтвержден методом рентгенофазового анализа. Общую электропроводность образцов измеряли методом двухконтактного электрохимического импеданса, с использованием серебряно-палладиевых электродов при  $1-10^6$  Гц в температурном интервале  $250-900^\circ\text{C}$  в атмосфере сухого ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \cdot 10^{-5}$  атм.) и влажного ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$  атм.) воздуха.

Сингония кристаллической решетки моноклинная, пространственная группа  $P2_1$ , параметры элементарной ячейки соответствуют литературным данным.

Вид годографов представляет собой незавершенную полуокружность: в температурном интервале  $400-700^\circ\text{C}$  возможна экстраполяция этой полуокружности на ось абсцисс, что дает возможность определения вкладов объемного и зернограничного сопротивления. Построенная температурная зависимость общей электропроводности в сухой атмосфере линейна в координатах Аррениуса. Во влажной атмосфере наблюдается увеличение электропроводности на 1 порядок величины, что объясняется образованием протонных дефектов в структуре сложного оксида. Общая электропроводность образца  $\text{Ba}_2\text{DyAlO}_5$  при  $500^\circ\text{C}$  составляет  $3 \cdot 10^{-5}$  Ом $^{-1}$ см $^{-1}$  и  $4 \cdot 10^{-4}$  Ом $^{-1}$ см $^{-1}$  в сухой и влажной атмосфере воздуха, соответственно.

## ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА Cr,Al-СОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Li<sub>2</sub>O–GeO<sub>2</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Новикова Ю.Е.<sup>(1)</sup>, Кузнецова Е.С.<sup>(1,2)</sup>, Гладких Ю.С.<sup>(1)</sup>,  
Першина С.В.<sup>(2)</sup>, Власова С.Г.<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН  
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Существует проблема использования традиционных литий-ионных аккумуляторов в связи с их небезопасностью во время эксплуатации. На смену им рассматриваются различные твердофазные источники тока с твердыми электролитами. Такими перспективными электролитами являются материалы на основе LiGe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Известно, что различного рода допирование влияет на электрические свойства материала. Целью данной работы является изучение стеклообразующей способности системы Li<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–GeO<sub>2</sub>–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в зависимости от содержания допанта (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) для дальнейшего получения твердого электролита с улучшенными свойствами.

Исходные реактивы: Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (х.ч.), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (х.ч.), GeO<sub>2</sub> (х.ч.), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (х.ч.), NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (ч.д.а) смешивали в заданных пропорциях (см. табл.), затем полученную шихту медленно нагревали до 500 °С с выдержкой в течение 1 ч, а после плавляли в Pt тигле при 1250 °С, 2 ч. Полученный расплав закачивали, а после отжигали при температурах ниже температуры стеклования на 30 °С. Измерение электропроводности образцов проводилось методом импедансной спектроскопии на потенциостате-гальваностате Elins P-5X при температурах от 180 до 310 °С и в диапазоне частот 0,5 МГц до 1 Гц.

**Условные обозначения синтезируемых стекол**

Обозначение стекла (xCr)	Li <sub>2</sub> O, мол.%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мол.%	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мол.%	GeO <sub>2</sub> , мол.%	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , мол.%
0Cr	18,75	6,25	–	35,50	37,50
0,05Cr	19,25	6,21	1,24	36,02	37,27
0,1Cr	19,75	6,17	2,47	34,57	37,04
0,15Cr	20,25	6,13	3,68	33,13	36,81
0,2Cr	20,73	6,10	4,88	31,71	36,59

В ходе работы были получены температурные зависимости проводимости стекол исследуемых составов. Определена электропроводность составов при комнатной температуре и энергия активации проводимости. Установлено, что проводимость стекол увеличивается с ростом содержания допанта от  $1,47 \cdot 10^{-11}$  См/см (0Cr) до  $2,94 \cdot 10^{-11}$  См/см (0,2Cr). Улучшение электрических свойств стекол, вероятно, связано с возрастанием носителей заряда в сетке стекла благодаря увеличению содержания щелочного оксида (см. таблицу).

## СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЕВРОПИЕВОЙ ФОРМЫ ПОЛИСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ

*Новикова А.О., Ярошенко Ф.А.*

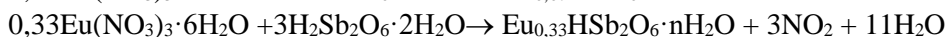
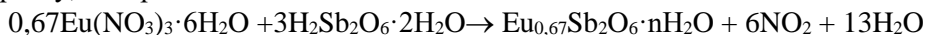
Челябинский государственный университет  
454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129

На сегодняшний день исследование физико-химических свойств соединений, способных к проявлению яркой люминесценции, является важнейшей задачей в современной спектроскопии, оптике. Применение редкоземельных соединений в визуализации, в оптоэлектронике обосновано наличием высокой яркости и длительным свечением. В ряду редкоземельных элементов (РЗЭ) особый интерес представляет изучение соединений европия, где ионы  $\text{Eu}^{3+}$  образуют красную люминесценцию. Большая разность энергий между резонансным и основным уровнями определяет наличие излучения в видимой области спектра трехвалентного иона европия. Согласно последним исследованиям, смена окружения РЗЭ, а именно иона  $\text{Eu}^{3+}$  приводит к изменению спектра эмиссии.

В последнее время большое внимание уделяется использованию таких неорганических соединений, как гетерополикислоты. Из широкого класса таких материалов наиболее ярким представителем является полисурьмяная кислота (ПСК), которая обладает устойчивой структурой при воздействии высоких температур, а также высокой селективностью. Исследование такого материала, как европиевая форма полисурьмяной кислоты, открывает широкие возможности в изучении новых люминесцирующих соединений.

Целью работы является синтез и исследование физико-химических свойств  $\text{Eu}$  - замещенных форм ПСК.

Синтезировали образцы путем перетирания в ступке порошков полисурьмяной кислоты и нитрата европия (III), далее сушили образцы при температуре 110 °С в течение 1 часа. Получили мелкодисперсный порошок, имеющие бледно-желтую окраску, которая зависит от степени замещения:



Провели термолиз в широком интервале температур: от 20 до 700 °С. В ходе процесса термолиза структура европиевой формы ПСК сохраняется.

По данным спектров эмиссии установили, что при увеличении содержания иона трехвалентного европия в образце интенсивность увеличивается соответственно.

## СОРБЦИЯ ПОЛИСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ КРАСИТЕЛЯ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО

Нуждина Ю.В., Коваленко Л.Ю.

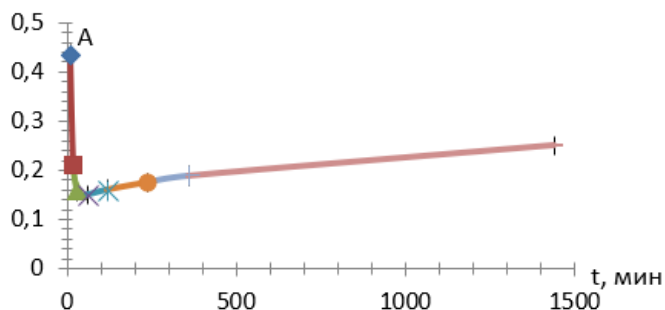
Челябинский государственный университет  
454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129

Полисурьмяная кислота (ПСК) состава  $H_2Sb_2O_6 \cdot nH_2O$ ,  $2 < n < 4$ , кристаллизуется в структурном типе пирохлора (пр.гр.симв.  $Fd\bar{3}m$ ), относится к классу твердых кислот по причине плохой растворимости в воде. Ионообменные и протонпроводящие свойства данной кислоты исследователи связывают с наличием ажурного высокосимметричного каркаса и мало внимания уделяют изучению вклада поверхности.

В связи с этим целью работы было определение адсорбционной способности ПСК по отношению к красителю метиленовому синему.

Для исследования сорбции к навеске ПСК добавляли раствор метиленового синего заданной концентрацией (0.01 мг/мл). Затем выдерживали определённое время, центрифугировали (3000 об/мин) в течение 10 минут и отбирали порцию раствора над ПСК. Для контроля концентрации метиленового синего в растворе использовали Спектрофотометр ПЭ-S400УФ, толщина кюветы 10 мм. Рабочая длина волны была выбрана по максимуму светопоглощения раствора метиленового синего - 663 нм. Для холостого раствора величина оптической плотности составляет 1.85.

Согласно полученным данным (см. рисунок), величина оптической плотности уменьшается линейно при малых временах,  $t < 60$  мин. Следовательно, ПСК обладает сорбционными свойствами по отношению к метиленовому синему: концентрация красителя на поверхности ПСК увеличивается. Дальнейшее выдерживание ПСК в растворе красителя приводит к незначительному изменению величины оптической плотности.



Зависимость оптической плотности раствора над ПСК от времени

В докладе будут представлены экспериментальные данные (см. рисунок) в приближении различных моделей адсорбции, предложен возможный механизм адсорбции метиленового синего на ПСК.

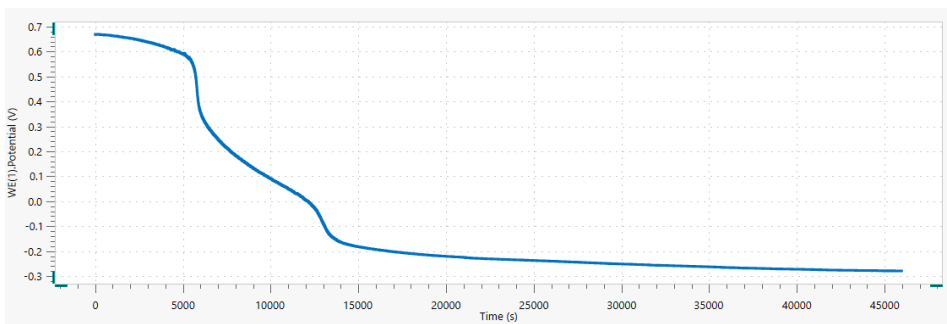
## СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ТРИХЛОРИДА РУТЕНИЯ, РАСТВОРЕННОГО В РАСПЛАВЕ LiCl-KCl-CsCl

*Осипенко А.А.*

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

Поведение рутения сильно зависит от устойчивости комплексных соединений ионов рутения (III) в расплаве. При растворении трихлорид рутения существует в расплаве LiCl–KCl–CsCl в виде комплексных ионов  $[\text{RuCl}_6]^{3-}$ . Анализ литературных данных показывает, что температура разложения комплексного иона  $[\text{RuCl}_6]^{3-}$  не изучена ни в одном хлоридном расплаве.

Для определения температуры распада комплексного иона  $[\text{RuCl}_6]^{3-}$  использовался комбинированный метод, включающий в себя синхронную регистрацию характеристик изменения содержания комплексного иона в расплаве методами электронной спектроскопии поглощения (ЭСП) и измерения ЭДС. В методе ЭСП наблюдается изменение оптической плотности, в методе измерения ЭДС — электродного потенциала (пример представлен на рисунке). Эти методы являются взаимодополняющими, поэтому была сконструирована общая спектроэлектрохимическая ячейка.



Падение потенциала при разложении комплексного иона  $[\text{RuCl}_6]^{3-}$

Описанные выше два метода являются достаточно информативными и поэтому являлись определяющими для итогового заключения о величине температуры разложения. Однако для основательного исчерпывающего вывода также использовался визуальный метод, включающий в себя наблюдение за изменением окраски расплава, а также за цветом плавов до и после эксперимента и наличием осадка металлического рутения.

Использование и комбинирование одновременно нескольких методов исследования обладает преимуществами такими как высокая надежность полученных результатов и воспроизводимость. Представленный подход позволяет получить достоверную и полную информацию об исследуемом термическом разложении комплексного иона  $[\text{RuCl}_6]^{3-}$  в расплавленной среде.



## ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНИЯ ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ ИЗ РАСПЛАВА $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$

*Парасотченко Ю.А., Павленко О.Б., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П.*

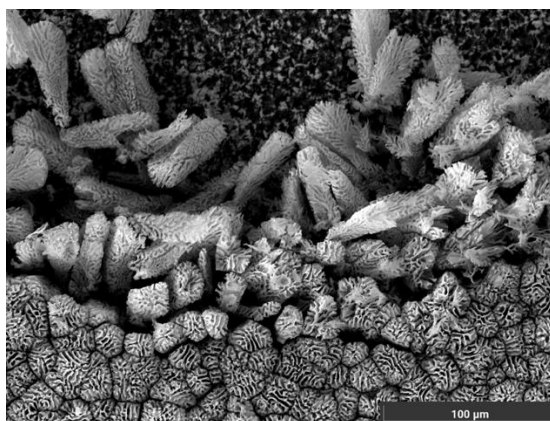
Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Для электроосаждения сплошных тонких осадков кремния могут быть использованы режимы электролиза, включающие очистку поверхности рабочего электрода от вероятных адсорбированных примесей путем анодной обработки и электроосаждение кремния с периодическими паузами катодного тока с целью снятия возникающих диффузионных затруднений.

Параметры (время и плотность тока катодного импульса) импульсного электролиза расплава  $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$  были выбраны на основании хроноамперных измерений в исследуемом расплаве с использованием стеклоуглеродной подложки (см. таблицу). Условия импульсного электролиза для получения кремния приведены в таблице. Микрофотография полученного кремния приведена на рисунке.

### Параметры электроосаждения кремния на стеклоуглероде из расплава $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$ с температурой 550 °С в импульсном режиме

№ п/п	Время электролиза, ч	Катодная плотность тока, $\text{mA/cm}^2$	Время импульса, мс	Время паузы, мс
1	0,5	247,4	30	5
2		411,8		10
3		371,2		10



Микрофотография образца кремния №2

*Работа выполнена в рамках соглашения №075-03-2023-006 от 16.01.2023 (номер темы FEUZ-2020-0037).*

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ**  
 **$\text{Bi}_{22}\text{W}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{48-\delta}$   $\text{M} = \text{Nb}; \text{Cu}; \text{Fe}; x = 1; 1.5$**

*Патраманская М.Д., Каймиева О.С.*

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

Твердый электролит – это материал, способный проводить электрический ток за счет движения ионов. На сегодняшний день очевидны преимущества твердых электролитов по сравнению с жидкими, во-первых, большая стабильность, долговечность работы, во-вторых, более эффективное преобразование энергии, в-третьих, высокая ионная проводимость. В качестве подходящих материалов для твердых электролитов можно выделить вещества на основе оксида висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Однако он обладает рядом недостатков (токсичность, высокая реакционная способность и т.д.).

В связи с этим объектом настоящего исследования являются соединения  $\text{Bi}_{22}\text{W}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{48-\delta}$   $\text{M} = \text{Nb}; \text{Cu}; \text{Fe}; x = 1; 1.5$ .

В качестве исходных материалов были взяты оксиды металлов висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и вольфрама  $\text{WO}_3$  как основы и оксиды ниобия, меди и железа ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) для допирования исходного вещества. Образцы были получены с помощью твердофазного метода путем смешивания навесок оксидов и тщательного перетирания полученной смеси в агатовой ступке с использованием этилового спирта в качестве гомогенизатора. Между каждым перетиранием смеси отжигались в печи в течение 8 часов при температуре от 600 °С до 950 °С в случае  $\text{Bi}_{22}\text{W}_4\text{NbO}_{48-\delta}$  и  $\text{Bi}_{22}\text{W}_{3.5}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{48-\delta}$ , от 600 °С до 900 °С в случае  $\text{Bi}_{22}\text{W}_4\text{FeO}_{48-\delta}$  и  $\text{Bi}_{22}\text{W}_{3.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_{48-\delta}$ , от 600 °С до 800 °С в случае  $\text{Bi}_{22}\text{W}_4\text{CuO}_{48-\delta}$  и  $\text{Bi}_{22}\text{W}_{3.5}\text{Cu}_{1.5}\text{O}_{48-\delta}$ . Для определения фазового состава соединений получены дифрактограммы (дифрактометр ДРОН-3, Россия). Рентгенофазовый анализ показал, что образцы имеют тетрагональную структуру (пр.гр.  $I41/a$ ). Параметры элементарных ячеек рассчитаны в программе Celref. Для определения электропроводности вольфраматов висмута подготовлены цилиндрические брикеты диаметром 10 мм и толщиной 3–4 мм. Электропроводность измерена в двухконтактной ячейке с платиновыми электродами в интервале температур 850–200 °С с шагом 25 °С. Для лучшего контакта с электродами торцевые поверхности керамических образцов были покрыты мелкодисперсной платиной.

## ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЁРДОГО РАСТВОРА



Пачина С.П.<sup>(1)</sup>, Белова К.Г.<sup>(1,2)</sup>, Корона Д.В.<sup>(1,2)</sup>, Анимца И.Е.<sup>(1,2)</sup>

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет

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

<sup>(2)</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Одной из актуальных задач на сегодняшний день является поиск твердых электролитов, обладающих сочетанием высокой проводимости и химической стабильности. Перовскиты с общей формулой  $\text{A}^{3+}_2\text{BB}'\text{O}_{5.5}$ , содержащие в В-подрешетке два сорта катионов, считаются с этой точки зрения перспективными. В данной работе были изучены физико-химические свойства твердых растворов на основе нового перовскита  $\text{La}_2\text{ScZnO}_{5.5}$ . Цинк в В-подрешетку был введен для улучшения качества керамики и снижения верхней температуры синтеза. Кроме того, введение цинка создаёт в структуре сложного оксида кислородный дефицит. Дополнительно, А-подрешетку допировали ионом  $\text{Sr}^{2+}$  (1.44 Å) для увеличения кислородного дефицита и расширения элементарной ячейки, так как  $\text{Sr}^{2+}$  больше иона  $\text{La}^{3+}$  (1.36 Å). Кроме того, допирование  $\text{Sr}^{2+}$  не вызывает сильных искажений кристаллической решётки.

Образцы  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{ScZnO}_{5.5-0.5x}$ , где ( $x = 0.0-0.2$ ) были получены методом твердофазного синтеза. Синтез был проведён на воздухе в температурном интервале 700–1300 °С. С помощью РФА установлено, что область гомогенности ограничена составом 15 мол. %. Полученные образцы кристаллизуются в ромбической симметрии с пр. гр. *Pbnm*. Методом электрохимического импеданса получены температурные зависимости общей электропроводности в интервале температур 250–915 °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.

Для разделения общей проводимости на парциальные вклады (ионный и электронный) исследовали электропроводность полученных образцов при варьировании парциального давления кислорода в интервале температур 300–900 °С. Из полученных изотерм были рассчитаны ионные числа переноса в сухой и влажной атмосферах. Значения ионных чисел переноса во влажной атмосфере выше относительно значений, полученных в сухой атмосфере, это связано с появлением дополнительного протонного вклада переноса. Установлено, что для образца  $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScZnO}_{5.45}$  кислород-ионная проводимость преобладает над дырочной во всем исследуемом интервале температур как в сухой, так и во влажной атмосфере.

Для изучения процесса гидратации и определения количества воды, инкорпорируемой в структуру сложного оксида, использовали методы термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и масс-спектрометрии. Для исследованных твердых растворов подтверждена способность к гидратации и образования протонных носителей тока.

## ПОЛУЧЕНИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА

*Пермякова А.Е.<sup>(1)</sup>, Жуланова Т.Ю.<sup>(1,2)</sup>, Меленцова А.А.<sup>(3)</sup>,*

*Ермошин А.А.<sup>(1)</sup>, Русских О.В.<sup>(1)</sup>, Остроушко А.А.<sup>(1)</sup>*

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет

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

<sup>(2)</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620066, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

<sup>(3)</sup> Институт химии твердого тела УрО РАН

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

Современные тенденции развития имплантологии связаны с усовершенствованием биосовместимых материалов, которые должны выполнять несколько функций, в том числе предотвращать воспалительные инфекции. Так, последние годы ведутся исследования в области получения антибактериальных покрытий на поверхности имплантов. В связи с этим, перспективным направлением исследований является синтез серебросодержащих покрытий в реакциях горения нитрат-органических прекурсоров и исследование их антибактериальных свойств. В качестве исходных компонентов для получения нитрат-органической композиции для синтеза серебряных покрытий использовали водный раствор нитрата серебра и органический компонент. В качестве органического компонента использовали поливиниловый спирт или поливинилпирролидон. Необходимые количества компонентов рассчитывали согласно реакциям горения с образованием воды, азота и углекислого газа в качестве газообразных продуктов реакции. Для отработки методики получения покрытий в качестве носителей использовали подложки из медицинского сплава (Ti6Al4V, 2×5×10 мм, Baoji Chenyuan Metal Materials Co., Ltd., Китай). Нанесение композиции проводили тремя различными способами: помещением подложки в реактор с исходной композицией; спрей-пиролизом; нанесением композиции на подложку с получением пленки. Морфология покрытий и распределение частиц по поверхности носителя были изучены с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM 6390 с приставкой JED 2300. Антибактериальную активность оценивали по росту культуры бактерий кишечной палочки на поверхности твердой питательной среды. Таким образом, были получены серебряные покрытия с целевой поверхностной концентрацией (<100 мкг/см<sup>2</sup>) всеми вышеперечисленными способами. При этом морфология частиц изменялась в зависимости от используемого органического компонента и способа нанесения. Размеры частиц и агрегатов варьировались от нескольких нм до сотен мкм. Наибольшей антибактериальной активностью обладают частицы, синтезированные из композиций, содержащих поливинилпирролидон. Полученные результаты могут использоваться для получения покрытий на имплантах, применяемых в различных областях медицины.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ № 123031300049-8.*

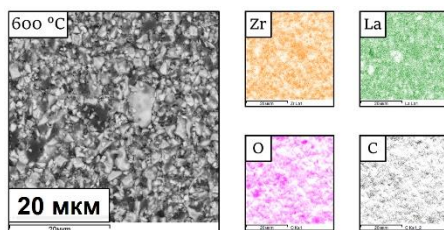
**ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ТЕРМООБРАБОТКИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ  
ТОНКОПЛЕНОЧНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$** *Першина Л.С.<sup>(1,2)</sup>, Лялин Е.Д.<sup>(1)</sup>, Ильина Е.А.<sup>(1)</sup>*<sup>(1)</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН  
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20<sup>(2)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Возрастающая потребность в полностью твердофазных источниках тока требует использования новых подходов для их реализации. Переход к тонким плёнкам открывает новые возможности для миниатюризации и снижения затрат при массовом производстве источника тока. В данной работе в качестве перспективного твердого электролита рассматривается соединение  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZ).

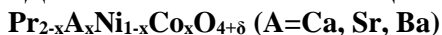
Целью работы являлось исследование влияния термообработки на фазовый состав и морфологии пленок LLZ, полученных методом шликерного литья. Состав шликерной массы: 31,5 % порошок LLZ, синтезированный золь-гель методом; 5 % поливинилбутираль ПШ-1; 2,5 % полиэтиленгликоль; 1 % рыбий жир; 60% изопропиловый спирт. Пленку отливали на Ni подложку на установке МТИ MSK АFA-НС100 и отжигали при различных конечных температурах – 600, 700, 800 и 900 °С.

Согласно данным рентгенофазового анализа в интервале температур 600–700 °С наблюдался фазовый переход из тетрагональной модификации LLZ в кубическую. При увеличении температуры отжига до 900 °С происходит выпадение примесной фазы  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , вследствие испарения  $\text{Li}_2\text{O}$ . Согласно данным растровой электронной микроскопии (РЭМ), пленки LLZ имели достаточно развитую поверхность, средний размер зерна составлял 1-5 мкм. С помощью элементного анализа установлено, что в полученных образцах наблюдается равномерное распределение элементов, и продукты взаимодействия с Ni подложкой отсутствуют. Однако при температуре отжига 600 °С дополнительно наблюдается углеродосодержащая фаза, которая является продуктом незаконченной термообработки органических веществ (см. рисунок).

Таким образом отжиг плёнки LLZ при температурах 700 и 800 °С является оптимальным для получения однофазного покрытия.



Данные РЭМ и элементного анализа пленки LLZ, отожженной при 600 °С

**СИНТЕЗ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ С ОБЩЕЙ ФОРМУЛОЙ**

*Петрова Е.А., Соломахина Е.Е., Урусова А.С.*

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

Топливные твёрдооксидные элементы (ТОТЭ) на сегодняшний день являются одними из самых перспективными в мире источниками энергии, поэтому создание и модифицирование данных материалов очень востребовано. Температура работы ТОТЭ очень высока. По этой причине одной из ключевых задач, стоящих перед исследователями, считается поиск новых материалов для ТОТЭ, работающих в области средних температурах без потери эффективности.

На протяжении двух последних десятилетий оксиды на основе фаз Радделсдена-Поппера  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$  (где А - лантаноид, а В – атомы 3d-металла) со структурой  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  привлекают внимание множества исследователей. Данные соединения обладают высокими значениями электропроводности благодаря наличию у данных оксидов смешанной ионно-электронной проводимости, что делает их пригодными для использования в качестве катода среднетемпературных ТОТЭ [1].

В рамках настоящей работы изучены оксиды состава  $\text{Pr}_{2-x}\text{A}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$  ( $x = 0.1, 0.2$ , где А = Ca, Sr, Ba).

Данные образцы были синтезированы глицерин-нитратным способом. Полученный при этом сухой остаток медленно нагревали до 1373 К и выдерживали в печи в течение 8-12 часов. Дальнейший отжиг образцов проводили при 1373К в течение 72 часов с промежуточными перетирами. Заключительный отжиг проводили при 1373 К на воздухе, с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. При помощи РФА было установлено, что однофазными являются составы  $\text{Pr}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$ ,  $\text{Pr}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$  и  $\text{Pr}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ . Рентгенограммы данных образцов были обработаны при помощи программы «FullProf». Установлено, что оксиды кристаллизуются в просторанственной группе *Fmm*, также были рассчитаны параметры элементарных ячеек с помощью метода Ритвелда. При замещении празеодима на кальций даже в количестве  $x=0.1$  однофазные образцы получены не были.

Методом высокотемпературной термогравиметрии для образцов состава  $\text{Pr}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$ ,  $\text{Pr}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$  получены температурные зависимости содержания кислорода. Путем восстановления в потоке водорода было определено абсолютное содержание кислорода на воздухе для  $\text{Pr}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$ ,  $\text{Pr}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$ , которое составило 4.21 и 4.14, соответственно.

1. Broux T., Prestipino C., Bahout M. et al. Structure and reactivity with oxygen of  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ : an in situ synchrotron X-ray powder diffraction study // Dalton Transactions. – 2015. – P. 2 – 32.

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ La-ЗАМЕЩЕННОГО $\text{Ba}_3\text{YAl}_2\text{O}_{7.5}$

Пикалова А.А., Кочетова Н.А.

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

Поиск сложнооксидных электролитов, обладающих высокой протонной проводимостью и химической стабильностью, обусловлен их практическим использованием в качестве функциональных компонентов электрохимических устройств: твердооксидных топливных элементов, датчиков и электролизеров.

В литературе описаны некомплектные по кислородной подрешетке сложные оксиды  $\text{A}_3\text{BB}'_2\text{O}_{7.5}$  ( $\text{A} = \text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{B} = \text{PЗМ}$ ,  $\text{B}' = \text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ), структура которых предполагает наличие октаэдрически ( $\text{B}$ ) и тетраэдрически ( $\text{B}'$ ) координированных катионов, где часть полиэдров  $[\text{B}'\text{O}_4]$  конденсируется в  $[\text{B}'_2\text{O}_7]$ . Возможность возникновения протонных дефектов и протонной проводимости была описана для фазы  $\text{Ba}_3\text{YGa}_2\text{O}_{7.5}$  и твердых растворов при различных типах замещения [1, 2].

В настоящей работе изучены Al-содержащий аналог и твердые растворы на его основе  $\text{Ba}_{3-x}\text{La}_x\text{YAl}_2\text{O}_{7.5+0.5x}$  ( $x = 0, 0.05, 0.1$ ). Ион лантана является донорным допантом, в результате чего происходит небольшое уменьшение вакансий кислорода, что может улучшить проводимость. Образцы синтезированы твердофазным методом в интервале температур от 1000 °С до 1300 °С. Рентгенофазовым анализом (XRD-7000, Maxima, Shimadzu, Япония) подтверждена однофазность; установлено, что образцы имеют моноклинную симметрию (пр.гр.  $P2/c$ ), уточнены параметры элементарных ячеек.

Методом термогравиметрического анализа (Netzsch, Германия) на предварительно гидратированных образцах сняты ТГ-зависимости, которые показали небольшое количество внедряемой воды, до 3 мас.%. Образцы не претерпевают гидролизного разложения в отличие от Ga-аналогов, описанных в литературе [1]. Измерение электрических свойств проведено в атмосферах сухого и важного воздуха методом электрохимического импеданса (Z-1000P, Elins, Россия) при  $1-10^6$  Гц в интервале температур 300–900 °С. Установлено, что проводимость образцов невысока, при 700 °С составляет  $2.0 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ . Во влажной атмосфере проводимость немного повышается, что подтверждает появление протонного переноса. Введение в A-подрешетку  $\text{La}^{3+}$  не приводит к значимому изменению величины электропроводности. Таким образом, Al-содержащие образцы проявляют устойчивость к парам воды, но характеризуются достаточно низкими значениями электропроводности.

1. Fuller A., Blom D., Vogt Th. Oxide ion and proton conductivity in a family of highly oxygen deficient perovskite derivatives // Journal of the American Chemical Society. 2022. Vol. 144, Nr 4. P. 615–624.

2. Saito K., Fujii K., Yashima M. Oxide-ion and proton conductivity of the ordered perovskite  $\text{BaY}_{1/3}\text{Ga}_{2/3}\text{O}_{2.5}$  // Journal of Solid State Chemistry. 2022. Vol. 306. P. 1–6.

## СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ТЕРБИЕВОЙ ФОРМЫ ПОЛИСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ

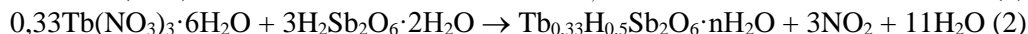
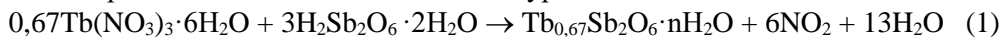
*Пирогова Н.А., Ярошенко Ф.А.*

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

Наибольший интерес в последнее время представляют собой органические люминесцентные материалы. В органических люминесцентных материалах по сравнению с неорганическими легко управлять длиной волны излучения путём модификации материала и создавать широкий диапазон цветовых оттенков. В то же время неорганические люминесцентные материалы имеют следующие преимущества: высокая степень стабильности, устойчивость к воздействию внешних факторов.

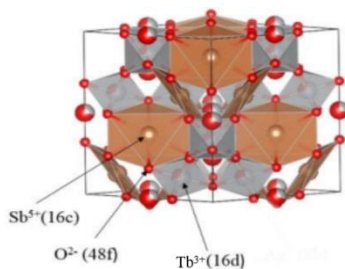
Ионы  $Tb^{3+}$  обладают более сильной зеленой электролюминесценцией, что делает их более востребованными в многоцветных светоизлучающих устройствах. Из широкого класса гетерополикислот интерес представляет полисурьмяная кислота (ПСК), обладающая высокой селективностью, термической устойчивостью. В связи с этим целью работы является синтез и исследование свойств Tb - замещенных форм ПСК.

Синтез проводили путем измельчения ПСК и нитрата тербия (+3), взятых в стехиометрическом соотношении согласно уравнениям 1 и 2:



После измельчения образцы поместили в муфельную печь и выдерживали в течение 1 часа при температуре 100 °С. В результате получили мелкодисперсные порошки белого цвета состава  $Tb_{0,67}Sb_2O_6$  и  $Tb_{0,33}H_{0,5}Sb_2O_6$ . Рентгеновские исследования выполнили на ДРОН-3М (Cu-K $_{\alpha}$  излучение). Уточнение расположения ионов по позициям элементарной ячейки проводили методом Ритвельда.

По данным рентгеновских исследований установили, что полученные образцы кристаллизуются в рамках структуры типа пирохлора (пр. гр. симм.  $Fd\bar{3}m$ ). На рисунке показана элементарная ячейка тербиевой формы ПСК.



Полиэдрическое представление элементарной ячейки тербиевой формы ПСК.



## ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СЛОЕВ PbS, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ПРОЗРАЧНЫХ ПОДЛОЖКАХ

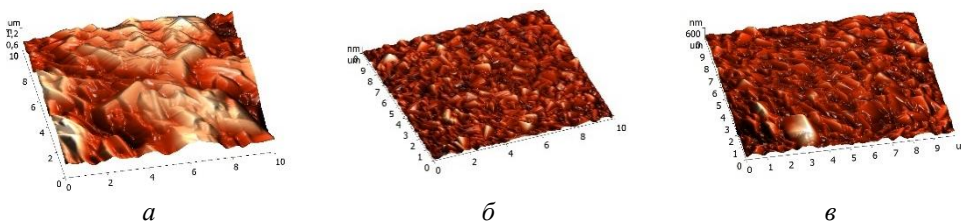
Поздин А.В.<sup>(1)</sup>, Маскаева Л.Н.<sup>(1,2)</sup>

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> Уральский институт ГПС МЧС России  
620022, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 22

Подложки при изготовлении тонкопленочных слоев для приборов наноэлектроники играют очень важную роль. Для стабильного воспроизведения полупроводниковых и фотоэлектрических свойств PbS требуется контроль микрорельефа поверхности, что в значительной степени зависит от природы подложки. В связи с этим, настоящая работа посвящена исследованию влияния природы подложки на топологию химически осажденных пленок PbS.

Тонкопленочные слои PbS получали химическим осаждением из водных растворов, содержащих  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ . В качестве подложек для осаждения в работе использовали плавленый кварц, предметное стекло и сапфир. Исследование топологии поверхности пленок PbS проведено при помощи сканирующего зондового микроскопа NteGRA Prima II в полуконтактном режиме в условиях комнатной температуры. Количественная обработка АСМ-изображений поверхности PbS оценена с использованием программного продукта Gwyddion-2.55.



Трехмерные АСМ изображения пленок PbS, осажденных при 353 К в течение 90 мин на подложках из плавленого кварца (а), предметного стекла (б) и сапфира (в)

Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что химический состав подложечного материала влияет на топологию слоев PbS. Отметим, что среднестатистические параметры поверхности изменяются в ряду: плавленый кварц (однокомпонентное соединение, состоящее из  $\text{SiO}_2$ ) → предметное стекло (72.2 %  $\text{SiO}_2$ ) → сапфир (однокомпонентное соединение, состоящее из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Например, среднеквадратическая шероховатость  $R_q$  тонкопленочных слоев снижается от 168.3 до 58.4 нм, а максимальная высота профиля  $R_z$  поверхности пленок PbS линейно уменьшается от 580 до 480 нм.

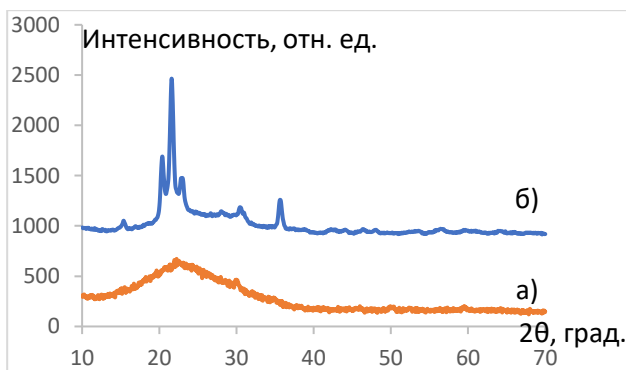
## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПИГМЕНТНЫХ СВОЙСТВ ФОСФАТА АЛЮМИНИЯ

*Позднякова Д.А., Коваленко Л.Ю.*

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

Пигменты на основе  $Al^{+3}$  образуют защитную пленку на поверхности металла, ограничивают его окисление. Чистый оксид алюминия не используют в качестве антикоррозионного пигмента, так как по своей структуре он имеет крупные частицы и его трудно обрабатывать. Применение находит фосфат алюминия, но в литературе данные о связи пигментных свойств и степени кристалличности образца немногочисленны. В связи с этим целью работы явилось исследование фазового состава и пигментных свойств фосфата алюминия.

Для синтеза образцов к раствору  $Al(NO_3)_3$  добавляли  $H_3PO_4$  (85 %), перемешивали, после чего добавляли гелеобразующий агент –  $NH_4OH$  (20 %). Образовывался золь, который подвергали термической обработке при температуре 250 °С при разном времени выдержки: 25 часов (образец I) и 50 часов (образец II). Рентгеновские исследования выполнили на дифрактометре ДРОН-3М (фильтрованное  $CuK_{\alpha}$ -излучение). Пигментные свойства фосфата алюминия: маслоёмкость, укрывистость и лессирующую способность – определяли по известным методикам.



Рентгенограммы образцов I (а) и II (б).

На рентгенограмме образца I фиксируем рентгеноаморфное гало, на рентгенограмме образца II набор дифракционных максимумов, которые соответствуют карточке № 20–44  $AlPO_4$  (ASTM) (см. рисунок). По техническим характеристикам маслоёмкость составляет 309 г/100 г и 202 г/100 г для образца I и II соответственно. Синтезированные пигменты не обладают укрывистостью, но имеют лессирующую способность.

Таким образом, на формирование кристаллической фазы фосфата алюминия необходимо большее время термической обработки при 250 °С, такие образцы имеют меньшую маслоёмкость по сравнению с аморфными.

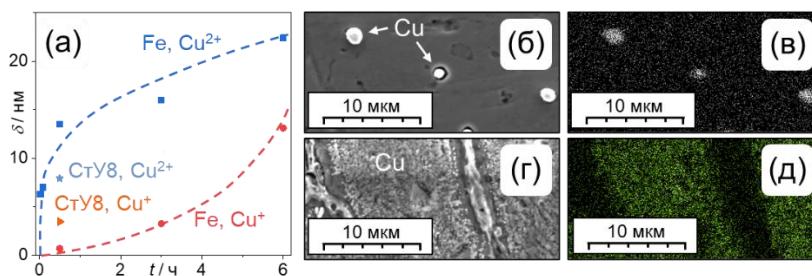
## КОНТАКТНОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕДИ НА ЖЕЛЕЗЕ И СТАЛЯХ В РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ ЭТАЛАЙНА

Пономарев Н.И.<sup>(1)</sup>, Филиппов В.Л.<sup>(2)</sup>, Руднев А.В.<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Российский химико-технологический университет  
125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9, стр. 1

<sup>(2)</sup> Институт физической химии и электрохимии РАН  
119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

Глубокие эвтектические растворители (ГЭР) – новый класс растворителей, состоящих из эвтектической смеси кислот и оснований Льюиса или Брэнстеда. Ряд полезных свойств делает ГЭР привлекательными средами для электроосаждения металлов и сплавов. Однако крайне малое число публикаций посвящено изучению контактного осаждения (КО) в ГЭР. В данной работе впервые исследовано КО Cu на Fe, стали У8 и нержавеющей стали 14Х17Н2 в безводных растворах в эталайне (смеси холинхлорида и этиленгликоля в мольном соотношении 1:2), содержащих 0,3 М CuCl или CuCl<sub>2</sub>. Установлено, что КО протекает на всех подложках в обоих растворах, что подтверждается энерго-дисперсионным анализом (ЭДРС) и масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС, рисунок, а). При этом скорость КО и морфология осадков зависят как от состава подложки, так и от состава раствора. На Fe в растворе Cu (I) КО начинается в отдельных, наиболее энергетически выгодных местах, что приводит к формированию крупных кристаллов Cu (рисунок, б, в). По мере роста осадка происходит растворение близлежащих областей подложки, ее истинная площадь поверхности возрастает и КО ускоряется (рисунок, а). В растворах Cu (II) КО начинается по всей подложке, поверхность постепенно блокируется растущим осадком и скорость процесса падает (рисунок, а, з, д). Схожее поведение наблюдается и для стали У8. На нержавеющей стали КО протекает значительно медленнее, чем на Fe, вероятно по причине высокой пассивности ее поверхности.



(а) эффективная толщина осадка, (б, з) СЭМ и (в, д) ЭДР карты распределения Cu на Fe после 30 мин в растворе Cu (I) (б, в) и Cu (II) в эталайне (з, д)

*Работа была поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.*

**ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ПЕРОВСКИТОВ СОСТАВА:** **$YBa_2Fe_3O_{8+\delta}$  И  $YBaFeO_{4+\delta}$** 

Протасова Д.А.<sup>(1)</sup> Соломатов В.О.<sup>(1)</sup>, Урусова А.С.<sup>(1)</sup>, Брюзгина А.В.<sup>(1,2)</sup>

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет

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

<sup>(2)</sup> Институт химии твердого тела УрО РАН

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

Образцы исследуемых соединений на воздухе могут быть получены однофазными только высокой температуре (выше, чем 1500 °С) или при синтезе в атмосферах с пониженным парциальным давлением кислорода, или при интенсивного наискислороживании путем длительных отжигов (более 100 часов) в атмосфере кислорода. Также известно, что содержание кислорода в подобных перовскитоподобных оксидах может варьироваться путем изменения соотношения РЗЭ и щелочноземельного металла.

Для изучения возможности и условий образования упорядоченных слоистых перовскитоподобных оксидов на воздухе:  $YBa_2Fe_3O_{8+\delta}$  (123-фаза) и  $YBaFeO_{4+\delta}$  (111-фаза), а также возможности образования твердых растворов на их основе было приготовлено 17 образцов, с различным соотношением металлических компонентов, соответствующих общим формулам  $Y_{1+x}Ba_{2-x-y}Fe_{3+y}O_{8+\delta}$  ( $-0.4 \leq x \leq 0.11$ ,  $-0.48 \leq y \leq 0.03$ ),  $Y_{1+s}Ba_{1-s}FeO_4$  ( $-0.1 \leq s \leq 0.1$ ).

Для синтеза использовали, предварительно прокаленные для удаления адсорбированной влаги, оксид иттрия  $Y_2O_3$  (ИтО-В), карбонат бария  $BaCO_3$  (о.с.ч.) и оксалат железа  $FeC_2O_4 \times 2H_2O$  (ч.д.а.). Навески исходных компонентов, взятых в соответствующих стехиометрических количествах, растворяли в разбавленной азотной кислоте при нагревании. Затем к раствору добавляли эквимольное количество глицерина и раствор выпаривали, далее сжигали полученные смеси до сухого остатка, чтобы получилась серия рыхлых прекурсоров. Полученные прекурсоры медленно (скорость ~ 50°/мин) нагревали в интервале температур 25–1100 °С, в дальнейшем образцы отжигали при 1100 °С в течение 60 часов, с промежуточными перетирами в среде этилового спирта через каждые 10 часов. По окончании отжига, в качестве завершающей стадии синтеза, образцы были закалены на комнатную температуру (скорость ~ 400°/мин).

Аттестацию полученных образцов производили методом рентгеновской порошковой дифракции в  $CuK\alpha$ -излучении.

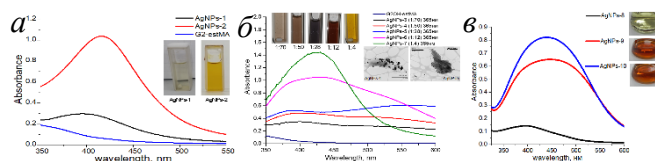
В данных условиях синтеза ожидается получение однофазных оксидов следующих составов:  $Y_{1.05}Ba_{1.92}Fe_{3.03}O_{8+\delta}$  (123-фаза) тетрагональной симметрии (пр. гр.  $P4/mmm$ ) с параметрами элементарной ячейки  $a=b=3.909(4)\text{Å}$ ,  $c=11.811(9)\text{Å}$  и  $Y_{1.04}Ba_{0.96}FeO_{4+\delta}$  (111-фаза) орторомбической симметрии (пр. гр.  $Pnma$ ) с параметрами элементарной ячейки  $a=13.106(1)\text{Å}$ ,  $b=5.681(1)\text{Å}$ ,  $c=10.222(2)\text{Å}$ . Возможность образования твердых растворов на их основе исследуется.

## ОДНОСТАДИЙНЫЙ «GREEN-LIKE» СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТОВ СЕРЕБРА И ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫХ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ

Прытков В.А., Осипова А.М., Ханнанов А.А., Кузнецов И.В., Кутырева М.П.

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

Внедрение подходов зелёной химии является одним из перспективных направлений развития технологий синтеза наноматериалов для биомедицины. С этой целью для синтеза нетоксичных и биосовместимых металлосодержащих наноконкомпозитов могут быть использованы биоподобные полимеры с 3D архитектурой, обладающие стабилизирующей активностью по отношению к ионам благородных металлов. Для придания восстановительной активности в мягких условиях в рамках подхода зелёной химии был проведен синтез функционализированных производных сверхразветвленных дендритоподобных полиэфиров второй генерации, модифицированных 3[(2-аминоэтил)амино]пропионатом – G2-EDA (содержание аминогрупп  $14.7 \pm 0.2$  %<sub>масс</sub>) и фрагментами моноэфира малеиновой кислоты – G2-estMA (содержание карбоксильных групп  $19.7 \pm 0.1$  %<sub>масс</sub>). Был разработан одностадийный «green-like» метод синтеза наноконкомпозитов, состоящих из агрегатов G2-EDA и G2-estMA допированных наночастицами серебра, в водной среде. Установлено, что данные СРП выступают и в роли восстановителя, и в роли стабилизатора наночастиц серебра: G2-EDA – при 25–50 °С, G2-estMA - в условиях термо- (при 60–100 °С) и фотоинициирования (365 нм). По данным УФ-Вид и ИК спектроскопии оценено влияние мольных соотношений  $v_{Ag^+}:v_{EDA}$  и  $v_{Ag^+}:v_{MA}$ , способа инициации и температуры синтеза на морфологию и скорость образования наночастиц в полимерных ассоциатах. Установлено, что для G2-estMA и G2-EDA при термоинициировании характерно образование сферических наночастиц. В условиях фотоинициирования для G2-estMA изменение мольного отношения позволяет управлять как размером, так и формой наночастиц, при этом наблюдается образование сферических и стержнеобразных (AgNPs-5) структур. Синтезированные наноконкомпозиты серебра, обладают плазмонной активностью и являются перспективными тераностическими объектами для медицины и фармакологии.



Электронные спектры поглощения, фотографии и данные ПЭМ образцов  
AgNPs-1 – 2 (а), AgNPs-3 – 7 (б) и AgNPs-8 – 10 (в).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10036.

**ПОЛУЧЕНИЕ, ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА  
ЗАМЕЩЕННЫХ ВАНАДАТОВ ВИСМУТА  $\text{Bi}_{1.98}\text{Gd}_{0.08-x}\text{Y}(\text{Eu})_x\text{VO}_4$** *Пишченко К.С.<sup>(1)</sup>, Кулик А.Г.<sup>(1)</sup>, Крылов А.А.<sup>(1,2)</sup>,**Емельянова Ю.В.<sup>(1)</sup>, Буянова Е.С.<sup>(1)</sup>*<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19<sup>(2)</sup> Институт металлургии УрО РАН,  
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101

Одной из актуальных задач химии твердого тела является синтез новых материалов с заданными свойствами. Изменяя состав смеси исходных веществ, можно значительно улучшить функциональные характеристики нового материала относительно недопированного соединения. Особый интерес для исследований представляют сложные оксидные соединения на основе перовскита. Упорядочение катионов и катионных вакансий в структуре перовскитоподобных соединений является новым фактором в управлении свойствами этих соединений и позволяет создавать на их основе новые функциональные материалы. Замещение катионов в сложных оксидах типа  $\text{BiVO}_4$  может быть реализовано по двум механизмам: замещение в подрешетку А (катион висмута); замещение в подрешетку В (катион ванадия). Особый интерес представляет замещение в А-подрешетку ввиду малой изученности составов ванадатов висмута с замещением висмута и возможным влиянием на свойства материала дополнительного катиона в подрешетке В.

В настоящей работе получены твердые растворы на основе  $\text{BiVO}_4$ , с общими формулами:  $\text{Bi}_{1.92}\text{Gd}_{0.08-x}\text{Y}_x\text{VO}_4$ ,  $\text{Bi}_{1.92}\text{Gd}_{0.08-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ ,  $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03$ . Образцы синтезированы по стандартной керамической технологии с промежуточными петирированиями в агатовой ступке с использованием этилового спирта в качестве гомогенизатора. Аттестация промежуточных и конечных продуктов проводилась с помощью РФА. Во всей исследованной области концентраций образуются соединения на основе  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$  (моноклинная сингония, пр. гр.  $P21/m$ ). По результатам рентгенофазового анализа у полученных образцов были определены параметры элементарной ячейки соединений, построены зависимости от состава. Исследованы рентгенограммы промежуточных стадий синтеза, установлен процесс фазообразования в системе при температурах, близких к температуре синтеза. Методом лазерной дифракции проведен анализ размеров частиц полученных составов. Определен средний размер частиц.

Электропроводность полученных материалов исследована в зависимости от температуры в интервале 1073–473 К в режиме охлаждения методом импедансной спектроскопии в двухэлектродном варианте. Получены годографы импеданса, определены параметры импеданса, подобраны эквивалентные схемы для различных температурных областей. Построены температурные зависимости общей проводимости образцов. Из полученных данных были построены температурные зависимости проводимости, рассчитаны энергии активации.

**ИЗОВАЛЕНТНОЕ ДОПИРОВАНИЕ  $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$   
СЛОИСТОГО ПЕРОВСКИТА  $\text{BaLaInO}_4$ :  
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА**

*Пьянков Д.Н.<sup>(1)</sup>, Абакумова Е.В.<sup>(1,2)</sup>, Бедарькова А.О.<sup>(1,2)</sup>,  
Тарасова Н.А.<sup>(1,2)</sup>, Анимица И.Е.<sup>(1,2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН  
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

В настоящее время все большую популярность набирает такая высокотехнологичная отрасль энергетики, как водородная, которая базируется на использовании водорода для выработки и потреблении энергии. Немаловажную роль в создании экологически чистых систем энергоснабжения играют электрохимические устройства, в том числе такие, как протонно-керамические электролизеры и протонно-керамические топливные элементы. Они включают в себя ряд компонентов, в том числе, электролит и электроды.

В качестве материала электролита твердооксидных топливных элементов могут быть использованы сложные оксиды со структурой Раддлесдена-Поппера, обладающие высокими значениями ионной ( $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{H}^+$ ) проводимости. Преимуществом использования таких протонпроводящих сложных оксидов является понижение рабочих температур (до 300–500 °С).

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  $\text{BaNdInO}_4$ ,  $\text{BaNdScO}_4$ ,  $\text{SrLaInO}_4$ , для которых была доказана способность к протонному переносу. Также одним из таких протонпроводящих материалов является  $\text{BaLaInO}_4$ , кристаллизующийся в орторомбическую сингонию. Для него было доказано, что донорное и акцепторное допирование катионных подрешеток приводит к росту протонной и кислородно-ионной проводимости вплоть до ~1.5 порядка величины. Это позволяет сделать вывод о том, что дальнейший материаловедческий поиск таких протонпроводящих сложнооксидных систем со структурой слоистого перовскита является актуальным.

В настоящей работе было проведено изовалентное допирование Ва-подрешетки  $\text{BaLaInO}_4$  ионами  $\text{Ca}^{2+}$ , пройдена рентгенофазовая аттестация материалов, а также исследованы физико-химические свойства допированных слоистых перовскитов.

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА,  
КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ И СВОЙСТВА  
СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ В  $\text{PrO}_x\text{-SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO}$**

*Райда М.К., Власова М.А., Волкова Н.Е., Черепанов В.А.*

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

В качестве потенциальных среднетемпературных катодов для ТОТЭ рассматриваются различные перовскитоподобные материалы. Особый интерес к изучению соединений обусловлен высокой стабильностью структуры перовскита  $\text{ABO}_3$ , что позволяет проводить допирование катионами в А- и/или В-позициях решетки с минимальным изменением структуры и варьировать состав по кислороду в широком диапазоне.

Данная работа посвящена получению сложных оксидов, образующихся в системе  $\text{PrO}_x\text{-SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ , определению областей гомогенности, кристаллической структуры, исследованию кислородной нестехиометрии и изучению электротранспортных и термических свойств на воздухе.

Синтез образцов проводили по стандартной глицерин-нитратной технологии. Заключительный отжиг проводили при 1100 °С на воздухе в течение 240 часов с промежуточными перетираниями и последующим медленным охлаждением на комнатную температуру. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Идентификацию фаз проводили при помощи картотеки JCPDS и программного пакета «freak». Определение параметров элементарных ячеек из дифрактограмм осуществляли с использованием программ «CelRef 4.0», уточнение полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008». Абсолютное значение содержания кислорода полученных образцов определяли методом полного восстановления образцов в токе водорода. Для изучения зависимости содержания кислорода в сложных оксидах от температуры использовали метод термогравиметрического анализа (ТГА).

По данным РФА установлено, что сложные оксиды  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  являются однофазными в интервалах  $x = 0-0.5, 0.7, y = 0.5, 0-1$ .

Установлено, что увеличение концентрации Co в  $\text{Pr}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  приводит к уменьшению параметра элементарной ячейки, что объясняется размерным эффектом.

На основании ТГА были рассчитаны абсолютный индекс кислородной нестехиометрии ( $\delta$ ) и средняя степень окисления 3d-металлов ( $n_{\text{Me}}$ ) в  $\text{Pr}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $y = 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ ) на воздухе при 25 °С. Установлено, что увеличение концентрации ионов Co приводит к уменьшению содержания кислорода в образцах. Из данных ТГА также установлено, что обмен кислородом между образцами и газовой фазой начинается при температуре выше 300 °С, а содержание кислорода уменьшается с ростом температуры.



**ЛЕТУЧИЕ  $\beta$ -ДИКЕТОНАТНЫЕ ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ MgO:  
ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЯ В ЛИГАНДАХ  
НА СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

*Рихтер Э.А.<sup>(1,3)</sup>, Стригуновская А.В.<sup>(2)</sup>, Сухих Т.С.<sup>(1)</sup>, Викулова Е.С.<sup>(1)</sup>*

<sup>(1)</sup> Институт неорганической химии СО РАН

630090, г. Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, д. 3

<sup>(2)</sup> Новосибирский государственный технический университет

630073, г. Новосибирск, просп. Карла Маркса, д. 20

<sup>(3)</sup> Новосибирский государственный университет

630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 1

Плёнки на основе оксида магния применяются в микроэлектронике, в том числе в качестве эмиссионных слоев для микроканальных пластин (МКП). Перспективным методом их получения является химическое осаждение из газовой фазы (МОСVD), благодаря широким возможностям по прецизионному контролю условий осаждения и высокой конформности получаемых плёнок, что особенно важно для МКП. Ключевым этапом разработки процесса МОСVD является выбор прекурсора, удовлетворяющего ряду требований, в частности по летучести и долговременной термической стабильности. В целом, таковыми отвечают  $\beta$ -дикетонатные (RC(O)CHC(O)R') комплексы моноядерного строения. Однако в случае Mg с такими лигандами формируются олигомеры. Для решения этой проблемы предлагали насыщение координационной сферы металла и/или введение объемных заместителей. Настоящая работа направлена на развитие этих стратегий.

В рамках изучения эффекта  $\beta$ -дикетонатных лигандов, на примере монолигандных комплексов, рассмотрено введение гетероатома в объемный заместитель: L = zis (R = C(OMe)Me<sub>2</sub>, R' = 'Bu) vs. L = thd (R = R' = 'Bu). Получены комплексы [Mg<sub>2</sub>(L)<sub>4</sub>], которые охарактеризованы СНН-анализом и ИК-спектроскопией. Найдено, что введение OMe-группы изменяет строение димера (данные РСА) и понижает летучесть комплекса (данные ТГА).

В рамках изучения эффекта нейтральных лигандов, получен комплекс [Mg(Q)(thd)<sub>2</sub>] с 4,4'-дитретбутил-2,2'-бипиридином (tbbipy). В этом случае 'Bu-группы вводятся в Q с целью предотвращения образования межмолекулярных стеккинг-взаимодействий, снижающих летучесть известного комплекса с Q = bipy. Оба сравниваемых соединения охарактеризованы СНН-анализом и спектроскопией (ИК, ЯМР). Найдено, что введение 'Bu-группы в bipy затормаживает процесс кристаллизации, причем формирующиеся из раствора/газовой фазы кристаллы не пригодны для РСА. По данным ТГА, комплекс с Q = tbbipy заметно более низкоплавкий (160 против 220 °С), но также и менее летучий, то есть увеличение молекулярного веса становится наиболее значимым фактором по сравнению с понижением стабильности кристаллической решетки.

## СИНТЕЗ И МИКРОСТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТНО МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ ПОЛИСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ

*Рубцова Е.Д., Ярошенко Ф.А., Захарьевич Д.А., Бурмистров В.А.*

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

Последнее десятилетие большой интерес представляет водородная энергетика в связи с тенденцией перехода на более экологичный вариант транспортных средств. Однако, стремительное развитие сдерживает несовершенство «сердца топливного элемента» мембраны. Одним из способов устранения имеющихся недостатков мембраны, например, таких как падение проводимости при низкой влажности и высокой температуре является создание органо-неорганических композиционных мембран, модифицированных гетерополикислотами или гидратированными оксидами. При этом наилучшие значения протонной проводимости композиционных мембран наблюдаются при модифицировании гетерополикислотами, которые в процессе работы НТЭ вымываются, что приводит к падению протонной проводимости композиционных мембран и снижению характеристик мембранно-электродного блока НТЭ в целом.

В связи с этим большое внимание уделяется разработке материалов, обладающих влагоудерживающей способностью, но при этом низкой растворимостью в воде.

Целью данной работы является получение частиц типа ядро-оболочка на основе ПСК и  $\text{SiO}_2$ , проведение анализа образцов и исследование протонной проводимости методом импедансной спектроскопии.

Синтез поверхностно модифицированных частиц проводили путем приливания равных объемов суспензии ПСК и 5% раствора силиката натрия. Образец выстаивали в течение 1 недели. После этого полученный осадок отделили и промыли дистиллированной водой.

Микроскопические исследования показали, что образец состоит из сферических частиц, размер которых варьируется в интервале от 20 до 200 нм с четкой контрастной границей между частицами.

Исследования протонпроводящих свойств полученных частиц показали, что проводимость у них ниже, чем у ПСК. Однако модифицированные частицы более устойчивы к потере влаги.

Выводы по работе: получены поверхностно модифицированные частицы ядро-оболочка, состоящие из ПСК и  $\text{SiO}_2$ . Показано, что в процессе синтеза на поверхности ПСК формируется оболочка из диоксида кремния. Показано, что полученный материал обладает протонной проводимостью, определено значение протонной проводимости, которое составило  $2,5 \cdot 10^{-4}$  См/м при  $T = 190$  °С.

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Pr – Ni – Fe – O  
НА ВОЗДУХЕ ПРИ 1373 К***Рудюк В.Д., Соломахина Е.Е., Урусова А.С.*Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Объектами настоящего исследования являются сложные оксиды, образующиеся в системе Pr – Ni – Fe – O при 1373 К на воздухе. Образцы были синтезированы по глицерин-нитратному методу. Заключительный отжиг образцов проводили при 1373 К на воздухе с промежуточными перетираниями и последующей закалкой на массивной металлической пластине со скоростью охлаждения 500 °/мин.

С помощью глицерин-нитратной методики было приготовлено 20 образцов с различным соотношением металлических компонентов. С помощью метода рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра Inel Equinox 3000 в CuK $\alpha$ -излучении было установлено, что на воздухе при 1373 К однофазными являются 7 составов и образуется один ряд твердых растворов на основе феррита празеодима с общей формулой PrFe $_{1-x}$ Ni $_x$ O $_{3-\delta}$ .

Область гомогенности для составов PrFe $_{1-x}$ Ni $_x$ O $_{3-\delta}$  соответствует  $0.0 \leq x \leq 0.5$ , образцы кристаллизуются в орторомбической ячейке (пр. гр. *Pbnm*). Параметры элементарных ячеек были рассчитаны в программе «Celref 4.0» и уточнены методом бесструктурного анализа Ле-Бейла в программе «FullProf».

Установлено, что введение никеля в подрешетку железа приводит к уменьшению параметров и объема элементарной ячейки. Такую тенденцию в изменении параметров элементарной ячейки можно объяснить разницей ионных радиусов железа и никеля.

По результатам РФА всех исследуемых образцов, закаленных на комнатную температуру, был построен первичный разрез изобарно-изотермической диаграммы состояния системы Pr – Ni – Fe – O при 1373 К на воздухе.

Для твердого раствора PrFe $_{1-x}$ Ni $_x$ O $_{3-\delta}$  определена область гомогенности, которая лежит в интервале составов  $0.0 \leq x \leq 0.5$ .

С помощью метода высокотемпературной термогравиметрии была изучена кислородная нестехиометрия для образцов PrFe $_{1-x}$ Ni $_x$ O $_{3-\delta}$  ( $x = 0.1; 0.3; 0.5$ ). Установлено, что в исследуемых образцах слабо выражена зависимость кислородной нестехиометрии от температуры. Определено абсолютное содержание кислорода при комнатной температуре для PrFe $_{1-x}$ Ni $_x$ O $_{3-\delta}$  ( $x = 0.1; 0.3; 0.5$ ) путем восстановления в потоке водорода, которое составило 2.98, 2.95, 2.97, соответственно.

## ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ ДЛЯ ЩЕЛОЧНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

*Рыжикова Д.Д.<sup>(1)</sup>, Цыгвинцев Д.А.<sup>(1)</sup>, Даринцева А.Б.<sup>(1)</sup>,*

*Останина Т.Н.<sup>(1)</sup>, Чернышев А.А.<sup>(1,2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет

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

<sup>(2)</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620066, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Согласно электрохимическим свойствам лучшими катодными материалами являются металлы платиновой группы, но из-за высокой стоимости встает необходимость изучения новых материалов.

В работе проводится сравнительный анализ катодных материалов на основе никеля для щелочного электролиза. Осадки никеля получали в ячейке при постоянном токе (см. таблицу). В качестве катода использовали стальную пластину марки AISI304, анодами служили пластины ОРТА или ОКТА. Ток поддерживали с помощью источника тока RIGOL DP 832. Перед электролизом катод обезжиривали, травили в растворе соляной кислоты и промывали. По окончании опыта осадок отмывали от электролита. Состав осадков определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (С, вес. %). На образцах получали стационарные поляризационные кривые восстановления водорода в растворе 1 моль/л NaOH, по которым определяли постоянную  $a$  уравнения Тафеля. На осадке без тестирования током –  $a_1$ ,  $a_2$  – значение постоянной на после тестирования током 50 мА в течение 1 часа.

### Условия получения и свойства никелевых покрытий

Покрытие	Состав электролита, моль/л	$t$ , мин	$i$ , А/см <sup>2</sup>	С, вес. %	$a_1$ , В	$a_2$ , В
Ni-Cu	0,5M NiSO <sub>4</sub> + 0,01M CuSO <sub>4</sub> + + 1,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1M HCl	5	1,5	Ni – 25; Cu – 75	0,62	0,66
Ni-Co	0,06M NiCl <sub>2</sub> + 0,04M CoCl <sub>2</sub> + + 0,5M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	16	0,05	Ni – 62; Co – 38	0,87	0,70
Ni-Mo	0,1M NiSO <sub>4</sub> + 0,01M Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + +0,25M Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> + 0,05M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	5	1,5	Ni – 57; Mo – 43	0,61	0,61
Ni-Mo	0,1M NiSO <sub>4</sub> + 0,09M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + +0,12M NiCl <sub>2</sub> + 0,11M Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	5	0,5	Ni – 88; Mo – 12	0,88	0,74
Ni-Mo	0,11M NiSO <sub>4</sub> + 0,1M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + +0,13M NiCl <sub>2</sub> + 0,124M K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	5	0,5	Ni – 86; Mo – 14	0,74	0,76

Выбор катодного материала проводили на сравнительном анализе величины  $a$ : она должна быть минимальной и сохранять свое значение после тестирования постоянным током. Наилучшие каталитические свойства продемонстрировал образец сплава Ni-Mo с добавлением цитрата натрия.

**РАЗРАБОТКА КИСЛОРОДНОГО АККУМУЛЯТОРА  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$   
ДЛЯ ТЕХНОЛОГИИ ХИМИЧЕСКОГО ЦИКЛИРОВАНИЯ***Рыжов Д.А., Меркулов О.В., Шамсутов И.В.*Институт химии твердого тела УрО РАН  
620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

Одним из инновационных способов переработки горючих ископаемых является технология химического циклирования, объединяющая в себе производство энергии и химикатов. Основными функциональными материалами такого процесса являются твердооксидные химические соединения, которые обладают переменным химическим составом и способны отдавать и/или поглощать кислород, выполняя роль кислородного аккумулятора. Исследование фундаментальных свойств функциональных материалов и создание новых кислородных аккумуляторов является актуальной задачей.

Оксид  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  синтезировали глицин-нитратным методом. Аттестация образца проводилась с помощью рентгеновской дифракции. Метод кулонометрического титрования использовался для измерения содержания кислорода в образце в зависимости от парциального давления и температуры (750–950 °С). Кислородная емкость и стабильность  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  оценивались в ходе циклических термогравиметрических испытаниях, при поэтапном изменении атмосферы от 5 % газовой смеси  $\text{H}_2/\text{Ar}$  до воздуха при 850 °С. Микроструктура образца до и после ТГ – эксперимента оценивалась с помощью электронно-сканирующего микроскопа. Восстановительные испытания кислородного аккумулятора чистым углеродом (активированным углем) проводились в реакторе с неподвижным слоем.

Результаты РФА свидетельствует об образовании однофазного оксида с гексагональной структурой (пр.гр *P63/mmc*). Кулонометрическое титрование показало, что ступенчатый распад  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  протекает по цепочке гексаферрит – магнетит – вюстит – металлическое железо. При этом на каждой стадии присутствует фаза  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$ . Термогравиметрические эксперименты подтвердили возможность использования  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  в качестве кислородного аккумулятора. На протяжении 9 окислительно-восстановительных циклов изменение массы гексаферрита оставалось постоянным. Кислородная емкость составила примерно 25 мас. %. Обнаруженные каналы и продольные промежутки между зернами образца после циклирования оказывают положительный эффект на стабильность материала. Эксперимент в реакторе с неподвижным слоем, показал, что в ходе парциального окисления углерода достигается относительно высокая селективность по СО примерно 78 %.

На основе полученных данных можно говорить о перспективности применения кислородного аккумулятора  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  в технологии химического циклирования.

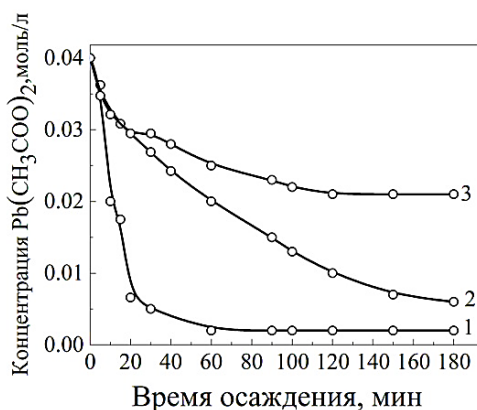
*Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, проект № 22–79–00229.*

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ PbS, PbS (I), PbS (I, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)

Сальникова У.Н., Бельцева А.В., Маскаева Л.Н.

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

Термодинамическая оценка, выполненная нами ранее, указала лишь на принципиальную возможность образования PbS, известного полупроводника A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup> с фоточувствительностью в видимой и инфракрасной областях спектра 0.4–3.0 мкм. Для понимания этого физико-химического процесса необходим комплексный подход, учитывающий помимо химической термодинамики еще и химическую кинетику, т. е. закономерности протекания осаждения во времени в зависимости от легирующего компонента. Кинетические кривые превращения соли свинца в сульфид в условиях самопроизвольного зарождения твердой фазы при 353К базового (1), а также PbS, полученного в присутствии смеси K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и NH<sub>4</sub>I (2) либо NH<sub>4</sub>I (3) в реакционной смеси, приведены на рисунке. Анализ кинетических кривых показал, что к 60-й минуте израсходовано ~ 80 % соли свинца, а введение в раствор допанта (NH<sub>4</sub>I) ингибирует процесс: к 120-ой минуте в растворе осталось 50 % соли свинца. Кинетическая кривая образования PbS в присутствии K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и NH<sub>4</sub>I занимает промежуточное положение (2).



Кинетические кривые осаждения PbS (1), PbS (I, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) (2), PbS (I) (3)

При обработке кинетических кривых установлен первый порядок реакции по соли металла. В ряду PbS → PbS (I, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) → PbS (I) установлено уменьшение эффективной константы скорости реакции от  $1.8 \cdot 10^{-3}$  к  $3 \cdot 10^{-4}$  и  $1.2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ , 15 раз соответственно. Этот факт наглядно демонстрирует ингибирующее действие особенно NH<sub>4</sub>I, снижающего скорость процесса в 15 раз. Сопоставление результатов кинетических исследований свидетельствует о значительной зависимости скорости превращения соли свинца в сульфид, и, следовательно, о влиянии условий синтеза на морфологию и свойства обсуждаемых пленок.

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК  
МОЛИБДАТОВ СТРОНЦИЯ,  
ЗАМЕЩЕННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ**

*Сафина Д.Р.<sup>(1)</sup>, Михайловская З.А.<sup>(1,2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> Институт геологии и геохимии УрО РАН

620110, г. Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, д. 15

Одной из важнейших задач современного материаловедения является получение новых устойчивых, функциональных материалов с заданными свойствами. Молибдаты стронция со структурой шеелита, замещенные редкоземельными элементами, представляют большой интерес из-за их высокой структурной стабильности, относительной простоты получения и воспроизводимости синтеза, а также потенциального разнообразия свойств. Полученные соединения, отвечающие общей формуле  $Sr_{1-3x}Ln_{2x}MoO_4$  ( $Ln = Ce, Er, Gd, Pr, Dy$ ), будут обладать люминисцентной активностью, а также являться ионными проводниками. Синтез порошков проводили методом химического соосаждения со ступенчатым отжигом. Осаждение проводили при  $pH = 6$ , осажденный полупродукт сушили, а затем отжидали на температурах 500–1000 °С, Фазовый состав контролируем с помощью рентгенофазового анализа (рис. 1). Из полученных порошков были спрессованы таблетки, далее их заплатинировали и измерили электропроводность методом импедансной спектроскопии. После фитинга данных получили температурные зависимости (рис. 2).

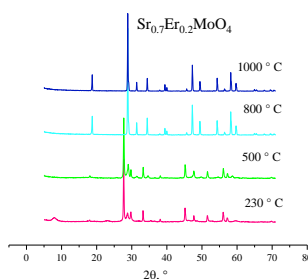


Рис. 1 – Рентгенограмма  $Sr_{0.7}Er_{0.2}MoO_4$

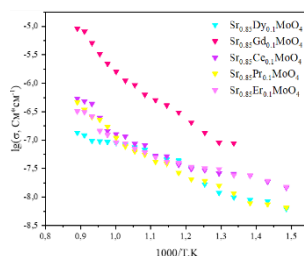


Рис. 2 – Температурные зависимости электропроводности для  $Sr_{1-3x}Ln_{2x}MoO_4$

## МЕЖФАЗНЫЙ ОБМЕН ВОДОРОДА В СИСТЕМАХ «ВОДОРОД–YSZ» И «МЕТАН–YSZ»

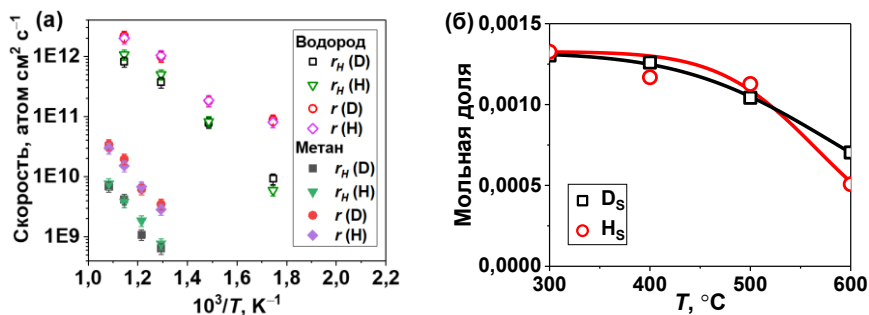
Свищ И.В.<sup>(1)</sup>, Захаров Д.М.<sup>(2)</sup>, Ходимчук А.В.<sup>(2)</sup>, Поротникова Н.М.<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН  
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Оксиды со структурой типа флюорита широко используются в качестве составляющих метал-оксидных катализаторов конверсии метана и анодных материалов твердооксидных электрохимических устройств. Целью настоящей работы является исследование механизма межфазного обмена водорода между  $H_2$  и YSZ, а также  $CH_4$  и YSZ. Изучение межфазного обмена водорода в системах «водород–YSZ» и «метан–YSZ» выполняли методом изотопного обмена водорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы на порошкообразном образце  $Y_{0.16}Zr_{0.84}O_{1.92}$  с удельной поверхностью  $41.5 \text{ м}^2/\text{г}$ . Измерения в системе «водород–YSZ» выполняли в интервале температур  $300\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$  при  $p_{H_2} = 1 \text{ мбар}$ . Измерения в системе «метан–YSZ» выполняли в интервале температур  $500\text{--}650 \text{ }^\circ\text{C}$  при  $p_{CH_4} = 1 \text{ мбар}$ .

При обработке результатов измерений были рассчитаны значения скоростей межфазного обмена протия ( $r_H(H)$ ) и дейтерия ( $r_H(D)$ ), адсорбции  $CH_4$  и  $H_2$  для протия и дейтерия ( $r(H)$  и  $r(D)$ ) (см. рисунок, а), а также мольных долей протия (H) и дейтерия (D) в оксиде (см. рисунок, б).



(а) Температурные зависимости скоростей межфазного обмена протия ( $r_H(H)$ ) и дейтерия ( $r_H(D)$ ), скоростей адсорбции  $CH_4$  и  $H_2$  для протия и дейтерия ( $r(H)$  и  $r(D)$ ); (б) Температурные зависимости мольных долей H и D в оксиде

Обнаружено, что YSZ способен поглощать водород из газовой фазы, содержащей как  $H_2$ , так и  $CH_4$ . Значения скорости межфазного обмена водорода в  $H_2$  лежат выше значений скорости межфазного обмена водорода в  $CH_4$  на 2 порядка. Установлено, что значения скоростей адсорбции  $CH_4$  и  $H_2$  выше, чем значения  $r_H$  на 0.5 порядка. Лимитирующей стадией межфазного обмена является поглощение адсорбированного водорода.



**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА MG/ZN И NI СОДЕРЖАЩИХ  
СТИБАТОВ ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА***Симпелева Р.А., Паршукова К.Н., Жук Н.А.*Сыктывкарский государственный университет  
167001, г. Сыктывкар, Октябрьский проспект, д. 55

В 2026 г исполняется 200 лет с момента получения первых сведений о природных минералах группы ниобия  $(\text{Na,Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH,F})$ , которые получили название пироклор от греческих слов «огонь» и «зелень» благодаря их зеленому цвету при прокаливании. Пироклоры являются важным классом материалов в различных технологических применениях благодаря широкому спектру практически полезных свойств, среди которых отмечают металлическую и ионную проводимость, сверхпроводниковые и сегнетоэлектрические свойства. Они проявляют ферро-и антиферромагнетизм, магнитосопротивление и состояние спинового стекла. Материалы на основе пироклоров используются в твердотельных устройствах в качестве тонкопленочных резисторов, термисторов и коммуникационных элементов, фотокатализаторов, применяются как компоненты керамических форм для радиоактивных отходов. Благодаря отличным диэлектрическим свойствам, возможности регуляции диэлектрических свойств электрическим полем, низкой температуре спекания и химической совместимости с легкоплавкими Ag, Cu-проводниками оксидные пироклоры перспективны в качестве диэлектриков для многослойных керамических конденсаторов, перестраиваемых микроволновых диэлектрических компонентов, резонаторов, устройств для СВЧ приложений.

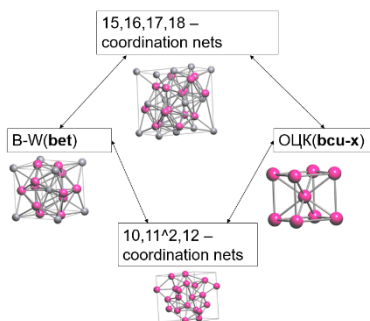
В представленной работе методом твердофазного синтеза впервые получены фазовоистые пироклоры на основе стибата висмута, допированные Mg/Zn и ионами никеля. Методами рентгеновской спектроскопии (NEXAFS, XPS) установлено зарядовое состояние парамагнитных ионов в составе пироклоров, исследованы микроструктура и электрические свойства образцов.

## АНАЛИЗ ВЗАИМОСВЯЗИ СТРУКТУР ТИПА ОЦК И $\beta$ -W НА ПРИМЕРЕ СИСТЕМЫ Nb-Al

Славнов Т.Д., Дворянова Е.М., Блатов В.А.

Самарский государственный технический университет  
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

Изучение взаимосвязи кристаллических структур, относящихся к различным структурным типам, является важной задачей современного материаловедения, так как способствует пониманию химических процессов, протекающих в многокомпонентных системах, а также может помочь при поиске новых материалов. В исследованной нами системе Nb-Al представлены следующие фазы: Al NbAl<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>Al, Nb<sub>3</sub>Al, Nb<sub>0,79</sub>Al<sub>0,21</sub>, Nb<sub>1,75</sub>Al<sub>0,25</sub>, Nb<sub>0,84</sub>Al<sub>0,16</sub>, Nb. Нами были рассмотрены две фазы Nb и Nb<sub>3</sub>Al с топологиями ОЦК (**bcc-x**) и  $\beta$ -W(**bet**). Для поиска взаимосвязи между структурами была использована топологическая модель атомной сетки, где переходы между структурами рассматриваются как изменение от исходной атомной сетки к её подсетке (разрыв связей) или надсетке (образование новых связей). Данный метод был реализован с помощью программного комплекса ToposPro (<https://topospro.com>) (см. рисунок).



Связь подсетка-надсетка для топологий  $\beta$ -W (**bet**) и ОЦК (**bcc-x**)

Переходы на рисунке можно рассматривать эквивалентно через общую 10,11<sup>2</sup>,12 координированную сетку и 15,16,17,18 координированную сетку.

Была проведена проверка получившейся структуры на стабильность при помощи метода DFT и программного обеспечения VASP. При обычной оптимизации структуры была получена топология **bet**, после применения MD (molecular dynamics) была получена топология **12,14 T11**. Наиболее стабильной является фаза с топологическим типом **12,14 T11** и энергией решётки -34,9607 эВ/атом.

Были рассмотрены представители топологии  $\beta$ -W(**bet**), с целью выявить закономерности в топологии. Общая формула для представителей топологического типа АВ<sub>3</sub>, где в качестве А чаще всего выступают металлы IIIA, IVA, VIIB групп, которые, как правило, имеют топологию ГЦК (**fcc**) или ГПУ (**hcp**). А в качестве В металлы IVB, VB, VIB групп, которые имеют ГПУ (**hcp**) и ОЦК (**bcc-x**) топологии.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ  
СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА  
НА ОСНОВЕ  $\text{CeMO}_3$  ( $M = \text{Al, Ga}$ )**

*Смелов А.О.<sup>(1)</sup>, Корона Д.В.<sup>(1,2)</sup>, Анимица И.Е.<sup>(1,2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН  
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Сложные оксиды со структурой перовскита на основе алюмината и галлата церия со структурой перовскита могут оказаться перспективными материалами для водородной энергетики. Они могут выступать в качестве анодных материалов, применяемых в восстановительной атмосфере в твердооксидном топливном элементе.

В настоящей работе синтез сложных оксидов проводился глицин-нитратным методом сжигания раствора в инертной атмосфере, аттестация полученных веществ проводилась рентгенофазовым анализом, проводимость исследовалась методом электрохимического импеданса.

Важной задачей при синтезе сложных оксидов на основе  $\text{CeMO}_3$  ( $M = \text{Al, Ga}$ ) является сохранением у церия степени окисления (III), для этого этап сжигания в глицин-нитратном методе синтеза производится в инертной атмосфере для предотвращения окисления церия. Для этого смесь, получаемая после упаривания раствора исходных веществ, переносилась в тигель. В дальнейшем тигель помещался в кварцевую трубку, продуваемую азотом, в которой происходило сжигание. Также последующие отжиги, сложных оксидов проводились в инертной атмосфере.

В дальнейшем проводимость исследовалась методом электрохимического импеданса при различных температурах, в инертной атмосфере и на воздухе.

**СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО ПЕРОВСКИТА (GdNdLaSmY)<sub>0.2</sub>CoO<sub>3-δ</sub>***Серёда А.В., Серёда В.В., Цветков Д.С.*Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Работа посвящена получению и исследованию свойств соединения состава (GdNdLaSmY)<sub>0.2</sub>CoO<sub>3-δ</sub>. Такие соединения обладают высокой устойчивостью при высоких температурах и набором электрических, оптических, магнитных и каталитических свойств. Для эффективного использования данных веществ в качестве материалов для катализаторов, фотоэлементов и других устройств необходимо комплексное изучение их термодинамических свойств.

В качестве исходных веществ для синтеза образцов (GdNdLaSmY)<sub>0.2</sub>CoO<sub>3-δ</sub> при помощи стандартного глицерин-нитратного метода были использованы оксиды R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R — Gd, Nd, La, Sm, Y) и металлический Co. Стехиометрическая смесь прекурсоров отжигалась при 900 °С (10 ч), и 1100 °С (20 ч) с промежуточными перетираниями. Из полученного порошка были спрессованы таблетки, которые спекали при 1200 °С (10 ч).

Однофазность образца была подтверждена с помощью рентгенофазового анализа (Shimadzu XRD-7000). В качестве метода определения элементного состава полученного соединения была использована сканирующая электронная микроскопия (TESCAN MIRA 3) с возможностью энергодисперсионного анализа (Oxford Instruments UltimMax 40).

Термогравиметрическим методом (восстановление в токе водорода при 660.33 °С, Setaram Sensys Evo TG-DSC) были определены энтальпия восстановления и абсолютное содержание кислорода в образце. Зависимость кислородной нестехиометрии от парциального давления кислорода (0.21·10<sup>-3</sup> атм) также изучалась с помощью термогравиметрического анализа.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (Setaram Sensys Evo TG-DSC) была определена зависимость теплоёмкости образца от температуры. Она имеет вид, характерный для всех кобальтитов редкоземельных элементов.

Полученные значения индекса нестехиометрии, теплоёмкости и энтальпии восстановления были использованы для того, чтобы рассчитать стандартную энтальпию образования (GdNdLaSmY)<sub>0.2</sub>CoO<sub>3-δ</sub> постоянного состава из элементов и оксидов. Результаты хорошо согласуются с известными данными для простых кобальтитов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 24-23-00478.*

**СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ИЗУЧЕНИЕ  
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ** **$\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $x = 0.5, 1.0$ ;  $y = 0.4, 0.6$ )***Соболь М.Е., Суханов К.С., Гилев А.Р., Киселев Е.А., Черепанов В.А.*Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Сложные оксиды  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}$ ), относящиеся к фазам Раддлесдена-Поппера  $\text{Ln}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ , где  $n = 1$ , рассматриваются как перспективные катодные материалы для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов. Целью работы являлся синтез, исследование фазового состава полученных образцов, уточнение их кристаллической структуры и оценка поляризационного сопротивления фаз  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $x=0.5, 1.0, y=0.4, 0.6$ ) в симметричных ячейках  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta} | \text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} | \text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $x=1.0; y=0.4, 0.6$ ).

Синтез образцов сложных оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $x=0.5, 1.0; y=0.4, 0.6$ ) и  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (SDC) проводили по цитратно-нитратной технологии. В качестве исходных веществ использовали следующие реагенты:  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (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.),  $\text{CuO}$  (ч.д.а),  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (х.ч.) и  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (х.ч.). Перед взятием навесок оксид меди  $\text{CuO}$  отжигали при  $450^\circ\text{C}$ , а оксид самария  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  и оксид неодима  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  при  $1100^\circ\text{C}$  в течение 12 ч на воздухе для удаления влаги и адсорбированных газов. 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  $300\text{--}450^\circ\text{C}$ , и далее при  $900^\circ\text{C}$ . Фазовый состав полученных образцов устанавливали методом рентгенофазового анализа (РФА). Результаты РФА показали, что сложные оксиды  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $x=0.5, 1.0; y=0.4, 0.6$ ) и спеченные таблетки SDC были получены однофазными, имели тетрагональную структуру типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ , пр. гр.  $I4/mmm$ , и кубическую структуру типа флюорита, пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ , соответственно. Кристаллическую структуру образцов уточняли методом Ритвелда.

Для исследования импеданса симметричных ячеек  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta} | \text{SDC} | \text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $x=1.0; y=0.4, 0.6$ ) на каждую сторону таблетки SDC наносили спиртовые суспензии из порошков сложных оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ni}_y\text{Cu}_{1-y}\text{O}_{4+\delta}$  ( $x=1.0, y=0.4, 0.6$ ) и затем припекали при  $950^\circ\text{C}$  в течение 4 ч на воздухе. Спектры импеданса были получены двухконтактным методом в интервале частот от  $300\text{ кГц}$  до  $1\text{ МГц}$  с амплитудой сигнала  $15\text{--}20\text{ мВ}$  в интервале температур  $600\text{--}800^\circ\text{C}$ . Значения общего поляризационного сопротивления,  $R_p$ , для  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ , рассчитанные из полученных годографов, составили  $0.081\text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  ( $x=1.0, y=0.4$ ) и  $0.093\text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  ( $x=1.0, y=0.6$ ) при  $800^\circ\text{C}$ .

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-00128, <https://rscf.ru/project/24-23-00128/>*

## ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТА YSZ НА КЕРМЕТНЫЕ ПОДЛОЖКИ NiO-YSZ С НАПЫЛЕННЫМ СЛОЕМ МЕДИ

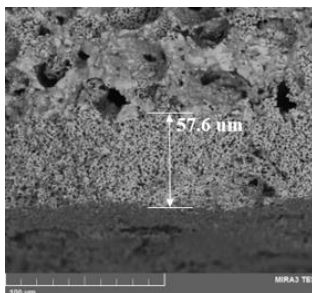
*Соловьев А.В., Туленин С.С.*

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

Электрохимические энергетические установки на основе ТОТЭ в последнее время все чаще находят свое применение в современной энергетике. Одним из наиболее эффективных методов получения слоев электролита YSZ – основного компонента ТОТЭ, является электрофоретическое осаждение (ЭФО).

Цель настоящей работы – получение методом электрофоретического осаждения керамических слоев электролита YSZ на пористой анодной подложке состава NiO-YSZ с напыленным слоем меди. Для обеспечения объемной и поверхностной электропроводности керметной подложки использовали термовакуумное напыление проводящего слоя меди массой 0,01 г на обратную сторону подложечного материала. Остаточное давление в камере установки для напыления составляло  $5 \cdot 10^{-2}$  Па. Время напыления – 1 мин, сила тока, подаваемая на испаритель – 140 А. Удалось получить сплошной слой меди, с низким сопротивлением, удельный вес которого составил 0,12 мг/см<sup>2</sup>. EDX-картирование поперечного скола подложки показало, что частицы меди закрепились на поверхностном слое, часть частиц попала через поры в тело подложки, обеспечив этим объемную и поверхностную проводимость.

Исходный порошок YSZ измельчался в планетарной мельнице в течение 5 ч. Средний размер частиц после помола составил 0,25 мкм. Порошок YSZ после измельчения диспергировали в УЗ-ванне в течение 30 мин в смешанной дисперсионной среде изопропанол/ацетилацетон (50/50 об.%). На подложку с проводящим слоем меди было проведено ЭФО порошка YSZ при постоянном напряжении 40 В в течение 5 минут. Полученный слой электролита спекали на воздухе при 1400 °С в течение 3 ч. Ввиду улучшенной электропроводности подложки скорость осаждения составила 11,5 мкм/мин, по результатам СЭМ полученный слой YSZ после спекания имел толщину 57,6 мкм (см. рисунок).



СЭМ скола спекленного слоя YSZ на подложке NiO-YSZ  
с напыленным слоем меди на обратную сторону

**ПОЛУЧЕНИЕ ГАЗОПЛОТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ  
НА ОСНОВЕ Y-ДОПИРОВАННОГО СТАННАТА БАРИЯ***Старостин Г.Н.<sup>(1,2)</sup>, Старостина И.А.<sup>(1,2)</sup>, Акопян М.Т.<sup>(1,2)</sup>, Медведев Д.А.<sup>(1,2)</sup>*<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет

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

<sup>(2)</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620066, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

В настоящее время наиболее изучаемыми электролитными материалами для протонпроводящих твердооксидных электрохимических устройств являются Ba-содержащие перовскиты ( $\text{BaCeO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$ ,  $\text{BaHfO}_3$ ,  $\text{BaSnO}_3$ ). Для достижения высоких мощностных характеристик твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) при пониженных температурах такие электролиты должны быть изготовлены в виде тонких газоплотных пленок. Для исключения возможных взаимодействий (взаимная диффузия, механические напряжения) между функциональными слоями температура совместного спекания электролита с другими функциональными материалами ТОТЭ должна быть как можно ниже. Необходимая плотность таких материалов при наименьшей возможной температуре спекания может быть достигнута за счет применения спекающих добавок (СД), которые образуют жидкую фазу при спекании и значительно улучшают диффузионные процессы. Как дополнительные примесные фазы, СД могут негативно влиять на функциональные свойства протонпроводящих электролитов, поэтому важно исследовать влияние различных спекающих добавок на транспортные и микроструктурные свойства керамики.

В рамках настоящей работы были получены керамические материалы составов  $\text{BaSn}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + x$  масс.%  $\text{CuO}$  (где  $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1; 2$ ) твердофазным методом синтеза с использованием спекающей добавки  $\text{CuO}$  и последующим спеканием полученных образцов при  $1500^\circ\text{C}$  в течение 5 ч. Керамические образцы были аттестованы методами рентгенофазового анализа и растровой электронной спектроскопии. С использованием методов дифракции обратно-отраженных электронов и рентгеноспектрального микроанализа была определена локализация спекающей добавки по границам зерен. Для полученных составов проведено комплексное изучение транспортных характеристик методом электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС).

Плотность образцов при введении СД увеличивается и достигает 97 % для  $x = 0,5$ . Увеличение количества СД не способствует дальнейшему уплотнению образцов.

Согласно данным электронной микроскопии состав с 0,5 масс.%  $\text{CuO}$  имеет наилучшие микроструктурные характеристики с наибольшим размером зерен. Для данного состава получены наивысшие значения объемной, зернограничной и общей электропроводности. Таким образом, концентрация  $\text{CuO}$  в качестве СД не оказывает влияния на транспортные свойства, а основным фактором, регулирующим проводимость плотной керамики, является микроструктура.

## СОСТАВ И ХАРАКТЕРИСТИКА БИОУГЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ

*Степачёва А.А., Федоров М.О., Тарасова А.А., Акинчиц М.В., Сульман М.Г.*

Тверской государственный технический университет

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

В последнее время биоуголь привлек большое внимание благодаря широкому спектру применения. Биоуголь – это продукт медленного пиролиза и/или побочный продукт процессов быстрого пиролиза, газификации или сжигания, может быть получен из различных органических материалов. Различные типы биомассы и термохимические условия, используемые для ее пиролиза, в значительной степени влияют на качество биоугля и его потенциальное применение.

Производство биоугля во многом аналогично производству древесного угля, которое является одной из старейших разработанных технологий. Однако биоуголь сильно отличается от древесного угля, поскольку в основном используется не в качестве топлива, а для в качестве сорбента. Биоуголь – это богатый углеродом (65–90 %) твердый продукт пиролиза биомассы, который содержит многочисленные поры, кислородные и ароматические функциональные группы на поверхности.

В данной работе изучен состав и характеристика биоуглей, полученных из опилок и коры деревьев лиственных и хвойных пород. Получение биоуглей проводилось методом торрефикации при 250 °С в течение 5 часов. Высушенное сырье подвергали торрефикации в муфельной печи при ограниченном доступе воздуха. Торрефикацию проводили как для исходных отходов древесины, так и для сырья, пропитанного растворами тетраэтоксисилана, нитратов никеля, железа и кобальта.

При пропитке сырья растворами солей металлов отмечено увеличение содержания углерода в составе биоуглей, что связано с каталитическим действием ионов металлов на термическое разложение биомассы. При этом отмечено формирование оксидов металлов. При пропитке биомассы растворами алкоксисиланов каталитический эффект практически не наблюдается, однако для биоуглей, полученных торрефикацией отмечено возрастание удельной площади поверхности за счет формирования фазы оксида кремния. Введение в состав биоуглей дополнительных минеральных компонентов увеличивает их удельную площадь поверхности и прочность к истиранию за счет создания дополнительного неорганического "каркаса".

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 22-79-10096).*



**СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА  
И ЭЛЕКТРОТРАНСПОРНЫЕ СВОЙСТВА ФАЗ  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  ( $x=0-0.2$ )***Субботин Д.Д., Гилев А.Р., Киселев Е.А., Черепанов В.А.*Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Сложнооксидные материалы на основе купратов лантаноидов  $\text{Ln}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  со структурой типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  могут рассматриваться в качестве перспективных катодных материалов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов. Целью данной работы являлось синтезировать и изучить фазовый состав, кристаллическую структуру и электротранспортные свойства сложных оксидов  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  ( $x = 0-0.2$ ).

Синтез сложных оксидов  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  ( $x = 0-0.2$ ) был осуществлён по цитрат-нитратной методике. Последующий отжиг образцов проводили однократно при 900 °С на воздухе. Спрессованные в виде брусков образцы спекали при температурах 1100–1250 °С на воздухе. Фазовый состав и кристаллическую структуру исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА). Обработка дифрактограмм была выполнена бесструктурным методом Ле-Бейла. Температурная зависимость кислородной нестехиометрии ( $\delta$ ) для образца  $\text{Nd}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_{4+\delta}$  была определена методом термогравиметрического анализа (ТГА) в интервале температур 25–1150 °С на воздухе. Общая электропроводность и коэффициент Зеебека были измерены четырехконтактным методом на постоянном токе и интегральным методом в температурном градиенте печи, соответственно, в интервале температур 30–950 °С на воздухе.

Результаты РФА показали, что сложные оксиды  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  ( $x = 0, 0.1$ ) были получены однофазными и имели тетрагональную структуру типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  (пр. гр.  $I4/mmm$ ) после отжига при 900 °С, тогда как образец  $\text{Nd}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_{4+\delta}$  содержал небольшое количество примесной фазы  $\text{CeO}_{2-\delta}$ . После спекания  $\text{Nd}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_{4+\delta}$  был получен однофазным. При увеличении содержания церия до  $x = 0.2$  происходит немонотонное увеличение параметра  $a$  и постепенное уменьшение параметра  $c$ , при этом объем элементарной ячейки уменьшается. Это можно объяснить размерным фактором, если принять во внимание, что, по крайней мере, часть катионов церия находится в степени окисления +4. Содержание кислорода в  $\text{Nd}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_{4+\delta}$  близко к 4 в интервале температур 30–1000 °С. Общая электропроводность ( $\sigma$ ) образцов сначала возрастает до  $\approx 300$  °С, а затем убывает вплоть до 950 °С, при этом значения  $\sigma$  увеличиваются при допировании церием. Коэффициент Зеебека ( $S$ ) слабо зависит от температуры и возрастает при увеличении содержания церия. Максимальное значение электропроводности 591 См/см было получено для образца  $\text{Nd}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_{4+\delta}$  при 300 °С.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (№ 123031300049-8).*

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ  $(\text{La,Pr})_2(\text{Ni,Cu})\text{O}_{4+\delta}$** *Суханов К.С., Соболев М.Е., Гилев А.Р., Киселев Е.А., Черепанов В.А.*Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Никелаты лантаноидов  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$ ) со слоистой структурой типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  обладают относительно высокой смешанной электронно-ионной проводимостью и в настоящее время рассматриваются как перспективные катодные материалы электрохимических устройств и мембраны для кислородной сепарации. Целью данной работы является поиск термодинамически устойчивых на воздухе составов из системы  $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $\text{LP}_x\text{NC}_y$ ) с последующим исследованием их физико-химических свойств.

Синтез образцов проводили по цитрат-нитратной технологии с конечным отжигом при 900 °С на воздухе. Термодинамическую стабильность образцов определяли путем отжига однофазных образцов при 700 °С на воздухе в течение 30 дней. Фазовый состав и кристаллическую структуру исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА). Содержание кислорода в оксидах определяли методом термогравиметрического анализа (ТГА) в диапазоне 30–1100 °С. Электропроводность измеряли четырех контактным методом на постоянном токе в интервале температур 30–950 °С. Поляризационное сопротивление оксидов исследовали в симметричных ячейках на основе электролита  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  методом импедансной спектроскопии в интервале температур 550–800 °С на воздухе.

РФА полученных порошков показал, что однофазные образцы имеют тетрагональную структуру (пр. гр.  $I4/mmm$ ). Содержание меди в  $\text{LP}_x\text{NC}_y$  уменьшается при увеличении концентрации празеодима  $x$ . При 700 °С термодинамическая стабильность оксидов на воздухе растет с увеличением  $y$ . Содержание кислорода ( $4+\delta$ ) в оксиде  $\text{LP}_{0.5}\text{NC}_{0.4}$  равно 4.08 при 30 °С, его значение возрастает при допировании празеодимом  $x$  и уменьшается при увеличении концентрации меди  $y$ . Температурная зависимость общей электропроводности ( $\sigma$ )  $\text{LP}_x\text{NC}_y$  имеет максимум при  $T_{\text{max}} \approx 450$  °С. В интервале 600–800 °С значения  $\sigma$  варьируются в диапазоне 40–80 См/см в зависимости от состава. Форма спектров импеданса исследованных симметричных ячеек свидетельствуют о наличии дисперсии Геришера, а сами спектры могут быть удовлетворительно описаны «фрактальным» элементом Геришера. Поляризационное сопротивление ( $R_p$ ) электродов  $\text{LP}_x\text{NC}_y$  уменьшается как при допировании празеодимом, так и при допировании медью, что может быть обусловлено влиянием допантов на кислородно-ионный транспорт и микроструктуру электродов. Наименьшее значение  $R_p$  составило 0.03  $\Omega \text{ cm}^2$  при 800 °С для  $\text{LP}_{1.5}\text{NC}_{0.4}$ .

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-00128, <https://rscf.ru/project/24-23-00128/>*

### ЗАЩИТНАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ СМЕСЕВОГО ИНГИБИТОРА ОТ СЕРОВОДОРОДНОЙ КОРРОЗИИ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ Ст3

Патронова Е.В.<sup>(1)</sup>, Таныгина Е.Д.<sup>(1)</sup>, Клевцов В.В.<sup>(2)</sup>, Комаров И.В.<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Тамбовский государственный университет  
392000, г. Тамбов, ул. Интернациональная, д. 33

<sup>(2)</sup> ООО “Агрофермент”  
393714, Тамбовская обл., Первомайский р-н,  
с. Старосеславино, ул. Полевая, д. 5

Защита от сероводородной коррозии необходима во всей системе газовой промышленности от этапа добычи газа до его поставки потребителю. Проведены гравиметрические испытания Ст3 в среде NACE (среда, используемая в Национальной Ассоциации Инженеров-Коррозионистов США, состава, г/л: NaCl - 5; CH<sub>3</sub>COOH - 0,25) и модельной пластовой воде М1 (имитат пластовой воды Самотлорского нефтяного месторождения состава, г/л: NaCl - 17; CaCl<sub>2</sub> - 0,2; MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O - 0,2; NaHCO<sub>3</sub> - 0,8) в присутствии ингибитора имидазолинового ряда, в состав которого входят тиоспирты и замещённые амины углеводородного ряда С<sub>6</sub>-С<sub>10</sub> в присутствии 400 мг/л сероводорода (см. таблицу).

#### Скорость коррозии Ст3 (К) и защитный эффект ингибитора (Z) в среде NACE (числитель) и М1 (знаменатель) в присутствии 400 мг/л H<sub>2</sub>S

С <sub>ингибитора</sub> , мг/л	К, г/м <sup>2</sup> ·час	Z, %
0	1,220 / 0,595	-
25	0,595 / 0,345	51 / 42
50	0,437 / 0,298	64 / 50
100	0,418 / 0,282	66 / 53
200	0,260 / 0,226	79 / 62

Скорость коррозии оценивали по потере массы образцов Ст3, обработанных по 6-му классу чистоты (шесть образцов на одну точку). Защитный эффект ингибитора (Z) рассчитывали по формуле:

$$Z, \% = 100[(K_0 - K_{\text{инг}})/K_0],$$

где  $K_0$  и  $K_{\text{инг}}$  – скорость коррозии в неингибированном и ингибированном растворах соответственно.

pH среды NACE = 3,6; а pH среды М1 ~ 6. Видимо, этим обусловлена меньшая скорость коррозии Ст3 в среде М1 по сравнению с таковой в среде NACE при прочих равных условиях. Отметим, что добавка ингибитора не влияет на pH среды. Введение ингибитора в концентрации 25...200 мг/л и в среде NACE, и в среде М1 тормозит скорость сероводородной коррозии и повышает защитный эффект Z с ростом С<sub>ингибитора</sub>. При концентрации ингибитора 25 мг/л Z невелик, однако с ее повышением до 200 мг/л Z достигает 79 % и 62 % в среде NACE и М1 соответственно.

**КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ  $\text{Pr}_{1,2}\text{La}_{0,6}\text{Ba}_{0,2}\text{NiO}_{4+\delta}$   
В КАЧЕСТВЕ ЭФФЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ  
ДЛЯ ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ**

*Тарутин А.П.<sup>(1,2)</sup>, Тарутина Л.Р.<sup>(1,2)</sup>, Медведев Д.А.<sup>(1,2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

<sup>(2)</sup> Уральский федеральный университет

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

Материалы на основе  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  обладают рядом качеств, которые позволяют рассматривать данное семейство соединений в качестве перспективных электродных материалов для электрохимических устройств на основе церато-цирконатов бария. В прошлых работах было установлено, что допирование барием в количестве 0.2 позволяет значительно улучшить электротранспортные, термомеханические и электрохимические свойства, а также химическую совместимость с электролитами на основе  $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Zr})\text{O}_3$ , а допирование лантаном в количестве 0.6 способствует небольшому снижению термического расширения и дополнительно улучшает электрохимическую активность. Для дальнейшей оптимизации функциональных свойств материалов на основе никелитов празеодима в качестве воздушных электродов электрохимических устройств был рассмотрен способ получения композитов.

Целью данной работы является улучшение функциональных свойств материалов на основе  $\text{Pr}_{1,2}\text{La}_{0,6}\text{Ba}_{0,2}\text{NiO}_{4+\delta}$  в качестве воздушных электродов топливных элементов или электролизеров с помощью электролитной добавки на основе  $\text{BaCe}_{0,6}\text{Zr}_{0,2}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ . Композиты были получены путем смешивания однофазных сложных оксидов, полученных методом цитрат-нитратного синтеза, с содержанием электролитной составляющей в 0, 20, 30, 40, 50, 60 и 70 мас.%. Все анализируемые образцы были аттестованы на предмет таких характеристик, как ТКЛР (дилатометрия), общая проводимость (4-х зондовый метод), поляризационное сопротивление (электрохимическая импедансная спектроскопия). В ходе выполнения работы установлено, добавление электролитной составляющей приводит к снижению проводимости с  $\sim 100$  См/см для 0 мас.% до  $\sim 20$  См/см для 30 мас.% и уровня проводимости чистого электролита ( $\sim 0.03$  См/см) для 70 мас.% при 600 °С. Одновременно с этим наблюдалось практически линейное снижение значений ТКЛР с  $13.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  до  $10.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  при добавлении композитной составляющей. Установлено, что электрохимическая активность композитных материалов остается практически неизменной при варьировании содержания электролита от 0 до 30 мас.% и варьируется около 0.2 Ом см<sup>2</sup> при 700 °С. Исходя из этого, можно заключить, что введение электролитной добавки количеством до 30 мас.% незначительно отражается на электрохимических свойствах, при этом значительно улучшает термомеханическую совместимость электродного материала и электролитного слоя.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 21-73-10004).*

## СПОСОБЫ УВЕЛИЧЕНИЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ФЕРРИТА НИКЕЛЯ

*Тимирова А.А., Белая Е.А.*

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

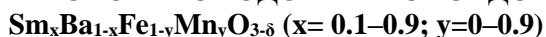
Сточные воды, содержащие тяжелые металлы, такие как хром, являются опасными отходами, которые при попадании в окружающую среду могут нанести серьезный ущерб экосистемам и здоровью человека. Для очистки сточных вод существуют ряд решений, такие как флокуляция, коагуляция, адсорбция и т. д. Все эти методы обладают рядом недостатков, поэтому поиск новых решений является актуальной задачей. Фотокатализ является одним из перспективных методов очистки сточных вод.

В связи с этим целью работы являлось получение фотокатализатора для очистки сточных вод на основе феррита никеля, замещенного ионами  $Zn^{2+}$ . Степень замещения ионами цинка варьировалась в диапазоне от  $x = 0.05$  до  $x = 0.95$  с шагом 0.05. Образцы переменного состава  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  получали методом совместного осаждения, для этого навески  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  растворяли в дистиллированной воде с добавлением раствора гидроксида натрия, рН раствора доводили до 12–14. Полученный осадок выдерживали на предварительно нагретой водяной бане. После осадок тщательно фильтровали и промывали. Далее производили прокаливание образцов при температуре 950 °С в течение 1 часа. Так же образцы переменного состава  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  получали самораспространяющимся высокотемпературным синтезом. Для этого навески  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  и мочевины растворяли в дистиллированной воде и упаривали большую часть жидкости при постоянном перемешивании на магнитной мешалке. Образцы также прокаливали при температуре 950 °С в течение 1 часа.

Рентгенофазовый анализ образцов показал, что все образцы представляют собой твердые растворы замещения в диапазоне  $x =$  от 0 до 0.45. Уточнение структуры твердых растворов проводили с помощью полнопрофильного анализа с использованием программы PowderCell 2.4. Фотокаталитическую активность образцов  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  оценивали по реакции фотодеградации метиленового синего (МС).

Повышенная эффективность деградации наблюдалась с увеличением концентрации ионов цинка с  $x =$  от 0.0 до 0.45. Наибольшее разложение МС наблюдалось при замещении  $x = 0.4$  в течение 1 часа при видимом свете.

Результаты данного исследования показали, что никель-цинковый феррит может быть использован в качестве эффективного фотокатализатора.

**ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ***Трушников А.А., Волкова Н.Е., Черепанов В.А.*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  $\text{Sm}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1-0.9$ ;  $y = 0-0.9$ ) 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 были определены области гомогенности ряда  $\text{Sm}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1-0.9$ ;  $y = 0-0.9$ ), а также фазовый состав образцов за пределами данной области.

Содержание кислорода в полученных однофазных образцах определяли методом йодометрического титрования. Содержание кислорода во всех оксидах близко к стехиометричному.

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  $\text{Sm}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $y=0.15$ ;  $0.35$ ,  $0.55$ ) были рассчитаны энергии активации проводимостей. По положительному значению коэффициента Зеебека во всем диапазоне температур определен преимущественно дырочный тип проводимости.  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{Fe}_{0.55}\text{Mn}_{0.45}\text{O}_{3-\delta}$  меняет тип проводимости при 850 °С.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

 $\text{La}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81}$  И  $\text{Nd}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81}$ 

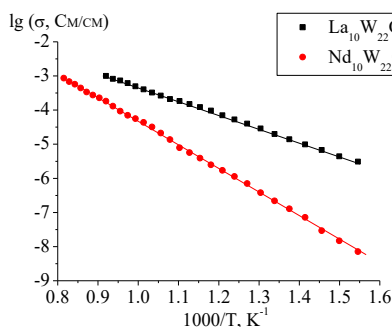
Гушкова А.А., Гусева А.Ф., Пестерева Н.Н.

Уральский федеральный университет

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

В настоящее время остается актуальной задача получения и применения высокотемпературных кислород-ионных проводников на основе простых и сложных оксидов. Проведенные ранее исследования показали, что вольфраматы редкоземельных металлов состава  $\text{Me}_2(\text{WO}_4)_3$  являются низкопроводящими кислород-ионными проводниками. Транспортные свойства поливольфраматов  $\text{Me}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81}$  до сих пор не исследованы. Поэтому в настоящей работе предпринята попытка синтезировать вольфраматы данного состава и исследовать величину и характер их проводимости.

Вольфраматы  $\text{La}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81}$  и  $\text{Nd}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81}$  синтезированы по стандартной керамической технологии, аттестованы методом рентгенофазового анализа, а их электропроводность измерена методом электрохимического импеданса. Политермы проводимости представлены на рисунке. Для обоих вольфраматов наблюдали линейную зависимость логарифма электропроводности от обратной температуры, см. рисунок. Энергия активации электропроводности  $\text{La}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81}$  составляет 0,9 эВ, а  $\text{Nd}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81}$  - 1,4 эВ.



Температурная зависимость электропроводности вольфраматов  $\text{La}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81}$  и  $\text{Nd}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81}$

Электропроводность поливольфраматов  $\text{La}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81}$  и  $\text{Nd}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81}$  оказалась более чем на порядок выше проводимости  $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$  и  $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ , что делает перспективным дальнейшее исследование их транспортных свойств.

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).

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ  $\text{SrO} - \frac{1}{2} \text{Eu}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$ ,  
СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ КИСЛОРОДА  
В ОБРАЗУЮЩИХСЯ ОКСИДАХ**

*Умуракова Л.Ф., Аксенова Т.В.*

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

Согласно данным РФА в системе  $\text{SrO} - \frac{1}{2} \text{Eu}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$  при 1373 К на воздухе образуются три типа твердых растворов:  $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.45$  и  $0.9 \leq x \leq 1.0$ ),  $\text{Sr}_{2-y}\text{Eu}_y\text{CoO}_{4-\delta}$  ( $0.8 \leq y \leq 1.2$ ) и  $\text{Sr}_{3-z}\text{Eu}_z\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $z=2.0$ ). Кристаллическая структура кобальтитов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  существенно зависит от концентрации введенного европия ( $x$ ). Сложный оксид  $\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x=0.1$ ), подобно незамещенному  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ , кристаллизовался в идеальной кубической ячейке (пр. гр.  $Pm-3m$ ), с параметром  $a=3.844 \text{ \AA}$ . На дифрактограммах оксидов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  с  $0.2 \leq x \leq 0.45$  присутствовали сверхструктурные рефлексы, указывающие на формирование тетрагональной суперячейки  $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$  (пр. гр.  $I4/mmm$ ). С увеличением концентрации европия в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  от  $x=0.2$  до  $x=0.45$  параметры  $a$ ,  $c$  и объем элементарной ячейки монотонно уменьшаются, что связано с размерным эффектом. Рентгенограмма кобальтита  $\text{Sr}_{0.1}\text{Eu}_{0.9}\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x=0.9$ ), подобно  $\text{EuCoO}_{3-\delta}$ , была проиндексирована в рамках орторомбической ячейки (пр. гр.  $Pbnm$ ) с параметрами  $a=5.268 \text{ \AA}$ ,  $b=5.366 \text{ \AA}$  и  $c=7.483 \text{ \AA}$ . Составы с  $0.5 \leq x < 0.9$  в равновесии содержали два типа твердых растворов – с тетрагональной и орторомбической структурой. Методом ТГА установлено, что величина кислородной нестехиометрии ( $\delta$ ) в оксидах  $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x=0.2, 0.3, 0.4$ ) возрастает с увеличением температуры и содержанием стронция в образцах. Однофазные сложные оксиды  $\text{Sr}_{2-y}\text{Eu}_y\text{CoO}_{4-\delta}$  образуются в интервале составов  $0.8 \leq y \leq 1.2$ . Кристаллическая структура  $\text{Sr}_{2-y}\text{Eu}_y\text{CoO}_{4-\delta}$  была описана в рамках тетрагональной ячейки (пр. гр.  $I4/mmm$ ). Замещение катионов Sr меньшим по размеру катионами Eu в слое каменной соли, разделяющем перовскитные слои вдоль оси  $z$ , приводит к уменьшению параметра  $c$  ячейки, тогда как параметр  $a$ , определяющийся в основном сочленением октаэдров  $\text{CoO}_6$  вдоль оси  $x$ , меняется незначительно. По данным ТГА установлено, что оксиды  $\text{Sr}_{2-y}\text{Eu}_y\text{CoO}_{4-\delta}$  в температурном интервале 298–1373 К на воздухе практически стехиометричны. Содержание кислорода, определенное методом восстановления оксида  $\text{SrEuCoO}_{4-\delta}$  водородом, составило при 1373 К на воздухе  $3.99 \pm 0.01$ . Для определения возможности образования фаз состава  $\text{Sr}_{3-z}\text{Eu}_z\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$  были приготовлены образцы с  $z=0.1, 1.9, 2.0$  и  $2.1$ . По результатам РФА установлено образование единственного соединения  $\text{SrEu}_2\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$ , кристаллизующегося в тетрагональной ячейке с параметрами  $a=3.807 \text{ \AA}$  и  $c=19.459 \text{ \AA}$  (пр. гр.  $I4_2/mnm$ ). Образцы с  $z=0.1, 1.9$  и  $2.1$  содержали в равновесии три фазы.

По результатам РФА всех исследованных образцов, закаленных на комнатную температуру, диаграмма состояния системы  $\text{SrO} - \frac{1}{2} \text{Eu}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$  при 1373 К на воздухе была разбита на 14 фазовых полей.



**ПОДБОР ДОБАВОК ДЛЯ ПРИДАНИЯ АНТИКОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ ВОДНЫМ ГРУНТОВКАМ ПО МЕТАЛЛУ**

*Урядникова М.Н., Урядников А.А., Козин Д.И., Байшева У.В., Айдемирова Ф.А.*

Тамбовский государственный университет

392000, г. Тамбов, ул. Интернациональная, д. 33

Защитное действие водных грунтовок на основе стирол-акриловых дисперсий обусловлено не только высокой механической изоляцией поверхности от внешней среды, но и наличием ингибирующих компонентов в составе грунтовок.

В качестве ингибиторов коррозии в данной работе исследованы: нитрит натрия  $\text{NaNO}_2$ , триэтаноламин  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$ , бензоат натрия  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ , смесь  $\text{NaNO}_2$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$  в соотношении 1:1. Рецепт грунтовки по металлу разработана АО «Пигмент» и имеет следующий состав, г: Акратам AS 07.1 -180, коалесцент – 8, антивспениватель - 0,8, гидрофилизирующее вещество - 1,6, диспергатор -2,4, биоцид - 0,4, пигмент – 40, антикоррозионный компонент - 20, наполнитель – 40, дистиллированная вода -108, ингибитор коррозии - 1,6, загуститель - 0,8.

Грунтовку наносили с помощью кисти в два слоя на обе стороны пластинки из стали марки 08 ПС по ГОСТ 16523. Сушку каждого слоя проводили при температуре 55–60 °С в течение 20 минут. Окрашенные образцы помещали на 2/3 высоты в дистиллированную воду и 3%-ный раствор  $\text{NaCl}$  и выдерживали в течение 48 часов. После испытания образцы выдерживали перед осмотром на воздухе при температуре  $20 \pm 2$  °С в течение 1 часа. Испытания образцов в климатической камере и камере солевого тумана проводили в следующем режиме: 8 часов при 100 %-ной относительной влажности воздуха и  $t = 40$  °С и 16 часов при закрытой дверце и отключенной камере. Испытания в камере солевого тумана проводились в течение 5 суток, в климатической камере - в течение 20 суток.

После выдержки металлических образцов в течение 48 часов в дистиллированной воде и 3 % растворе  $\text{NaCl}$  установлено, что в солевом растворе в присутствии всех исследованных ингибиторов на образцах наблюдались коррозионные поражения. В дистиллированной воде коррозией оказались не затронуты только образцы, покрытые грунтовкой с бензоатом натрия.

В камере солевого тумана все образцы через 5 суток имели следы язвенной коррозии. В климатической камере через 20 суток испытаний практически без поражений оказались пластины, в составе грунтовки на которых содержался бензоат натрия или смесь  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa} + \text{NaNO}_2$ . На остальных образцах в той или иной степени наблюдались коррозионные поражения.

Таким образом, при исследовании грунтовок на основе стирол-акриловой дисперсии Акратам AS 07.1 лучший результат показал состав с добавкой бензоата натрия в качестве ингибитора.

*Работа выполнена на оборудовании ЦКП ТГУ имени Г.Р. Державина*

**ГИДРАТАЦИЯ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА  $Ba_7Sc_6Al_2O_{19}$** *Усачев К.А., Андреев Р.Д., Анимица И.Е.*Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В настоящее время исследования в области неорганического материаловедения сосредоточены на поиске перспективных материалов, пригодных для использования водорода, как эффективного и экологически чистого источника энергии. Данное направление исследования разрабатывается в рамках концепции «Водородной энергетики» - отрасли энергетики, которая основана на процессах получения, хранения и дальнейшего использования водорода. Для извлечения энергии применяются твердооксидные топливные элементы, сокращенно ТОТЭ, где материалами электролитов являются соединения с высокой протонной проводимостью.

В данной работе была исследована фаза состава  $Ba_7Sc_6Al_2O_{19}$ , относящаяся к наиболее перспективным сложным оксидам со структурой перовскита и производным от нее, проявляющая высокие значения протонной проводимости. Фаза обладает гексагональной структурой, в которой когерентно срастаются кислород-дефицитные блоки  $Ba_2ScAlO_5$  и катион-дефицитные блоки  $Ba_3Sc_4O_9$ .

Синтез данной фазы осуществлялся твердофазным методом из исходных  $BaCO_3$ ,  $Sc_2O_3$  и  $Al_2O_3$ . Смесь исходных веществ подвергалась ступенчатому отжигу в диапазоне температур от 800 до 1450 °С с интервалом в 100 °С в течение суток с промежуточным перетиранием в агатовой ступке в среде этилового спирта. Состав синтезированной фазы был подтвержден методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа.

Для электрических измерений были приготовлены таблетки прессованием на ручном прессе и последующем спеканием при температуре 1450 °С. Проведены исследования электрической проводимости в широком интервале температур и парциальных давлений кислорода, установлены  $T$ - $p(O_2)$  области доминирования ионного транспорта, определены парциальные электропроводности и их энергии активации, а также рассчитаны ионные числа переноса. Методом электрохимического импеданса получены данные об объемной и зернограничной составляющей сопротивления исследуемого образца. Термогравиметрические исследования позволили установить способность фазы к обратимому инкорпорированию 1 моля  $H_2O$  на формульную единицу.

*Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда и Правительства Свердловской области № 24-13-20026.*

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПОЗИТНЫХ  
ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  В КОНТАКТЕ  
С ПРОТОНПРОВОДЯЩИМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$**

*Федорова К.А.<sup>(1,2)</sup>, Селиверстова О.Е.<sup>(2)</sup>, Гордеев Е.В.<sup>(1,2)</sup>, Антонова Е.П.<sup>(1,2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620066, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

<sup>(2)</sup> Уральский федеральный университет

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

Церато-цирконат бария, допированный ионами иттрия и иттербия, является перспективным протонпроводящим электролитом для среднетемпературных твёрдооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Оксид церия, стабилизированный самарием, также является электролитом для ТОТЭ за счёт высокой кислород-ионной проводимости. Кобальтит стронция, допированный барием и железом, является перспективным электродным материалом для ТОТЭ благодаря высокой электрокаталитической активности к реакции восстановления кислорода. Известно, что композитные электроды обладают повышенной эффективностью за счёт увеличения протяжённости трёхфазной границы. Эта работа посвящена исследованию влияния природы электролитной составляющей композитных электродов на основе  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) на их электрохимическую активность в контакте с протонпроводящим электролитом  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (BCZYYb).

Порошковые материалы электролитов и электрода синтезировали твердофазным методом при температуре 1300 °С для BCZYYb, и 1200 °С для BSCF и  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (SDC), соответственно. Далее изготавливали три электродные пасты: чистый BSCF; 80 мас.% BSCF и 20 мас.% BCZYYb (BSCF/BCZYYb); 80 мас.% BSCF и 20 мас.% SDC (BSCF/SDC). Несущие электролиты BCZYYb в виде плотных таблеток с толщиной ~1.5 мм изготавливали с помощью холодного одноосного прессования с последующим спеканием при температуре 1550 °С. На основаниях таблетки формировали электродные слои методом трафаретной печати с последующим обжигом при температуре 1150 °С. Поляризационное сопротивление электродов измеряли методом импедансной спектроскопии (Elinx P-40X) в температурном интервале 500–700 °С в воздушной атмосфере, увлажненной  $\text{H}_2\text{O}$ . Установлено, что электрохимическое поведение композитного электрода относительно электрода без электролитной компоненты отличается в зависимости от природы этой электролитной компоненты. Значения поляризационного сопротивления электрохимических ячеек при температуре 650 °С составляли 1.89 Ом·см<sup>2</sup>; 1.65 Ом·см<sup>2</sup> и 2.61 Ом·см<sup>2</sup> для электродов BSCF, BSCF/BCZYYb и BSCF/SDC, соответственно. Уменьшение значения поляризационного сопротивления может быть связано с наличием протонной проводимости в электролитной составляющей.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-00238, <https://rscf.ru/project/24-23-00238/>*

## СТРУКТУРНЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ТИПА Cr-Mn/ФЕРРОМАГНЕТИК

Фещенко А.А.<sup>(1)</sup>, Москалев М.Е.<sup>(1)</sup>, Северова С.В.<sup>(1)</sup>, Горьковенко А.Н.<sup>(1)</sup>,  
Лепаловский В.Н.<sup>(1)</sup>, Юшков А.А.<sup>(1)</sup>, Кравцов Е.А.<sup>(1,2)</sup>, Васьковский В.О.<sup>(1,2)</sup>

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет

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

<sup>(2)</sup> Институт физики металлов УрО РАН

620219, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, д. 18

Функциональные среды с обменным смещением в настоящее время используются во многих технических устройствах. К наиболее исследованным и эффективным в практическом применении средам, способным проявлять данный эффект, относятся пленки типа ферромагнетик/антиферромагнетик. В качестве антиферромагнитного материала используют сплавы Ir-Mn или Pt-Mn, поскольку они обладают хорошей температурной стабильностью и высоким удельным электросопротивлением. Альтернативой, включающей менее дорогостоящие компоненты, может быть высокотемпературный сплав Cr-Mn. Эффект обменного смещения в системах ферромагнетик/антиферромагнетик может по-разному проявляться в зависимости от выбранного ферромагнитного материала. Исследованию данного вопроса и посвящена настоящая работа.

Исследуемые пленки были получены методом магнетронного распыления одноконтентных и сплавных мишеней и представляли собой образцы с общей конфигурацией стекло/Ta(5нм)/Cr<sub>70</sub>Mn<sub>30</sub>(Lнм)/FM(10нм)/Ta(5нм) (FM=Fe, Fe<sub>20</sub>Ni<sub>80</sub>, Fe<sub>10</sub>Co<sub>90</sub>, Fe<sub>60</sub>Co<sub>20</sub>B<sub>20</sub>). Для аттестации кристаллической структуры пленок использовался рентгеновский дифрактометр PANalytical Empyrean series 2 с излучением Co K $\alpha$  и просвечивающий электронный микроскоп JEOL JEM-2100. Для исследования магнитных свойств пленок использовались Керр-магнитометр EvicoMagnetics, вибромагнитометр LakeShore.

Результаты показывают, что для реализации эффекта обменного смещения в исследуемых пленках с выбранными FM необходима различная толщина  $L$  слоя Cr-Mn. По данным просвечивающей электронной микроскопии латеральный размер кристаллитов с увеличением  $L$  практически не изменяется и составляет 23 нм. Однако с увеличением толщины антиферромагнетика возрастает высота кристаллитов, то есть увеличивается их объем, что приводит к росту энергии анизотропии  $E_a$ . В зависимости от соотношения энергии тепловых флуктуаций и  $E_a$ , изменяется доля антиферромагнитных кристаллитов, устойчивых по отношению к изменению магнитного состояния смежного ферромагнитного слоя. В случае недостаточного значения  $E_a$  эффекта обменного смещения не наблюдается. Вероятно, для закрепления векторов намагниченности разных FM необходимо разное значение  $E_a$ . Это в первую очередь связано с различными величинами межслойного обменного взаимодействия и спонтанной намагниченности FM слоев, а также различием их кристаллической структуры.

*Работа выполнена при финансовой поддержке проекта FEUZ 2023-0020*

**ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ  
И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  $\text{Sr}_{4-x}\text{Co}_4\text{O}_{12-\delta}$  ( $x = 0.0-0.5$ )***Шадрина М.А.<sup>(1,2)</sup>, Суңцов А.Ю.<sup>(1)</sup>, Кожевников В.Л.<sup>(1)</sup>*<sup>(1)</sup> Институт химии твердого тела УрО РАН  
620099, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91<sup>(2)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Характерной особенностью перовскитоподобных кобальтитов является довольно небольшая разница энергий для состояний с различными значениями заряда и спина ионов кобальта. Это приводит к аномалиям магнитных и электротранспортных свойств при пониженных температурах. В области повышенных температур кобальтиты отличаются большой нестехиометрией по кислороду, высокими параметрами смешанной, кислородно-ионной и электронной, проводимости и электрокаталитической активностью. В этой связи вызывает интерес недавнее сообщение авторов [1] о свойствах твердых растворов  $\text{Sr}_{4-x}\text{Y}_x\text{Co}_4\text{O}_{12-\delta}$  при  $T < 300$  К. При более высоких температурах поведение этих материалов остается неизученным.

В данной работе исследуются термодинамические и транспортные характеристики кобальтитов  $\text{Sr}_{4-x}\text{Y}_x\text{Co}_4\text{O}_{12-\delta}$ , где  $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$  и  $0.5$ . Материалы синтезированы глицерин–нитратным методом с отжигом на воздухе при 1473 К. С использованием метода порошковой рентгеновской дифракции установлено, что структура является гексагональной (пр. гр. *R32*) при  $x \leq 0.1$ . При увеличении содержания иттрия наблюдается переход в кубическую структуру (пр. гр. *Pm3m*). Абсолютное значение индекса кислородной нестехиометрии определяли с помощью полного восстановления образцов в потоке газовой смеси 5% $\text{H}_2$ –95% $\text{Ar}$ . Для изучения изменений содержания кислорода от температуры на воздухе использовали метод термогравиметрического анализа (термоанализатор Setsys Evolution). Температурная зависимость относительного линейного расширения измерена с помощью дилатометра Linseis L75 в интервале температур 298–1373 К в воздушной атмосфере. Для измерений электропроводности и коэффициента Зеебека при вариациях парциального давления кислорода и температуры использовали четырехзондовый метод. Зависимости содержания кислорода от давления и температуры получены методом кулонометрического титрования. Полученные данные обсуждаются в рамках теории поляронного электропереноса и статистико–термодинамического анализа квази–химических реакций дефектов структуры.

1. Hongyuan Song et al. Dalton Trans., 2023, 52, 4398–4406.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №22-12-00129).*

## НОСИТЕЛЬ КИСЛОРОДА $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ В ХИМИЧЕСКОМ ЦИКЛИРОВАНИИ ДЛЯ ГЕНЕРАЦИИ ВОДОРОДА

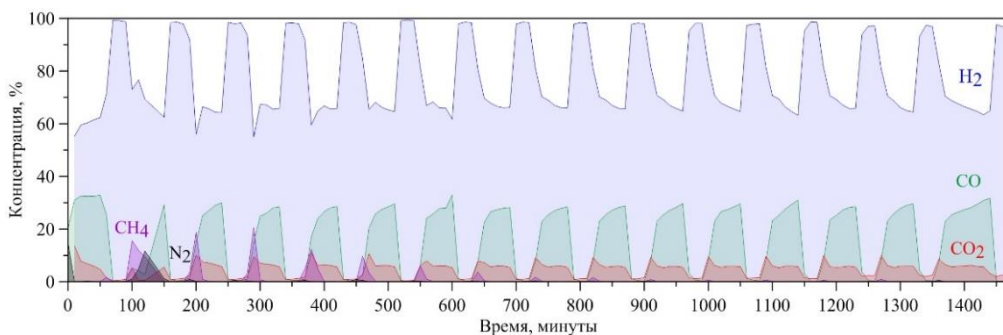
Шамсутов И.В., Рыжов Д.А., Меркулов О.В.

Институт химии твёрдого тела УрО РАН  
620041, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

Исследования в области энергетики сосредотачиваются на переходе к использованию водорода в качестве топлива, вместо углеводородных ресурсов. Высокая стоимость производства водорода и ограниченная доступность остаются ключевыми проблемами. Один из перспективных методов его получения – химическое циклирование с разложением воды, использующий кислородные аккумуляторы в качестве источников чистого кислорода.

Структура оксида  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , полученного методом глицин-нитратного синтеза, имеет гексагональную форму. Исследования влияния условий на содержание кислорода в оксиде указывают на возможность фазового разложения. Термогравиметрические исследования показали стабильность оксида  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  при циклических испытаниях. Кислородная полученного оксида составляет 25 %.

Эксперимент проводился в реакторе с неподвижным слоем при 900 °С. Результаты химического циклирования представлены на рисунке. Метан использовался в качестве восстановителя, пары воды - в качестве окислителя. Газовая смесь анализировалась на хроматографе. В течение 15 окислительно-восстановительных циклов материал не деградировал. Отношение  $\text{H}_2$  к  $\text{CO}$  в синтез-газе было близко к 2, селективность монооксида углерода достигала 78 %, концентрация водорода при окислении парой воды стремилась к 100 %. Перед экспериментом проведен термодинамический анализ в программе HCS Chemistry 6. Полученные результаты совпали с экспериментальными, что позволит в дальнейшем корректно сравнивать носители кислорода.



Концентрации газов при окислительно-восстановительном циклировании  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  в реакторе с неподвижным слоем

**ВЫСВОБОЖДЕНИЕ ДОКСОРУБИЦИНА ИЗ НАНОЧАСТИЦ  
НА ОСНОВЕ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТА  $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$   
В МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРАХ**

*Шарадгах Б.Т.М.А., Тонкушина М.О., Гагарин И.Д., Остроушко А.А.*

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

Отличительной особенностью  $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$  по сравнению с другими полиоксометаллатами является его низкая токсичность по отношению к лабораторным животным, а также повышение уровня гемоглобина в крови экспериментальных животных после введения  $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ . Благодаря низкой токсичности, растворимости в воде, возможности варьировать размер частиц, способности к ассоциации со многими биологически активными веществами  $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$  рассматривается исследователями как перспективная основа для создания средств адресной доставки лекарственных препаратов в организме, в том числе противоопухолевых.  $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$  способен самопроизвольно связывать противоопухолевый препарат доксорубицин (DOX) в водном растворе с образованием соединения:  $\{Mo_{72}Fe_{30}\}@DOX_{12}$ .

Также  $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$  ассоциирует с альбумином, белком крови, что позволяет повысить его биосовместимость и управлять размером получаемых наночастиц. Кроме того, ассоциация с альбумином замедляет деструкцию  $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$  в средах моделирующих кровь, что в дальнейшем может позволить создать эффект пролонгированного высвобождения лекарственных препаратов в крови.

В рамках проведенного исследования методом флуоресцентной спектроскопии было показано, что при ассоциации в водном растворе  $\{Mo_{72}Fe_{30}\}@DOX_{12}$  с альбумином не происходит вытеснения DOX с поверхности  $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ .

Было определено время полного высвобождения доксорубицина из наночастиц в растворах моделирующих кровь в следующих системах:  $\{Mo_{72}Fe_{30}\}@DOX_{12}$  в фосфатном буфере,  $\{Mo_{72}Fe_{30}\}@DOX_{12}$  в сыворотке крови,  $\{Mo_{72}Fe_{30}\}@DOX_{12}$  с альбумином в фосфатном буфере,  $\{Mo_{72}Fe_{30}\}@DOX_{12}$  с альбумином в сыворотке крови.

Размер частиц в растворах  $\{Mo_{72}Fe_{30}\}@DOX_{12}$  и  $\{Mo_{72}Fe_{30}\}@DOX_{12}$ -альбумин способствует отсутствию преждевременного их выведения при внутривенном введении.

*Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования РФ, проект 123031300049-8.*

**ИОНООБМЕННЫЙ СИНТЕЗ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ  $Y_3Al_5O_{12}$** *Шергин А.В., Шидловская П.К., Белая Е.А.*Челябинский государственный университет  
454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129

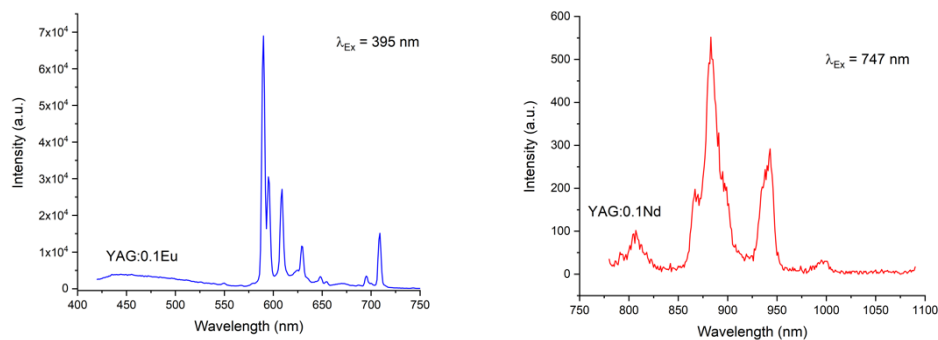
Нанопорошки ИАГ, допированные РЗЭ, широко применяются в производстве твердотельных лазеров, искусственных источников освещения и кристалло-сцинтилляторов. Однако, возникает потребность в разработке метода синтеза, позволяющего контролировать состав и структуру для получения материалов с определенными свойствами.

Целью работы является катионообменный синтез алюмоиттриевого граната, допированного ионами  $Nd^{3+}$  и  $Eu^{3+}$ .

Образцы алюмоиттриевого граната, допированного ионами РЗЭ получали ионообменным методом с использованием предварительно синтезированного катионообменного материала на основе сульфированного полистирола. На первом этапе в реакционном сосуде в 100 мл дистиллированной воды растворяли навески кристаллогидратов нитратов алюминия, иттрия и соответствующего РЗЭ, взятые в стехиометрическом соотношении. Далее к полученному раствору добавляли навеску катионообменного материала и перемешивали в течение 30 минут на магнитной мешалке при комнатной температуре. Затем, навеску ионита с адсорбированными на нем катионами металлов отмывали на воронке Бюхнера от остатков маточного раствора и прокаливали в муфельной печи при температуре 1000 °С в течение 3 часов.

По данным РФА все образцы соответствуют структуре ИАГ, на дифрактограммах отсутствуют посторонние дифракционные максимумы, что говорит об образовании твердых растворов замещения.

По данным люминесцентной спектроскопии в образцах ИАГ:  $Eu^{3+}$  и ИАГ:  $Nd^{3+}$  содержатся характерные полосы эмиссии, находящиеся в видимом и ближнем ИК-диапазоне спектра соответственно (см. рисунок).



Спектры фотолюминесцентной эмиссии образцов ИАГ: 0.1Eu (слева) и ИАГ: 0.1 Nd (справа)



**ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ ВОДА-АЦЕТОНИТРИЛ  
НА УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ГЛИЦИЛГЛИЦИНА  
С КАТИОНАМИ КОБАЛЬТА (II)**

*Молчанов А.С., Шишкин М.В., Ревина А.В., Петухова К.Д., Смирнов С.Э.*

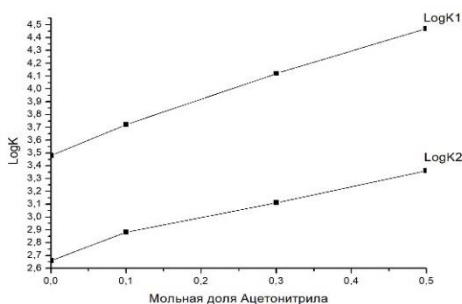
Костромской государственной университет  
156005, г. Кострома, ул. Дзержинского, д. 17/11

Растворитель оказывает большое влияние на процесс комплексообразования, поскольку он является не только средой для прохождения химической реакции, но и одним из непосредственных участников химического взаимодействия. Одно из необходимых условий образования комплексного соединения в растворе: частичное разрушение сольватных оболочек. Затраты энергии, связанные с изменением сольватации реагирующих частиц, должны учитываться при рассмотрении реакций комплексообразования.

При определении констант устойчивости комплексообразования кобальта (II) с глицилглицинат-ионом по данным потенциометрического титрования в воде и водно-этанольном растворителе по программе РНМЕТР, учитывалось образование моно- и бисглицилглицинатных комплексов кобальта (II). В расчётную схему также включались реакции кислотно-основных равновесий глицилглицина и автопротолиза растворителя.

Для водного раствора полученные константы образования моно- и бисглицилглицинатных комплексов кобальта (II),  $\log K_1$  и  $\log K_2$  соответственно на графике, хорошо согласуются с литературными значениями для аналогичных условий ( $\mu = 0.1\text{M}$ ,  $T = 298\text{K}$ ) и незначительно отличаются от отнесённых к стандартным условиям констант, рекомендованных на основе критического анализа литературных данных.

График показывает, что при мольных долях этанола от 0 до 0,5 происходит плавное повышение устойчивости обоих комплексов.



Влияние состава водно-этанольного растворителя на константы устойчивости  
глицилглицинатных комплексов кобальта (II)

**ГЛУБОКИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ КАК ОСНОВА  
НОВОЙ КИСЛОТНОЙ НЕФТЕВЫТЕСНЯЮЩЕЙ КОМПОЗИЦИИ***Шолидодов М.Р., Алтунина Л.К., Козлов В.В., Сайденцаль А.Р.*

Институт химии нефти СО РАН

634055, г. Томск, пр. Академический, д. 4

Добыча тяжёлых и высоковязких нефтей, запасы которых превышают запасы лёгких и маловязких нефтей, требует новых подходов и методов, разработанных и оптимизированных для конкретных залежей и условий [1]. В последнее время, в литературе сообщается о применении глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) в качестве «зеленой» альтернативы ПАВ в химических методах увеличения нефтеотдачи. ГЭР имеют более низкую температуру плавления по сравнению с точками плавления отдельных компонентов за счет комплексообразования и делокализации заряда, происходящих посредством водородных связей [2].

Недавно в Институте химии нефти СО РАН разработана кислотная химическая нефтевытесняющая композиция на основе тройной системы ГЭР «борная кислота – карбамид – полиол» и ПАВ [1]. Композиция обладает уникальными свойствами, которые дают следующие преимущества: высокую нефтевытесняющую способность; бифункциональность: работает как кислотная и нефтевытесняющая композиция; комплексное воздействие на пласт: взаимодействие с породой коллектора и пластовыми флюидами; регулируемую вязкость; эволюцию под действием пластовых условий: при гидролизе карбамида, входящего в состав композиции происходит смещение значения водородного показателя рН в область щелочных значений с формированием щелочной буферной системы высокой емкости, приводящей к формированию условий, оптимальных для работы ПАВ; способность к выравниванию и перераспределению фильтрационных потоков; низкую температуру замерзания (актуально для применения в северных районах); пролонгированное действие; низкая коррозионность.

1. Алтунина Л. К., Стасьева Л. А., Кувшинов В. А., Шолидодов М. Р., Козлов В. В., Кувшинов И. В. Кислотная нефтевытесняющая композиция пролонгированного действия на основе глубоких эвтектических растворителей // Химия в интересах устойчивого развития. 2023. Т. 31. № 2. С. 140–152.

2. Abbott A. P., Boothby D., Capper G., Davies D. L., Rasheed R. K. Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: versatile alternatives to ionic liquids // Journal of the American Chemical Society 2004. V. 126(29). P. 9142–9147.

*Исследование выполнено в рамках проекта «Проведение инициативных исследований молодыми учеными» Президентской программы исследовательских проектов, реализуемых ведущими учеными, в том числе молодыми учеными, финансируемого Российским научным фондом (РНФ № 23-73-01045).*

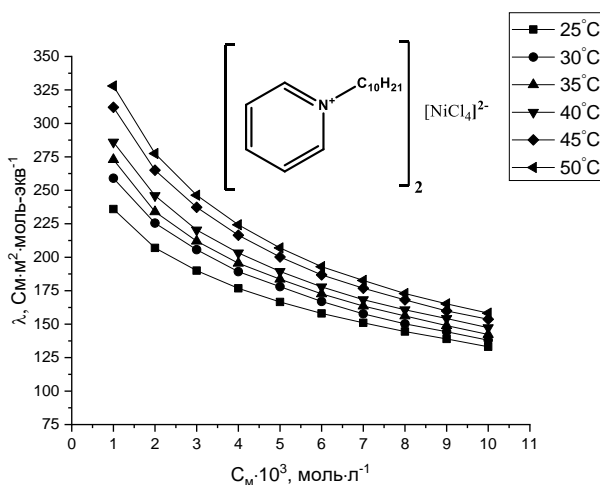
## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ N-ДЕЦИЛПИРИДИНИЕВЫХ МЕТАЛЛОСодЕРЖАЩИХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

Юлмасов Г.С.

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

Ионные жидкости (ИЖ) – органические соли, температура плавления которых ниже 100 °С. Эту группу соединений объединяют свойства, такие как низкое давление пара, высокая термическая стабильность, низкая воспламеняемость и другие. Варьирование пары катион-анион дает широкий простор для модификации, позволяя получать соединения с необходимыми свойствами. Одним из вариантов модификации является синтез ионных жидкостей с металлосодержащим анионом, что дает возможность наделить их уникальными физико-химическими свойствами.

В настоящей работе были проведены измерения удельной электропроводности (ЭП) растворов ряда ИЖ в ацетонитриле с общей формулой  $[\text{PyrC}_{10}\text{H}_{21}]_2[\text{MCl}_4]$ , где М – Ni, Mn и Co, а также исходной четвертичной соли пиридиния –  $[\text{PyrC}_{10}\text{H}_{21}]_2[\text{Cl}]$ . Установлена зависимость удельной ЭП соединений от концентрации и температуры.



Зависимость эквивалентной электропроводности тетрахлороникеллата N-децилпиридиния от концентрации и температуры

На основе измерений была рассчитана зависимость эквивалентной ЭП от концентрации и температуры. Это позволило рассчитать ряд физико-химических свойств соединений: константы ионной ассоциации ( $K_a$ ), предельные молярные ЭП ( $\lambda_0$ ), а также энергия Гиббса ассоциации ( $\Delta G$ ).

## ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА КОБАЛЬТИТА ТЕРБИЯ-БАРИЯ

Яговитин Р.Е., Иванов И.Л., Малышкин Д.А., Цветков Д.С.,  
Серета В.В., Куц Г.С., Зуев А.Ю.

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

Двойные перовскиты состава  $R\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , где R – редкоземельный металл, являются объектами многочисленных исследований. Наиболее тщательно изучены свойства кобальтитов в ряду ранних редкоземельных металлов от La до Gd. Свойства двойных перовскитов с поздними редкоземельными металлами, по большей части, изучены при температурах ниже комнатной. Настоящая работа посвящена изучению высокотемпературных фазовых переходов и дефектной структуры кобальтита тербия-бария  $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ .

Образец кобальтита тербия-бария был получен методом классического твердофазного синтеза из  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ ,  $\text{BaCO}_3$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Продукт синтеза был аттестован методом дифракции рентгеновского излучения (дифрактометр Equinox 3000). Температуры фазовых переходов  $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  в атмосферах различного состава были определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Природа высокотемпературных модификаций кобальтита тербия-бария была установлена методом высокотемпературной рентгеновской дифракции (дифрактометр XRD 7000). Изучение кислородной нестехиометрии кобальтита осуществлялось методом термогравиметрического анализа (термовесы DунTHERM LPST). Изучение характера термического расширения проводилось методом дилатометрии (дилатометр DIL 402 C).

По результатам проведенных исследований было показано, что кобальтит тербия-бария может существовать в двух орторомбических и одной тетрагональной модификации с пространственными группами  $Pnmm$  и  $P4/mmm$ . Переход между орторомбическими модификациями в атмосферах с  $\log(p\text{O}_2 / \text{атм}) \geq -2.5$  происходит в температурном интервале 60–70 °С и сопровождается существенным изменением электропроводности образца (переход типа «металл – изолятор»). Переход из орторомбической ячейки в тетрагональную на воздухе происходит при температуре  $T \sim 395$  °С и сопровождается скачкообразным изменением содержания кислорода в оксиде. Уменьшение давления кислорода в атмосфере приводит к уменьшению температуры протекания данного фазового перехода. Причиной перехода является разупорядочение кислородных вакансий вдоль оси  $b$  элементарной ячейки. В атмосфере азота ( $\log(p\text{O}_2 / \text{атм}) \sim -4.3$ )  $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  имеет тетрагональную элементарную ячейку в интервале  $T = 25\text{--}900$  °С. В указанной атмосфере переход «металл – изолятор» не сопровождается скачкообразным изменением параметров элементарной ячейки и изменением ее симметрии. Изученные фазовые переходы являются переходами 1-го рода, о чем свидетельствуют как данные по рентгеновской дифракции, так и данные по дилатометрии.

**КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ИНТЕРПРЕТАЦИИ СПЕКТРОВ  
ЭПР ПРОМЕЖУТОЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ  
В КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ Ni(COD)<sub>2</sub> – BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>**

*Ясныгин Н.А., Сараев В.В.*

Иркутский государственный университет  
664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, д. 126

Ранее [1] было показано, что в процессе циклосодимеризации этилена с 1,5-циклооктадиеном на каталитической системе Ni(COD)<sub>2</sub> – BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> происходит образование ряда парамагнитных комплексов никеля со спином  $S=1/2$ . По данным спектроскопии ЭПР одному из них был приписан катионный комплекс Ni(I) состава [Ni(COD)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, другому – металлоциклический низкоспиновый комплекс Ni(III) состава (σ-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)NiF<sub>2</sub>·BF<sub>2</sub>.

С целью оценки правильности интерпретации спектров ЭПР и проверки адекватности предполагаемых структур в данной работе проведены квантовохимические расчеты параметров ЭПР этих структур методами DFT и CASSCF в программе ORCA.

Расчитанные компоненты g-тензора для модели [Ni(COD)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> с использованием DFT находятся в приемлемом согласии с экспериментальными данными ( $g_{\parallel} = 2.38$ ,  $g_{\perp} = 2.05$ ) и более близки к эксперименту при расчете в CASSCF как для оптимизированной геометрии, так и при использовании известных рентгеноструктурных данных.

Расчеты параметров ЭПР для металлоциклического комплекса (σ-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)NiF<sub>2</sub>·BF<sub>2</sub> выявили недостатки выбранной модели, которая должна соответствовать двухосно анизотропному спектру с СТС от двух ядер со спином  $I=1/2$  ( $g_{\parallel} = 1.987$ ,  $g_{\perp} = 2.452$ ,  $A_{\parallel} = 122.2$  Гс,  $A_{\perp} = 58.8$  Гс). Хотя расчитанные компоненты g-тензора качественно воспроизводят экспериментальные данные, расчеты тензора СТВ противоречат эксперименту. Были рассмотрены альтернативные моноядерные и биядерные модели и проведены для них квантовохимические расчеты параметров ЭПР в рамках DFT, CASSCF и NEVPT2. Показано, что наилучшее соответствие между экспериментальными и расчетными данными наблюдается для тригонально-бипирамидального комплекса Ni (I) состава [Ni(π-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, в котором атомы фтора расположены на аксиальной оси, а π-связанные молекулы этилена или его производные – в экваториальной плоскости.

1. V. V. Saraev, P. B. Kraikovskii Cycloisomerization and [2 + 2]cycloaddimerization of 1,5-cyclooctadiene catalyzed with the Ni(COD)<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> system // J. of Mol. Cat. A: Chem. 2010. Vol. 315. P. 231–238.



**СЕКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**



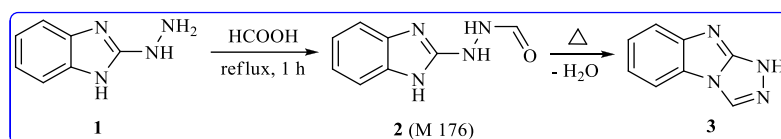


## STUDY ON THE REACTION OF 2-HYDRAZINYL-1H-BENZIMIDAZOLE WITH FORMIC ACID: A GOOD AGREEMENT BETWEEN THEORETICAL AND EXPERIMENTAL APPROACHES

*Gutina A. Yu., Kovaleva E.A., Erkin A.V.*

Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University)  
190013, Saint Petersburg, Moskovsky Ave., 26

The reaction of hydrazine **1** (Scheme) with formic acid was investigated at the RM1 semi-empirical level, followed by its experimental performance.



Scheme. Reaction sequence

Whether plausible intermediate **2** would undergo ring closure to heterocycle **3** was of primary interest. The results of the simulations suggested that the characterizations of intermediate **2** hindered its cyclization to heterocycle **3** (Figure 1).

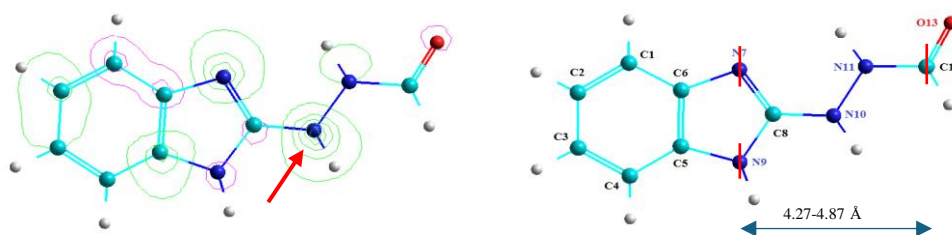


Figure 1. HOMO highest density region (left) and atomic distance range (right)

Under the experimental conditions, the reaction did give only compound **2**, whose structure was confirmed by a combination of analytical techniques (Figure 2).

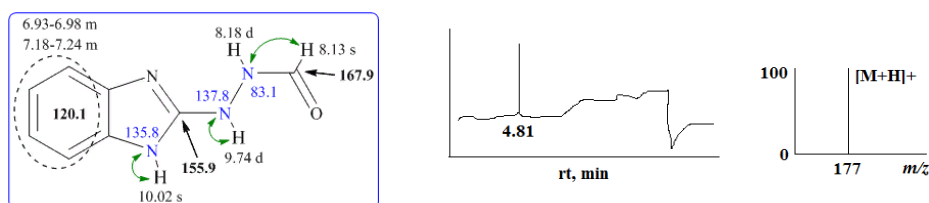


Figure 2. 1D and 2D NMR (in frame) and LC-MS characterizations

Thus, the reaction outcomes obtained at the theoretical and experimental levels were not in contradiction with one another.

## INVESTIGATION OF SORPTION THERMODYNAMICS OF METHYLENE GREEN BY SORBENT BASED ON ALT-MALEIC ANHYDRIDE-STYRENE COPOLYMER AND UREA

*Hesenova R.E., Kamranzadeh F.M., Akperov O.H.*

Baku State University

AZ 1148, Azerbaijan, Baku, Z. Halilov 23

The physical, chemical and biological methods applied for removal of dyes from aqueous solutions include coagulation, flocculation, solvent extraction, chemical precipitation, reverse osmosis, ion exchange, filtration and membrane process. Among these methods, the adsorption method is widespread in which complex process equipment is not required and is relatively easy to perform.

In this article provides data on the use of based on alt-maleic Anhydride-styrene copolymer and urea, as a sorbent for the remove of the Methylene Green dye from aqueous solution. Thermodynamic parameters, like standard Gibbs free energy ( $\Delta G^\circ$ ), standart enthalpy change ( $\Delta H^\circ$ ) and standart entropy change ( $\Delta S^\circ$ ) were determined in order to explain the effect of temperature on the adsorption of Methylene Green by based on alt-maleic Anhydride-styrene copolymer and urea.

These parameters can be calculated from the Eq's (1-3):

$$\Delta G^\circ = -2,3 RT \log K_d \quad (1);$$

$$K_d = q_e/C_e \quad (2);$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (3),$$

where  $R$ –is the gas constant ( $8.314 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $T$ –is absolute temperature,  $K_d$  – is equilibrium constant at the temperature  $T$ . The values of  $\Delta H^\circ$  and  $\Delta S^\circ$  were obtained from the slope and intercept of the plots of  $\Delta G^\circ$  versus  $T$  (Figure).

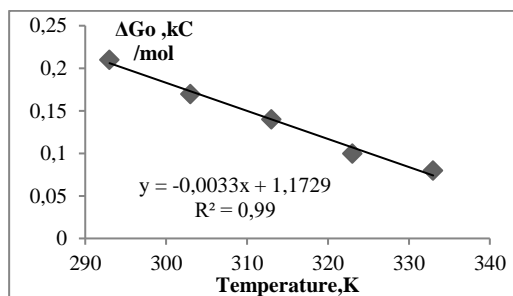


Figure. Plot of  $\Delta G^\circ$  versus  $T$  (pH = 6, 110 min,  $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $V = 0.04 \text{ L}$ , sorbent dosage  $3.0 \text{ g L}^{-1}$ )

The positive values of  $\Delta G^\circ$  confirm the nonspontaneous of adsorption process, and the positive value of  $\Delta H^\circ$  ( $11.70 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) suggested that the adsorption is endothermic in nature. The positive value of  $\Delta S^\circ$  ( $0.0033 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) shows the increasing randomness during adsorption process.

**INVESTIGATION OF SORPTION ISOTHERM OF RHODAMINE 6G BY ALT-MALEIC ANHYDRIDE-STYRENE COPOLYMER, CROSS-LINKED WITH HEXAMETHYLENEDIAMINE**

*Kamranzadeh F.M., Akperov O.H.*

Baku State University

AZ 1148, Azerbaijan, Baku, Z. Halilov 23

In this work results on the use of a cross-linked with hexamethylenediamine copolymer of alt-maleic anhydride-styrene, as a sorbent for removing of Rhodamine 6G dye from aqueous solutions have been presented. Equilibrium adsorption data were analysed using Langmuir and Dubinin-Radushkevich (D-R) models.

Figures 1 and 2 show the equations for the Langmuir and D-R isotherms, respectively. The isotherm parameters were calculated from the slope intercept of the plots and are presented in table.

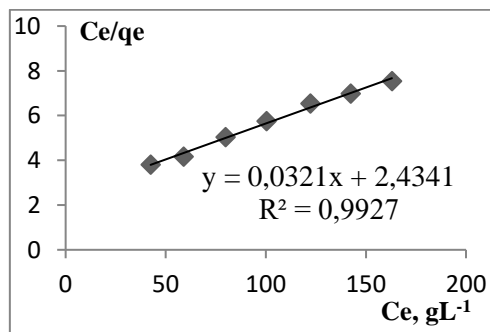


Figure 1. Langmuir plot for sorption. (pH = 6, 30 min,  $C_0 = 75 - 220 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $V = 0.04 \text{ L}$ , sorbent d.  $3.0 \text{ g L}^{-1}$ ,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ )

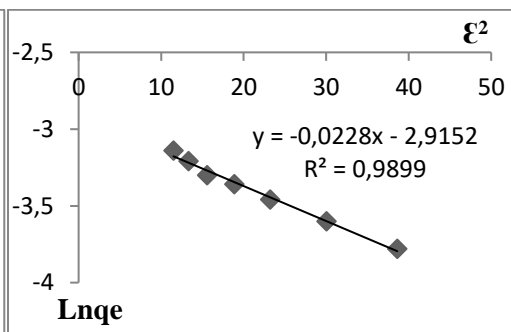


Figure 2. D-R plot for sorption. (pH = 6, 110 min.,  $C_0 = 75 - 220 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $V = 0.04 \text{ L}$ , sorbent dosage  $3.0 \text{ g L}^{-1}$ )

**Langmuir and D-R equations parameters**

Langmuir equation				D-R equation			
$q_{\text{max}}$ , $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_L$ , $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	$R_L$	$R^2$	$K_D$ , $\text{kC}\cdot\text{mol}^{-1}$	$B_{\text{DR}}$ , $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	$E$ , $\text{kC}\cdot\text{mol}^{-1}$	$R^2$
31.15	0.0132	0.503-0.256	0.9927	0.024	0.08318 (39.84 $\text{mg g}^{-1}$ )	4.556	0.9899

The obtained data demonstrates the applicability of the Langmuir model, indicating the formation of a monolayer coverage of dye molecules on the surface of the adsorbent. The calculated values of  $R_L$  for different initial concentrations of Rh6G ( $75-220 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) were between 0.503 and 0.256, indicating highly favorable adsorption of Rh6G onto HMSC. The mean sorption energy value found from the D-R equation,  $ED = 4.556 < 8.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , indicates that the sorption of Rh6G by the synthesized polymer sorbent has physical nature. The theoretical isotherm saturation capacity of the sorbent (BDR) from the D-R equation is  $0.08318 \text{ mmol g}^{-1}$  ( $39.84 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

**INVESTIGATION OF SORPTION KINETICS OF RHODAMINE 6G  
BY ALT-MALEIC ANHYDRIDE-STYRENE COPOLYMER,  
CROSS-LINKED WITH HEXAMETHYLENEDIAMINE**

*Kamranzadeh F.M., Akperov O.H.*

Baku State University

AZ 1148, Azerbaijan, Baku, Z. Halilov 23

A dye has synthetic origin and complex aromatic molecular structures that make them difficult to biodegrade when discharged in the ecosystem. alt–Maleic anhydride–styrene copolymer, crosslinked with Hexamethylenediamine has been used for removal of Rhodamine 6G dye from aqueous solution. To investigate the mechanism of sorption, adsorption data were modeled using the pseudo–first-order and pseudo–second-order equations. Plots of the equation of the pseudo–first and pseudo–second models are illustrated in Fig. 1 and Fig. 2, respectively.

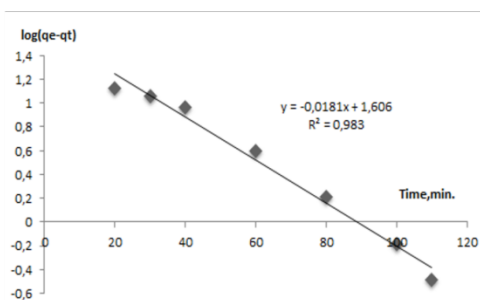


Figure 1. Plot pseudo–first order

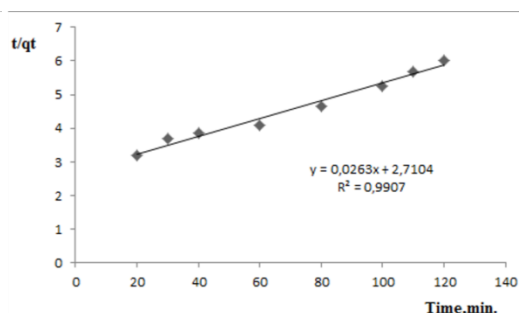


Figure 2. Plot pseudo–second order

**Regression parameters for the kinetics models**

Pseudo-first order			Pseudo –second order		
$q_e, \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$K_1 \text{min}^{-1}$	$R^2$	$q_e, \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$K_2, \text{Lg}^{-1}\text{min}^{-1}$	$R^2$
41.50	0.0417	0.9768	38.2	0.0006	0.9907

Calculated parameters are placed in Table. Obtained data shows that the sorption process of the Rh6G from aqueous solutions with HMDA is better described by the pseudo–second kinetic model with determination coefficient 0.9907. Due to the fact that the correlation coefficient for the pseudo–second reaction is higher, it can be recognized that the sorption process occurs according to a pseudo–second reacting order. It should be noted that the value calculated for sorption capacity ( $38.2 \text{ mg g}^{-1}$ ) from the pseudo–second order reaction graph is consistent with values obtained from the Langimur ( $31.15 \text{ mg g}^{-1}$ ) and D-R ( $39.84 \text{ mg g}^{-1}$ ) isotherms.

## СИНТЕЗ НОВЫХ 2-ОКСОПРОПИЛ 6-АРИЛ-2,2'-БИПИРИДИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ Pt (II)

Абрамов В.М., Черемных Л.А., Тохтуева М.Д., Мелехин В.В., Ельцов О.С.  
Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Циклометаллированные комплексы Pt являются уникальным классом функциональных материалов благодаря чему активно изучаются исследователями во всём мире. Плоская геометрия таких комплексов, определённая металлоцентром, повышает их способность к  $\pi$ - $\pi$  и металл-металл взаимодействиям. Благодаря этому явлению соединения проявляют свойства, перспективные для применения в фотофизике, медицине.

Широкие возможности модификации свойств данных комплексов открываются при вариации вспомогательных лигандов. Так, при попытке замещения хлорного лиганда в 6-арил-2,2'-бипиридиновых комплексах **1** на фенольный в ацетоне в присутствии KOH, вместо прогнозируемого фенолятного нами был выделен ацетоновый комплекс **2**. В свете многообразия СН-активных соединений, обнаруженное превращение является перспективным с точки зрения функционализации и варьирования свойств арилбипиридиновых комплексов платины.

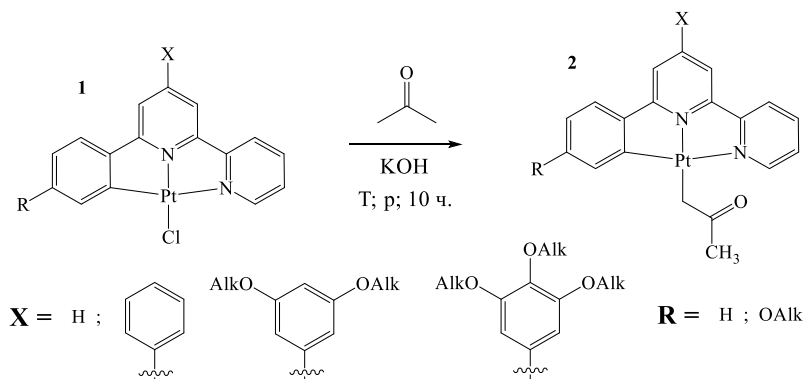


Схема синтеза 2-оксопропиловых производных Pt (II)

Лиганды были получены из соответствующих оснований Манниха или халконов с помощью реакции Крёнке. Синтез комплексов **1** проведён с помощью реакции циклоплатинирования с  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ . Путем замещения атома хлора 2-оксопропиловым лигандом была получена линейка новых целевых комплексов **2** Pt (II). Условия реакции были оптимизированы для получения веществ с различными заместителями с высокими выходами (70–80 %).

Строение целевых комплексов **2** было доказано методами  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{195}\text{Pt}$ , 2D ЯМР и ИК спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного анализа.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 23-23-00375).*

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭПОКСИДОВ  
5-АЦИЛ-4-ПИРОН-2-КАРБОКСИЛАТОВ  
С АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ**

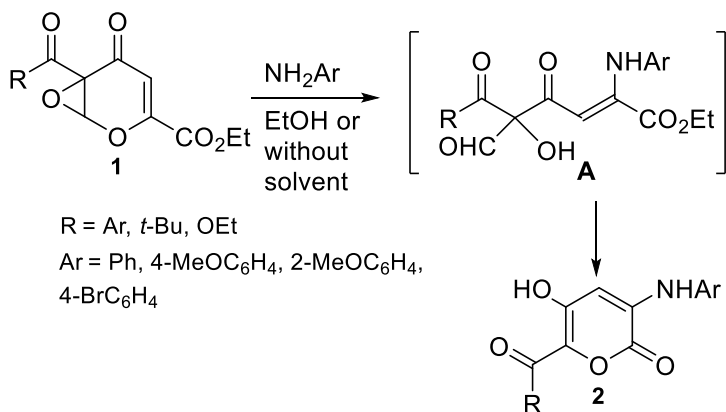
*Аликин Н.А., Обыденнов Д.Л., Степарук Е.В., Сосновских В.Я.*

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

Эпоксиды 4-пиранов представляют собой химически активные полифункциональные соединения, способные подвергаться реакциям раскрытия пиранового и оксиранового колец, что может быть использовано для получения разнообразных гетероциклических систем [1]. При этом взаимодействие данных бициклических субстратов ранее было исследовано только с водой и спиртами.

Нами изучена реакция эпоксидов 5-ацил-4-пиранов **1** с ароматическими аминами (см. схему). Взаимодействие субстратов **1** с анилином селективно протекало без растворителя с образованием 3-анилино-2-пиранов **2** с хорошими выходами. Возможный механизм реакции включает образование интермедиата **A** и последующее деформилирование. Исследуемое аминирование в случае других ароматических аминов и при проведении трансформации в этаноле оказалось осложнено протеканием побочного превращения, связанного с процессом деароилирования.

В докладе будет представлено подробное исследование процесса аминирования, влияние условий проведения синтеза на выход и структуру продуктов.



1. Steparuk E. V. et. al. Oxidative Ring-Opening Transformation of 5-Acyl-4-pyrone as an Approach for Tunable Synthesis of Hydroxylated Pyrones and Furans // Journal of Organic Chemistry. 2023. Vol. 88, № 16. P. 11590–11602.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №22-73-10236.*

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АРОИЛПИРОВОИНОГРАДНЫХ КИСЛОТ С ТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ

Андреева А.А.<sup>(1,2)</sup>, Масливец А.Н.<sup>(2)</sup>

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

<sup>(2)</sup> Пермский государственный университет  
614068, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15

Взаимодействием ароилпировиноградных кислот **1** с тиосемикарбазидом **2**, взятым в соотношении 1:1 и 1:2, получены соответствующие 1*H*-пиразол-3-карбоновые кислоты **3** и 1*H*-пиразол-5-карбоновые кислоты **4** (см. схему).

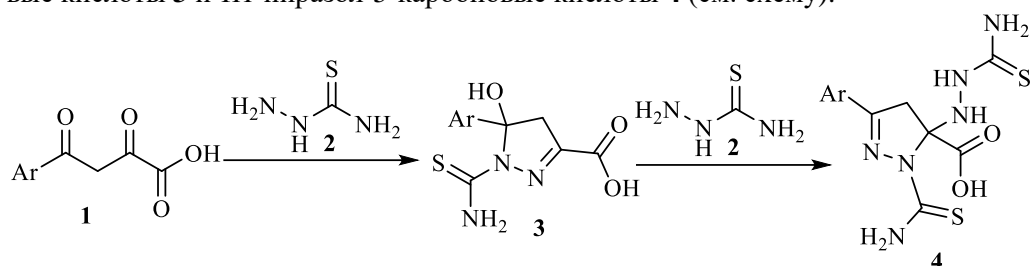


Схема. Взаимодействие ароилпировиноградных кислот с тиосемикарбазидом

Структура полученных соединений **3** (рис. 1) и соединений **4** (рис. 2) подтверждены данными РСА.

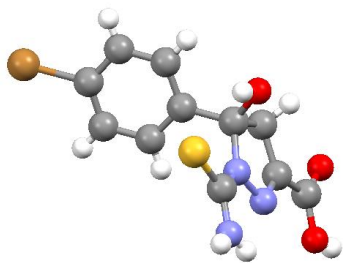


Рис. 2. Структура соединения **3**  
(Ar = 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) по данным РСА

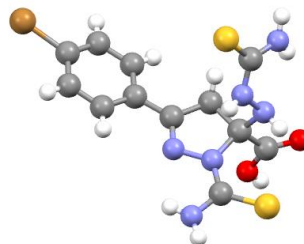


Рис. 1. Структура соединения **4**  
(Ar = 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) по данным РСА

Планируется дальнейшая функционализация полученных 1*H*-пиразолкарбоновых кислот и исследование их биологической активности.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект № FSNF-2023-0004).*

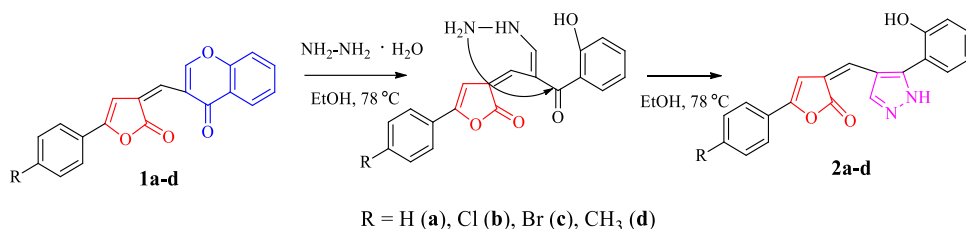
## СИНТЕЗ НОВЫХ ГИБРИДНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ 3*H*-ФУРАНОНА И 1*H*-ПИРАЗОЛА

Арязмова Е.М., Егорова А.Ю.

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

В настоящее время при разработке новых биологически активных соединений активно используется концепция гибридизации, основанная на сочетании в одной молекуле нескольких фармакофорных фрагментов. Объединение в одной молекуле двух фармакофорных фрагментов может привести к усилению биологического действия. С этой точки зрения перспективными для исследования являются гибридные системы, содержащие фуран-2(3*H*)-ононовый и хромен-4(4*H*)-ононовый фрагменты, модификация которых позволит дополнительно расширить спектр биологической активности новых гибридных структур.

Нами осуществлено взаимодействие (гет)арилметилиден-3*H*-фуран-2-ононов (**1**) с избытком гидразина моногидрата при нагревании в среде этилового спирта. Конечными продуктами превращения являются 3-((5-(2-гидроксифенил)-1*H*-пиразол-4-ил)метил)-5-арилфуран-2(3*H*)-ононы (**2**) (см. рисунок).



### Синтез 3-((5-(2-гидроксифенил)-1*H*-пиразол-4-ил)метил)-5-арилфуран-2(3*H*)-ононов **2a-d**

Учитывая структуру продуктов реакции **2a-d**, можно предположить, что происходит атака гидразина по связи C<sub>2</sub>-O хромен-4-ононового фрагмента, сопровождающаяся раскрытием цикла с образованием енаминового фрагмента, дальнейшая атака аминогруппы по C=O группе исходного хромен-4-она приводит к образованию пиразольного цикла в конечных продуктах реакции.

Состав и строение 3-((5-(2-гидроксифенил)-1*H*-пиразол-4-ил)метил)-5-арилфуран-2(3*H*)-ононов (**2**) установлены на основании комплексных данных элементного анализа, ИК-, ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, HSQC, HMBC спектроскопии.

В дальнейшем планируется исследование антибактериальной активности синтезированных гибридных соединений.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Фонда содействия инноваций (договор № 18695ГУ/2023).*



**ЭФИРЫ ПОЛИФТОРБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ  
В РЕАКЦИЯХ С ЦИКЛОАМИНАМИ**

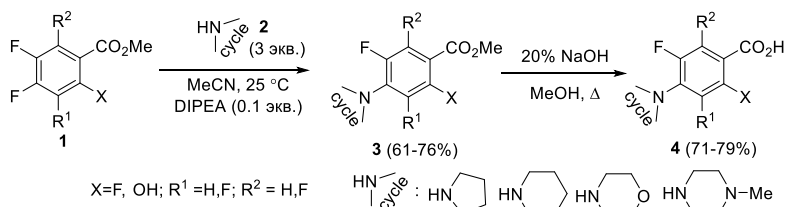
Барановский А.Д.<sup>(1,2)</sup>, Щегольков Е.В.<sup>(2)</sup>, Бургарт Я.В.<sup>(2)</sup>, Салютин В.И.<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> Институт органического синтеза УрО РАН  
620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Ранее показано, что эфиры полифторсалициловых кислот под действием циклоаминов образуют биоактивные 4-N-циклоаминозамещенные полифторсалициловые кислоты, их эфиры или амиды в зависимости от условий реакций и строения реагентов [1]. Аналогичных превращений для полифторбензойных кислот и их эфиров в литературе не обнаружено.

В докладе обсуждаются особенности превращений эфиров полифторсодержащих бензойных и салициловых кислот **1** под действием широкого ряда циклоаминов **2**. Показано, что в отличие от алкилполифторсалицилатов (**1**, X=OH) метилполифторбензоаты (**1**, X=F) подвергаются хемоселективному нуклеофильному ароматическому замещению атома фтора по *para*-положению с образованием 4-(N-циклоамино)замещенных производных **3**. Их гидролиз в водно-метанольном растворе щелочи позволяет получить соответствующие кислоты **4**. Рассмотрены основные спектральные и рентгеноструктурные характеристики полученных продуктов **3** и **4**, позволяющие установить их строение.



Приведены данные по биологическому тестированию новых соединений, среди которых можно выделить высокую антибактериальную активность метил-2-гидрокси-4-(пиперидин-1-ил)-5-фторбензоата в отношении штамма *N. gonorrhoeae*, превышающую в 2 раза действие спектиномицина, а также умеренную анальгетическую активность ряда замещенных фторбензоатов, сравнимую с действием диклофенака. При этом исследуемые соединения показали меньшую острую токсичность, чем препарат сравнения.

1. I.V. Shchur, E.V. Shchegolkov, Y.V. Burgart, et al, *ChemistrySelect*. 2019, **4**, 1483.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-23-00062).*

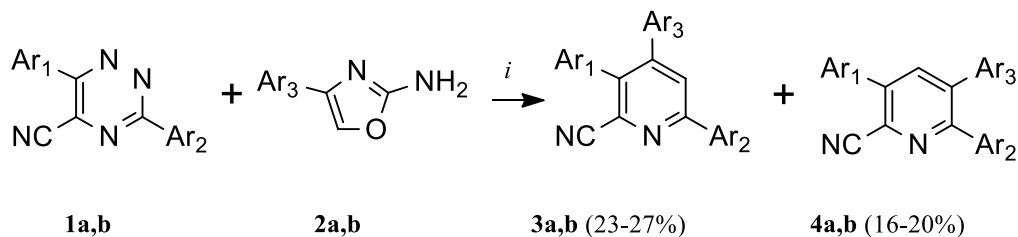
## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3,6-ДИАРИЛ-1,2,4-ТРИАЗИН-5-КАРБОНИТРИЛОВ С 2-АМИНО-4-АРИЛОКСАЗОЛАМИ

Баротова М.К.<sup>(1)</sup>, Раммохан А.<sup>(1)</sup>, Штайц Я.К.<sup>(1)</sup>, Ладин Е.Д.<sup>(1,2)</sup>,  
Криночкин А.П.<sup>(1,2)</sup>, Слепухин П.А.<sup>(1,2)</sup>, Поспелова Т.А.<sup>(1)</sup>,  
Копчук Д.С.<sup>(1,2)</sup>, Зырянов Г.В.<sup>(1,2)</sup>

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет,  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> Институт органического синтеза УрО РАН,  
620219, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Реакция *аза*-Дильса-Альдера в ряду 1,2,4-триазинов является одним из перспективных методов получения замещенных (би)пиридинов. Одними из возможных диенофилов для проведения данной реакции являются 2-амино-4-арилоксазолы. Целью настоящей работы является изучение взаимодействия 3,6-диарил-5-циано-1,2,4-триазинов **1a,b** с 2-амино-4-арилоксазолами **2a,b** в условиях нагревания без растворителя.



*i*: 150 °С, без растворителя, аргон;

Ar<sub>1</sub> = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**a**), Ph (**b**); Ar<sub>2</sub> = 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**a**), 4-Tol (**b**); Ar<sub>3</sub> = Ph (**a**), 3-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**b**).

По результатам исследования установлено, что продуктами рассматриваемой реакции являются два изомерных соединения: 4- и 3-замещенные пиридины **3a,b** и **4a,b** с выходами до 27 и 20% соответственно. Структура полученных соединений подтверждена в том числе данными рентгеноструктурного анализа. Обнаружено, что замена 2-пиридильного заместителя в положении С3 триазин-5-карбонитрила на ароматический существенно изменяет результаты реакции с 2-амино-4-арилоксазолами: 2-аминооксазолы взаимодействуют с 3,6-диарил-1,2,4-триазин-5-карбонитрилами как синтетические аналоги арилацетиленов.

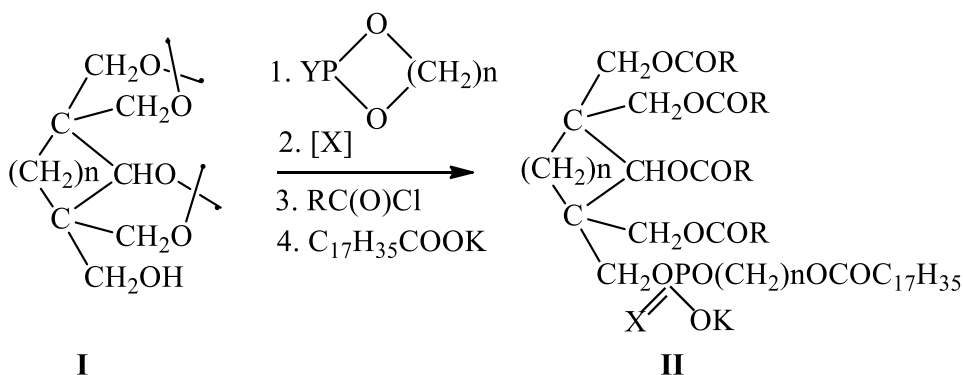
Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-10144-П)

## ЦИКЛИЧЕСКИЕ ПОЛИОЛЫ В СИНТЕЗЕ АНАЛОГОВ БИСФОСФАТИДНЫХ КИСЛОТ

*Бирюкова Е.Г., Савин Г.А.*

Волгоградский государственный социально-педагогический университет  
400005, г. Волгоград, пр. имени В. И. Ленина, д. 27

Аналоги природных липидов – важные объекты в современной биоорганической и биофизической химии. Целью настоящей работы явилось получение ранее неизвестных аналогов бисфосфатидных кислот на основе циклических полиметилольных соединений. В качестве исходных веществ применяли диацетали тетраметиллолциклоалканолов (**I**). Синтезы проводили согласно следующей схеме:



$n = 2, 3$ ;  $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ;  $\text{Y} = \text{Cl}, \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ;  $\text{R} = \text{C}_{13}\text{H}_{27}, \text{C}_{15}\text{H}_{31}$ .

В синтезах использовали фосфорилирующие реагенты трехвалентного фосфора, в частности амиды и хлорангидриды этилен- и пропиленфосфористой кислоты. Применение указанных фосфитов позволило получить как фосфаты, так и тио- и селеноаналоги фосфолипидов. Новые аналоги бисфосфатидных кислот (**II**) имеют ряд особенностей в структурной организации их молекул и могут быть использованы в энзимологических, мембранологических и других биофизических исследованиях.

## СИНТЕЗ НОВЫХ АЗАГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ 1-(2-ЭТОКСИЭТИЛ)-4-ЭТИНИЛ-4-(ФЕНОКСИАЛКОКСИЛ)-ПИПЕРИДИНА

Бисенбай Д.<sup>(1,2)</sup>, Тен А.Ю.<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Институт химических наук

050010, Казахстан, г. Алматы, ул. Ш. Уалиханова, д. 106

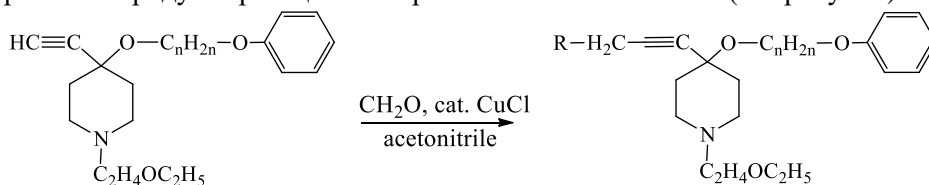
<sup>(2)</sup> Казахский национальный педагогический университет

050010, Казахстан, г. Алматы, ул. Толе би, д. 30

Одной из важных задач синтетической органической химии является поиск новых биологически активных соединений, среди которых особое место занимают производные пиперидина.

В связи с этим, в качестве исходных объектов были наработаны производные 1-(2-этоксипиперидин-4-ил)-4-этинил-4-(феноксипиперидин-1-ил)пиперидина, которые, как было ранее установлено, обладают высоким обезболивающим эффектом, анальгетическим, антибактериальным и спазмолитическим действием. Введение дополнительного азагетероциклического фрагмента возможно позволит усилить имеющуюся биологическую активность или проявить новую.

Синтез новых соединений осуществляется аминотетраметилированием простых эфиров 1-(2-этоксипиперидин-4-ил)-4-этинилпиперидина смесью параформа и циклического амина (пиримидилпиперазин, дифенилметилпиперазин) в среде ацетонитрила. Катализатор — свежеприготовленная однохлористая медь. По окончании реакции от избытка аминного компонента избавляются, используя разницу в растворимости продукта реакции и вторичного амина в гексане (см. рисунок).



n = 2-4

R - pyrimidinylpiperazine, diphenylmethylpiperazine

Схема синтеза производных

1-(2-этоксипиперидин-4-ил)-4-этинил-4-(феноксипиперидин-1-ил)пиперидина

Согласно прогнозам биологической активности по программе PASS online, соединения с большей вероятностью могут обладать антиангинальной, противозудной, антиневропатической, противоопухолевой активностью и применяться в качестве ингибитора и регулятора кальция, а также для лечения острых неврологических, фобических расстройств и крапивницы. Результаты PASS подтверждают актуальность проводимого исследования.

Работа выполнена в рамках ПЦФ МНВО РК BR18574042.

## СИНТЕЗ НОВЫХ 1,2,3-ТРИАЗОЛОТИАЗОЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ХЛОРМЕТИЛЬНУЮ, ИОДМЕТИЛЬНУЮ И ГИДРОКСИМЕТИЛЬНУЮ ГРУППУ

Бурмистров К.О., Фомин Т.О., Красильников В.А., Бельская Н.П.

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

Флуорофоры на основе 1,2,3-триазолов представляют большой интерес в современной органической химии благодаря их применению в биологии и в химии материалов. Целью наших исследований стали ансамбли 2-арил-1,2,3-триазолов и тиазолов, содержащих функциональные фрагменты. Удобной схемой синтеза таких соединений является реакция Ганча (см. рисунок), которая позволяет конденсацией галогенокарбонильных соединений с тиоамидами или тиомочевинами сформировать триазольный цикл, содержащий различные заместители. В случае использования 2*H*-1,2,3-триазол-4-карботиоамида **1** и хлорацетона с высоким выходом был получен новый флуорофор **2**, содержащий хлорметильную группу. Последующий гидролиз в смеси диоксан-вода или нуклеофильное замещение хлора на иод в ацетоне при кипячении позволили синтезировать 4-иодметил- и 4-гидроксиметил-2*H*-1,2,3-триазолотиазолы **3** и **4**. Строение полученных соединений было подтверждено комплексом спектральных данных: ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, ИК-, и масс-спектрами.

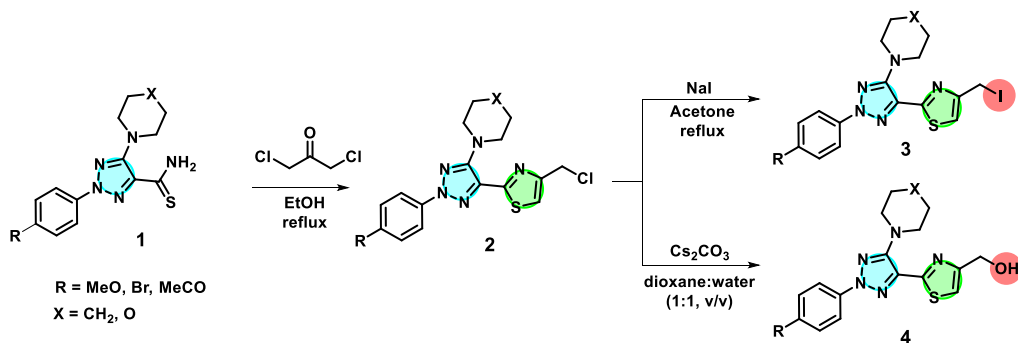


Схема синтеза новых производных 2*H*-1,2,3-триазолотиазолов

Фотофизические свойства полученных флуорофоров были изучены в различных органических растворителях, в бинарных системах ДМСО-вода и ДМСО-фосфатный буфер (pH = 7.5)

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".

## НАСТРОЙКА КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ ТИПА ХОВЕЙДЫ-ГРАББСА ЗА СЧЁТ ВВЕДЕНИЯ ПОЛИДЕНТАТНЫХ ХЕЛАТИРУЮЩИХ БЕНЗИЛИДЕНОВЫХ ЛИГАНДОВ

*Васильев К.А., Антонова А.С., Волчков Н.С., Логвиненко Н.А., Зубков Ф.И.*

Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы  
117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6

В данной исследовательской работе предлагается комплексный подход к синтезу новых катализаторов типа Ховейды-Граббса с шестичленным хелатным циклом, в котором рутений координирован с тридентатными лигандами, для изучения влияния их строения на каталитические свойства. В качестве новых полидентатных хелатирующих лигандов использовались, синтезированные ранее, производные 2-((2-винилбензил)амино)ацетамида. Для «сборки» металлокомплексов такие производные вводили в реакции с инденилиденовым комплексом в инертной атмосфере аргона при нагревании в абсолютном толуоле (см. схему 1).

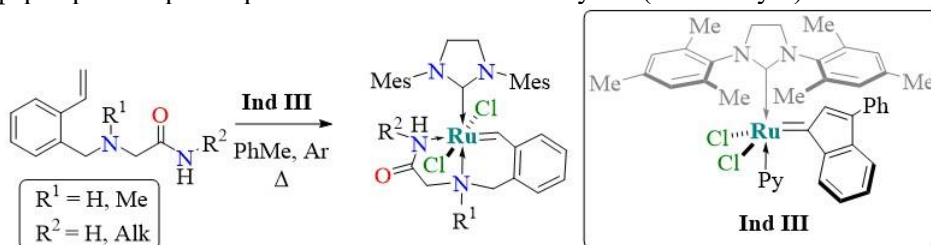


Схема 1. Синтез дикоординированных хелатных комплексов рутения.

На заключительном этапе исследования была проверена каталитическая активность комплексов в модельных реакциях метатезиса, в частности, в реакции метатезисной полимеризации с раскрытием цикла (ROMP) (см. схему 2). Интересно отметить, что при получении полиоктадиена максимальная конверсия достигается при 80 °С без использования растворителя.

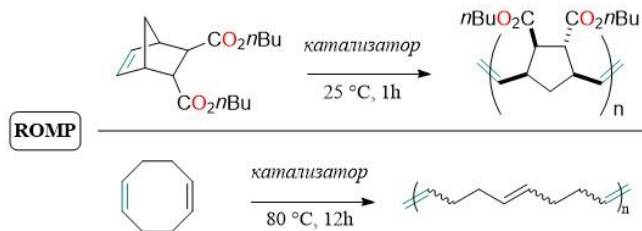


Схема 2. Метатезис с раскрытием цикла и полимеризацией.

С практической точки зрения полученные комплексы проявляют свойства, востребованные в промышленных процессах полимеризации алкенов: устойчивость к кислороду воздуха, следовым количествам влаги и толерантность к разнообразным функциональным группам в субстратах.

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РАЗЛИЧНЫХ 1,2-ДИОНОВ  
С 3-АМИНОПИРИДИНОМ***Ватолина С.Е., Криночкин А.П., Копчук Д.С., Зырянов Г.В.*Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Соединения, содержащие фрагмент  $N=C-C=N$ , представляют значительный интерес благодаря своей способности выступать в качестве комплексообразователей с металлами. Ряд недавних публикаций [1-3] был посвящён подробному изучению таких соединений этого класса, как замещённые фенантрен-9,10-диимины, проявившие перспективные свойства в качестве лигандов, агентов фоторасщепления ДНК и катализаторов полимеризации олефинов. Стандартным способом построения иминогруппы при этом является взаимодействием аминов с фенантрен-9,10-дионом. Настоящая работа посвящена изучению возможностей введения в состав молекул 1,2-дионов 3-аминопиридина – ближайшего гетероароматического аналога анилина. Кипячение в толуоле в присутствии  $TiCl_4$  привело лишь к образованию продукта монозамещения (см. рисунок, а), увеличение времени проведения реакции (до 30 ч) не привело к образованию продукта бисзамещения. В случае использования в качестве субстрата 1,2-нафтохинона произошла декомпозиция. При этом проведение реакции в более мягких условиях (кипячение в MeOH в присутствии ТФУК) неожиданно привело к нуклеофильной атаке аминогруппы по С4 положению ароматического ядра с образованием имина **3b** (см. рисунок, а). Его структура была подтверждена данными РСА (см. рисунок, б).

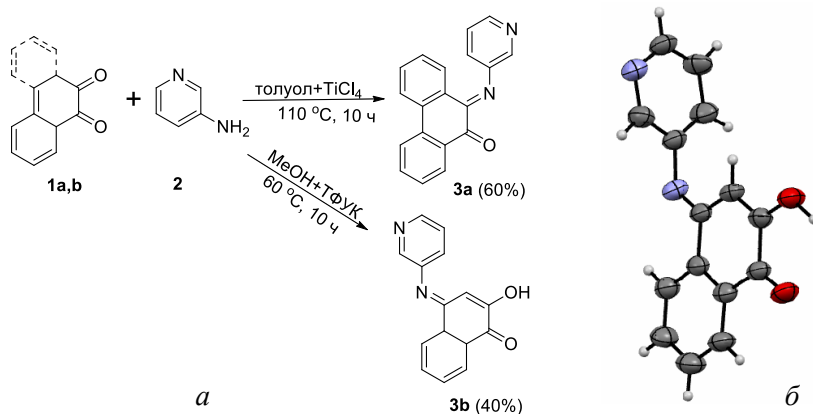


Схема реакций 1,2-диона с 3-аминопиридином (а) и структура имина **3b** (б)

1. Cherkasov V. K. et al. // Tetrahedron. 2012. Vol. 68. P. 1422-1426.
2. Pyle A. M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1989. Vol. 111. art. № 4520e4522.
3. Li L. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2009. Vol. 303. art. № 110e116.

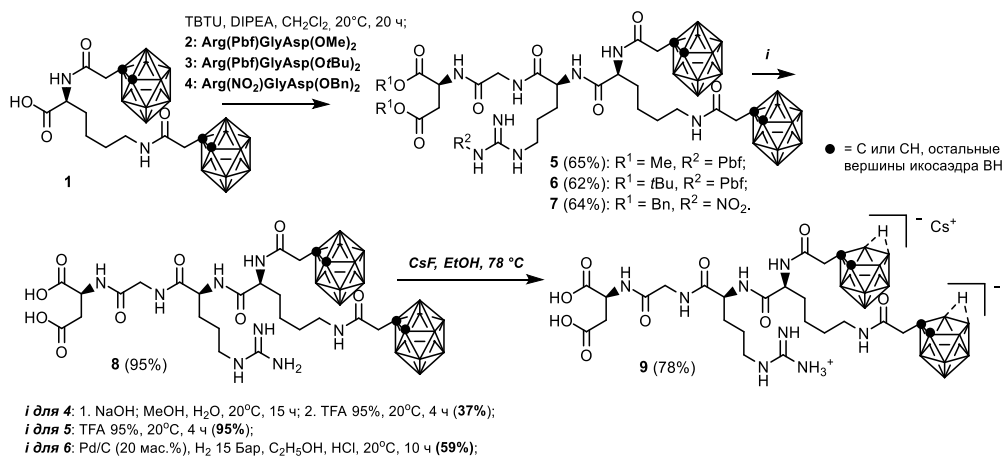
Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-15-2022-1118 от 29.06.2022).

## СИНТЕЗ КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИХ KRGD ПЕПТИДОВ

Вахрушев А.В., Груздев Д.А., Дёмин А.М., Краснов В.П.

Институт органического синтеза УрО РАН  
620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Соединения, содержащие в своем составе RGD-мотив (последовательность аминокислот ArgGlyAsp), способны специфически связываться с интегринами  $\alpha_v\beta_3$  и  $\alpha_v\beta_5$ , в большом количестве присутствующими на поверхности опухолевых клеток. Данное свойство пептидов группы RGD позволяет использовать их в качестве молекулярных векторов для избирательной доставки ксенобиотиков в опухолевые клетки. С целью получения новых эффективных агентов бор-нейтронозахватной терапии (БНЗТ), содержащих большое количество атомов бора, нами разработан метод получения конъюгатов KRGD пептида с 1,2-дикарба-клозо-додекабораном и 7,8-дикарба-нидо-ундекабораном (карборанами) [1]. Конденсация ди-(клозо-карборан-1-ил)ацетил-(S)-лизина (1) с защищенными пептидами 2–4 приводит к тетрапептидам 5–7 с выходами 62–65%. Удаление защитных групп позволило получить бис(клозо-карборанил)-тетрапептид 8. Для увеличения водорастворимости соединения 8 проведена реакция деборирования ядер клозо-карборанов до нидо-карборанов с образованием бис(нидо-карборанил)-тетрапептида 9 (см. схему).



### Схема синтеза бис(нидо-карборанил)-тетрапептида 9

Соединение 9 отличается высоким содержанием бора (20% по массе), высокой растворимостью в воде (5 мг/мл при 20 °C) и может оказаться эффективным таргетным агентом БНЗТ опухолей.

1. Gruzdev D. A., Vakhrushev A. V., Demin A. M., Baryshnikova M. A., Levit G.L., Krasnov V.P., Charushin V.N. Synthesis of *closo*- and *nido*-carborane derivatives of the KRGD peptide // Journal of Organometallic Chemistry. 2024. Vol. 1008. 123052. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2024.123052>

Работа выполнена в рамках проекта РНФ № 21-73-10073.



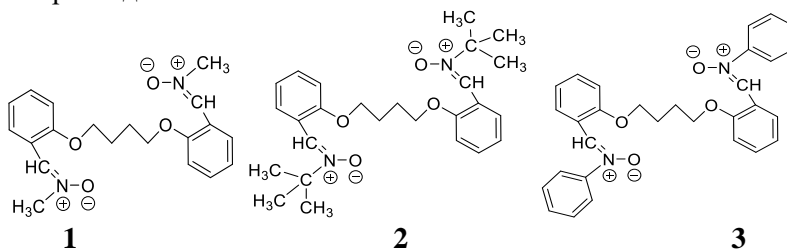
## СИНТЕЗ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НИТРОНОВ НА ОСНОВЕ 2,2'-(ТЕТРАМЕТИЛЕНДИОКСИ)ДИБЕНЗАЛЬДЕГИДА

Вологдянкина А.Ю., Колякина Е.В.

Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,  
603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23

Нитроны широко используются как спиновые ловушки при исследовании активных радикальных частиц, применяются в органическом синтезе в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения, как регуляторы молекулярно-массовых характеристик в процессах контролируемой радикальной полимеризации, а также в производстве фармацевтических препаратов для лечения нервных дисфункций и онкологических заболеваний.

Нами разработаны два метода синтеза бифункциональных нитронов (см. рисунок) на основе 2,2'-(тетраметилендиокси)дибензальдегида и различных гидроксиламинов и нитросоединений.



Структуры бифункциональных нитронов

Первый метод заключался в конденсации диальдегида с различными гидроксиламинами, второй *one-pot* синтез состоял в *in situ* восстановлении нитросоединений до гидроксиламинов с их последующей конденсацией с альдегидом. При этом каждый из этих методов проводился двумя способами: в растворителе при комнатной температуре и в отсутствие растворителя механическим перетиранием исходных соединений, в случае которого наблюдались наиболее высокие выходы динитронов (около 80–90 %). Основные характеристики нитронов приведены в таблице.

### Характеристики нитронов

Нитрон	$T_{пл}, ^\circ C$	Растворимость
<b>1</b>	183-185	Ацетонитрил, ацетон, ДМФА, $CH_2Cl_2$
<b>2</b>	115-117	Ацетонитрил, ТГФ, ДМСО, $CH_2Cl_2$
<b>3</b>	193-195	$CH_2Cl_2$

Строение продуктов доказано методами ИК- и  $^1H$  ЯМР- спектроскопии.

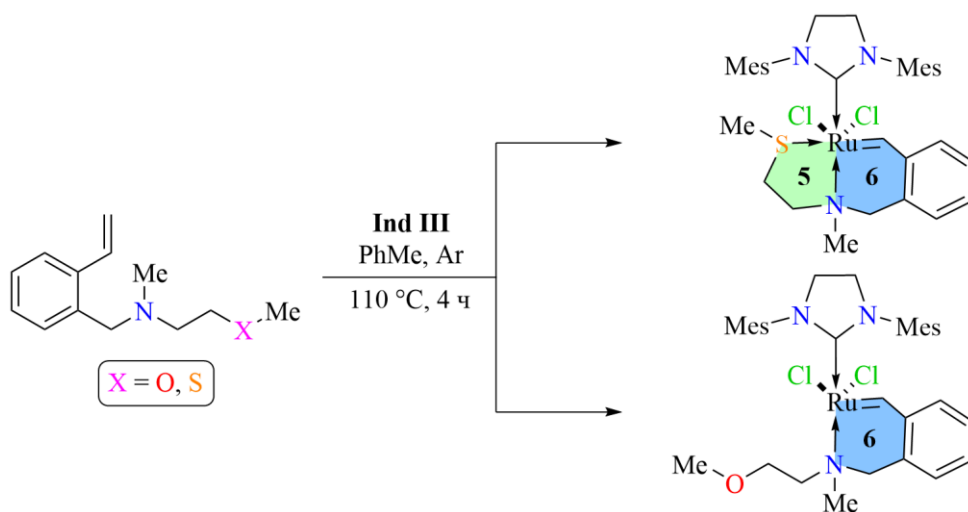
## НОВЫЕ РУТЕНИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ТИПА ХОВЕЙДЫ-ГРАББСА С ТРИДЕНТАТНЫМИ БЕНЗИЛИДЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

Волчков Н.С., Логвиненко Н.А., Антонова А.С., Васильев К.А., Зубков Ф.И.

Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы  
620002, г. Москва, ул. Мира, д. 19

Шестичленные хелатные комплексы рутения, демонстрирующие высокую каталитическую активность в реакции метатезиса, уже были описаны нашей научной группой. Однако полученные металлокомплексы обладали пусть и устойчивой, но не завершенной 16-тиэлектронной оболочкой. В литературе встречаются катализаторы типа Ховейды-Граббса, содержащие в арилиденном лиганде дополнительный гетероатом, способный к образованию координационной связи и, как следствие, второго хелатного цикла. Необычное строение дикоординированных катализаторов не только привлекает исследователей даже сегодня, но и позволяет значительно расширить возможности модификации катализатора.

Представленное исследование направлено на разработку методов получения новых катализаторов типа Ховейды-Граббса 2-го поколения, содержащих триденатные бензилиденные лиганды, а также выявлении зависимости, описывающей изменение каталитической активности при варьировании таких координирующих атомов р-элементов, как O, S, N (см. схему).



Получение целевых катализаторов типа Ховейды-Граббса второго поколения

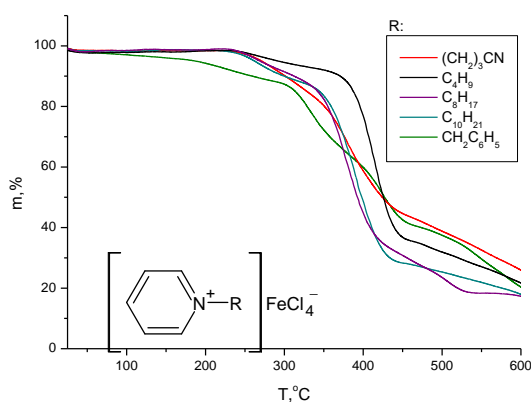
## ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ – ТЕТРАХЛОРФЕРАТОВ N-АЛКИЛПИРИДИНИЯ

Воробьёва А. О.

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

Важную роль в применении металлатных ионных жидкостей (ИЖ) играет их высокая термическая стабильность, позволяющая использовать ИЖ в различных химических процессах, проводимых при высоких температурах, достигающих значений в 200–300 °С и выше. Отдельные представители класса ИЖ, устойчивы вплоть до 450 °С.

Целью работы является исследование термической стабильности металлатных ИЖ с тетрахлорфerrat-анионом и катионом N-алкилпиридиния с различными алкильными заместителями. Проведен термогравиметрический анализ в диапазоне температур 25–600 °С, в ходе которого были установлены температуры начала разложения и потери массы исследуемых ИЖ.



Кривые потери массы  
тетрахлорфerratов N-алкилпиридиния

### Температуры начала разложения тетрахлорфerratов N-алкилпиридиния

R	T <sub>разл.</sub> °C	Остаток, %
(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CN	253	25
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	248	21
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	243	17
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	240	18
CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	206	20

В общем случае все исследованные тетрахлорфerratы N-алкилпиридиния стабильны до 200 °С и постепенно разлагаются в интервале 200–600 °С. Ионная жидкость с бензил-радикалом стабильна до 206 °С. Напротив, ИЖ с бутиронитрил-, бутил-, октил- и децил-радикалами, обладают большей термической стабильностью и стабильны до 253 °С, 248 °С, 243 °С и 240 °С соответственно. При увеличении длины алкильного заместителя в составе катиона наблюдается снижение термической стабильности. Так тетрахлорфerrat N-децил-пиридиния менее стабилен, чем N-октилпиридиния и N-бутилпиридиния. По-видимому, большая длина алкильной цепи приводит к усилению Ван-дер-Ваальсовых сил и, как следствие, к снижению внутримолекулярного электростатического взаимодействия, что приводит к снижению термостабильности.

## СИНТЕЗ КОНЬЮГАТОВ ИПИДАКРИНА С ПИРАЗОЛАМИ

Вяткина К.А.<sup>(1,2)</sup>, Худина О.Г.<sup>(2)</sup>, Грищенко М.В.<sup>(2)</sup>, Махаева Г.Ф.<sup>(3)</sup>,

Бургарт Я.В.<sup>(2)</sup>, Бажин Д.Н.<sup>(1,2)</sup>, Салютин В.И.<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет

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

<sup>(2)</sup> Институт органического синтеза УрО РАН

620990, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

<sup>(3)</sup> Институт физиологически активных веществ РАН

142432, г. Черноголовка, Северный проезд, д. 1.

Разработано два подхода к синтезу конъюгатов ипидакрина с пиразолами как потенциальных мультифункциональных агентов терапии болезни Альцгеймера. Первый подход заключается в алкилировании 2-хлорацет- и 3-хлорпропан-амидами ипидакрина **1a,b** пиразола **2a**, содержащего гидразонную группу. При этом реакция идет селективно по NH-группе пиразольного цикла с образованием конъюгатов **3a,b** (47-56 %). Попытки получить аналогичные конъюгаты из пиразола **2b**, содержащего тиосемикарбазонный остаток, привели к выделению соединения **4**, при формировании которого алкилирование 2-хлорацетамидом ипидакрина **1a** прошло по атому серы с последующим разрывом амидной связи, отщеплением ипидакрина и циклизацией в тиазолидиноновый цикл. Второй подход, основанный на алкилировании 2-хлорацетамидами пиразолов **5a,b** 1,8-диаминооктан-замещенного ипидакрина **1c**, позволил синтезировать конъюгаты **6a,b**, имеющие длинноцепочечный метиленовый спейсер (50-57 %) (см. схему). Отметим, что удлинение спейсера в конъюгатах должно приводить к повышению их антихолинэстеразной активности и способности ингибировать самоагрегацию  $\beta$ -амилоида. Биологическая активность новых конъюгатов изучается.

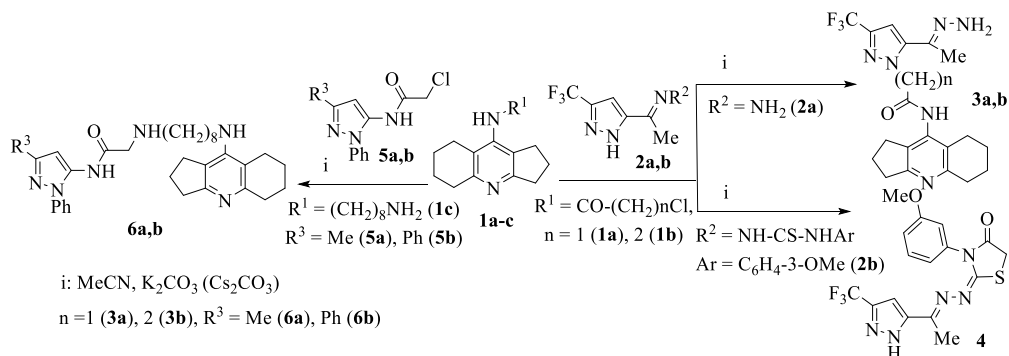


Схема синтеза конъюгатов ипидакрина с пиразолами

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания (тема № гос. рег. 124020500044-4).

**ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЯ ПРОПИЛЕНКАРБОНАТА МЕТАНОЛОМ  
В ПРОТОЧНОМ РЕЖИМЕ***Габов И.С.<sup>(1,2)</sup>, Пестов А.В.<sup>(1,2)</sup>*<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19<sup>(2)</sup> Институт органического синтеза УрО РАН  
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Пропиленкарбонат является важным продуктом химической промышленности. Как и другие циклические карбонаты, он используется как алкилирующий и ацилирующий реагент, мономер для производства биоразлагаемых полимеров и растворитель электролита в электротехнических устройствах.

Целью данной работы является изучение взаимодействия пропиленкарбоната с метанолом.

Взаимодействие пропиленкарбоната с метанолом (см. схему) проводили двумя методами. Первый метод заключался в проведении реакции переэтерификации в периодическом режиме путём кипячения реакционной массы с обратным холодильником с использованием алкоксидов титана и натрия как гомогенных катализаторов. Второй метод заключался в использовании проточного реактора, снабжённого колонкой, набитой ионообменной смолой АВ-17-8, предварительно выдержанной в 20 %-м растворе гидроксида натрия.

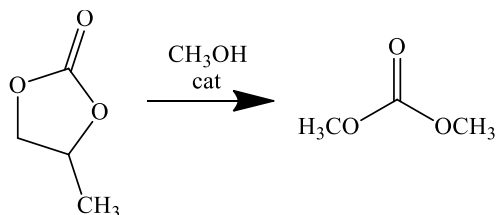


Схема конверсии пропиленкарбоната в диметилкарбонат

Как следует из полученных данных, при проведении взаимодействия метанола с пропиленкарбонатом в периодическом режиме с использованием гомогенного катализатора не удастся добиться высокой конверсии пропиленкарбоната в диметилкарбонат, в то время как проточный метод проведения данного взаимодействия позволяет достичь 66 %-й конверсии пропиленкарбоната в диметилкарбонат. Состав и строение полученного карбоната подтверждены данными газо-жидкостной хроматографии, ИК-Фурье и ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии.

## СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ДИПИРРОЛОБЕНЗОДИАЗЕПИНОВ

Гапоненко Я.И., Зиновьева А.Д., Борисова Т.Н.

Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы  
117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6

Синтез и реакционная способность дипирроло[1,2-*a*:2',1'-*c*][1,4]бензодиазепинов в научной литературе практически не описаны. Поиск подходов к получению нового класса гетероциклических соединений, безусловно, представляет интерес. Нами были разработаны два способа синтеза дипирроло[1,2-*a*:2',1'-*c*][1,4]бензодиазепинов **2**, **3** (см. схему).

Один из них – двухкомпонентная домино реакция 1-ароилпирроло[1,2-*a*][1,4]бензодиазепинов **1a-c** [1] и интернальных алкинов (диметил-, диэтилацетилендикарбоксилатов) в ацетонитриле при 150 °С и микроволновом облучении. Этот подход приводит к образованию дипирроло[1,2-*a*:2',1'-*c*][1,4]бензодиазепинов **2a-c**, являющихся результатом перегруппировки и переноса арильной группы в положение 13а. Другой изученный способ синтеза – многокомпонентная домино реакция 1-(2-аминометилфенил)пиррола, соответствующих арилглиоксаль моногидратов и интернальных алкинов в хлороформе в присутствии трифторуксусной кислоты. Установлено, что в ходе трансформации образуются дипирроло[1,2-*a*:2',1'-*c*][1,4]бензодиазепины **3a-c**.

Строение полученных соединений **2**, **3** подтверждено комплексом спектральных данных, в том числе на схеме приведены данные РСА для соединения **2a**.

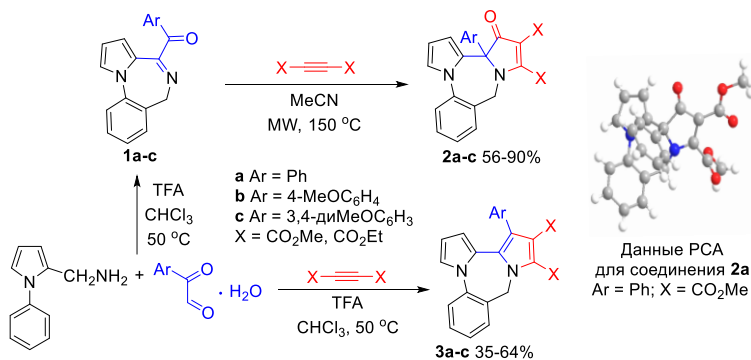


Схема синтеза дипирролобензодиазепинов **2**, **3**

Таким образом, установлено, что дипирролобензодиазепины различного строения могут быть получены не только из непосредственных предшественников (1-ароилпирроло[1,2-*a*][1,4]бензодиазепинов), но и в результате многокомпонентной реакции из более простых соединений.

1. Zinoveva A. D., Borisova T. N., Podchufarova V. A., Novikov A. P., Romanycheva A. A., Shetnev A. A., Titov A. A., Varlamov A. V., Voskressensky L. G. Synthesis Of Dipyrrolobenzo[1,2-*a*:2',1'-*c*][1,4]diazepine Scaffold Via Three-Component Reaction // Asian Journal of Organic Chemistry. 2024. С. e202400010.

**ПРЯМОЙ СИНТЕЗ N-ЗАМЕЩЕННЫХ 4-ПИРИДОН-3-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ИЗ ЕНАМИНИРОВАННЫХ ДИКЕТОНАТОВ**

Головков К.А., Викторова В.В., Обыденнов Д.Л., Сосновских В.Я.

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

В настоящее время *N*-замещенные-4-пиридоны привлекают большой интерес как важный класс гетероциклических соединений в медицинской химии. Особое значение получило направление, связанное с поиском веществ с противовирусной активностью.

Основной метод синтеза 4-пиридонов включает в себя трансформацию 4-пиронов с аминами. При этом активно ведется поиск новых превращений на основе ациклических субстратов как более удобных и эффективных подходов.

В данной работе исследованы трансформации хелатных комплексов **1**, которые в свою очередь были получены конденсацией Кляйзена под действием аминов. Нагревание данных соединений с бензиламином в ацетонитриле с добавлением уксусной кислоты приводит к *N*-бензил-4-пиридон-3-карбоновым кислотам **2** с хорошими выходами (см. схему). Селективное образование пиридинового кольца сопровождается удалением *tert*-бутильной группы, что обеспечивает прямой доступ к целевым соединениям.

Влияние природы заместителя в субстрате **1**, а также амина на протекание реакции будет детально рассмотрено в докладе.

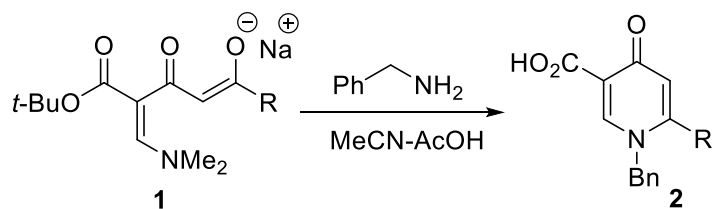


Схема синтеза *N*-бензил-4-пиридон-3-карбоновой кислоты

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №22-73-10236.

**СИНТЕЗ ШЕСТИ И СЕМИЧЛЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ  
НА ОСНОВЕ 5-АРИЛПЕНТ-4-ЕН-1,3-ДИОНОВ***Гомзикова Е.М., Зимницкий Н.С., Коротаев В.Ю., Сосновских В.Я.*

Уральский федеральный университет

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

5-Арилпент-4-ен-1,3-дионы являются перспективным классом соединений, способным, благодаря наличию стирильного и 1,3-дикетонного фрагментов, участвовать в широком ряде химических превращений [1]. Однако способы создания шести- и семичленных гетероциклов на их основе ранее целенаправленно не изучались.

Было установлено, что 1,5-диарилпент-4-ен-1,3-дионы **1** способны взаимодействовать с *o*-фенилендиамином и аминотриазолом при кипячении в течение 1–4 суток в ацетонитриле в присутствии триметилбората, образуя тетрагидро-2*H*-бензодиазепины **2** и дигидротриазолопиримидины **3** (см. схему).

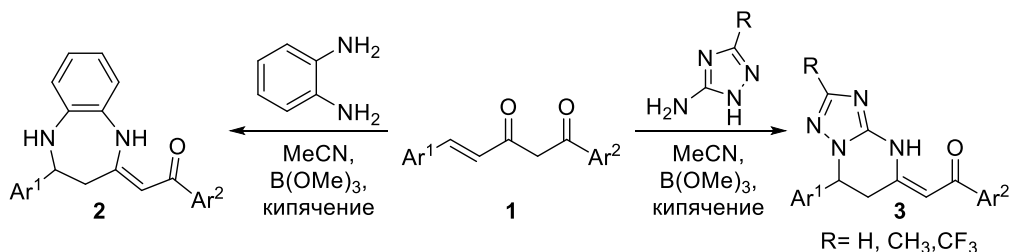


Схема получения бензодиазепинов **2** и дигидротриазолопиримидинов **3**

Строение полученных продуктов подтверждено методами ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрией высокого разрешения и РСА.

1. N. S. Zimnitskiy, V. Y. Korotaev, A. Y. Barkov, et al., *New Journal of Chemistry*, 2023, **47**, 5110.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект 123031300049-8).*



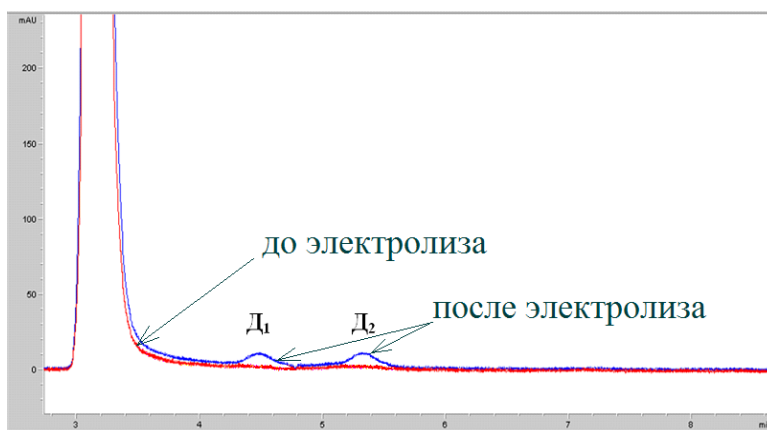
## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ДИМЕРИЗАЦИЯ ФЕРУЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Григорьева К.В., Амшеев Д.Ю.

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

Феруловая кислота (ФК) является прекурсором для синтеза растительных лигнанов, например, диглюкозида секоизоларицирезинола (СДГ), которые, в свою очередь, влияют на многие процессы организма [1]. Целью данной работы является электрохимический синтез димеров ФК, структурно подобных СДГ, с применением элементов «зеленой химии». Возможность димеризации ФК предварительно оценили квантовохимически, исходя из устойчивости продуктов одноэлектронного окисления, параметры электролиза подбирали предварительным исследованием водных растворов ФК методом циклической вольтамперометрии.

Образование продуктов электролиза подтверждено хроматографически (см. рисунок).



Хроматограмма феруловой кислоты и продуктов её димеризации.

Для подробного изучения продуктов димеризации проведены идентификация и количественное определение продуктов электролиза с помощью ВЭЖХ-МС. На масс-спектрах продуктов электрохимического окисления имеются пики с  $m/z$  387,10, соответствующие димерам ФК. Предполагается продолжить исследования в неводных средах, что позволит повысить стабильность образующихся радикалов и выход димеров.

1. Zhang S., Cheng M., Wang Z., Liu Y., Ren Y., Rong S., Wang X. Secoisolariciresinol Diglucoside Exerts Anti-Inflammatory and Antiapoptotic Effects through Inhibiting the Akt/IKB/NF- $\kappa$ B Pathway on Human Umbilical Vein Endothelial Cells. *Mediators Inflamm.* 2020 Jun 24;2020:3621261. doi: 10.1155/2020/3621261.

**МОРФОСТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ГИДРОЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МОНОГЛИЦЕРОЛАТА ЖЕЛЕЗА (III)***Давлетханова В.М.<sup>(1)</sup>, Алексеенко С.Г.<sup>(2)</sup>, Валова М.С.<sup>(2)</sup>,**Тишин Д.С.<sup>(2)</sup>, Хонина Т.Г.<sup>(2)</sup>*<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет

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

<sup>(2)</sup> Институт органического синтеза УрО РАН

620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22.

Моноглицеролат железа (III)  $\text{FeC}_3\text{H}_5\text{O}_3$ , проявляющий гемостатическую активность, имеет большой потенциал использования в качестве биосовместимого прекурсора в золь-гель синтезе нанокompозитных материалов биомедицинского назначения [1,2]. Несмотря на практическую значимость моноглицеролата железа (III), ряд вопросов, связанных с его структурой и физико-химическими свойствами, остаются неисследованными. Целью данной работы является изучение структурных особенностей и гидролитических превращений моноглицеролата железа (III).

В работе использовали современные аналитические методы, включая СЭМ, ПЭМ, РФА, ТГА, ДРС, а также ИК и УФ спектроскопию. Показано, что исходный кристаллический моноглицеролат железа (III) при диспергировании в глицерине переходит в аморфное состояние, образуя агрегаты со средним размером частиц 250 нм. Такой переход, вероятно, связан с комплексообразованием по связям между атомами железа в моноглицеролате железа (III) и кислорода гидроксильных групп в глицерине, что согласуется с данными ИК и УФ спектроскопии.

Также было установлено, что гидролиз 0,1 % моноглицерата железа (III) в воде, протекающий на ~10 % за 14 суток, полностью подавляется в водно-глицериновой среде, содержащей 30 % глицерина.

Полученные данные могут быть использованы при разработке жидких лекарственных форм с использованием моноглицеролата железа (III) (водно-глицериновых суспензий) для медицинской и ветеринарной практики.

1. Khonina T. G., Nikitina E. Yu., Germov A. Yu., Goloborodsky V. Yu., Mikhalev K. N., Bogdanova E. A., Tishin D. S., Demin A. M., Krasnov V. P., Chupakhin O. N., Charushin V. N. Individual iron (III) glycerolate: synthesis and characterization // RSC Adv. 2022, Vol. 12 Nr 7. P. 4042–4046.

2. Патент РФ №2797966, 2023. Кремнийжелезо(цинк,бор)содержащий глицерогидрогель для местного применения, обладающий гемостатической и антимикробной активностью (варианты) // Чарушин В. Н., Кунгуров Н. В., Чупахин О. Н., Хонина Т. Г. и др.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках гос. задания (тема FUM-2024-0009, № гос. рег. 124020200038-6).*

**РЕАКЦИИ СН-СОЧЕТАНИЯ КООРДИНИРОВАННОГО  
1,10-ФЕНАНТРОЛИНА В СИНТЕЗЕ БИОАКТИВНЫХ  
СТЕКЛООБРАЗНЫХ N-ГЕТЕРОБИФЕНИЛЕНОВ***Демидов В.Н., Матвеев А.А., Глебова И.Б., Мыльникова А.Ю.*

Институт химии силикатов РАН

199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2

Интерес к координационным соединениям d-элементов со сложными N-гетероаренами, включая би- и полиядерные комплексы, возрастает в последнее время в связи с их возможным применением в качестве экологичных биоцидов и металлолекарств. Так как уже давно наметилась тенденция роста резистентности бактерий и микроорганизмов по отношению к действию известных препаратов, становится актуальным синтез новых соединений с потенциальными биоцидными свойствами. Среди таких координационных соединений обращают на себя внимание комплексы с 1,10-фенантролином и его производными. Выраженное «мягкое» биостатическое действие имеют биядерные стеклообразные комплексы переходных металлов  $Zn^{2+}$  и  $Co^{2+}$  с мостиковыми фармакофорными хромофорными N-гетеробифениленовыми лигандами (электрон-избыточными 1,10-фенантроцианинами, или би-1,10-фенантролиленами)  $(phen)_nM^{m+}(\mu-biphen)M^{m+}(phen)_n(OAc)_{2m}$  ( $n = 0-2$ ,  $m = 2, 3$ ) [1, 2].

С мостиковыми N-гетеробифениленовыми лигандами  $\mu-biphen$  связано интенсивное поглощение комплексов в электронных спектрах в видимой области, около 545-550 нм. Для этих лигандов характерны температурно-доступные низшие электронные бирадикальные триплетные состояния, которые проявляются в спектрах ЭПР в виде узких интенсивных сигналов [3].

В настоящей работе показано, что реакции металл-ассистируемого недегидрогенативного C(sp<sup>2</sup>)N-сочетания, которые ранее были использованы для получения N-гетеробифениленов  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и  $Cr^{3+}$  на основе ацетатных 1,10-фенантролиновых предшественников, позволяют получить и комплексы  $Mn^{2+}$  с мостиковыми N-гетеробифениленовыми лигандами. Нами установлено, что для биядерных N-гетеробифениленов  $Mn^{2+}$  также характерна «мягкая» биостатическая и антиобрастательная активность.

1. Demidov V. N., Simanova S. A., Savinova A. I., et al. Russ. J. Gen. Chem., 2009, **79**, 2807.

2. Demidov V. N. Diss. Ph D, St.-Petersburg, 2010.

3. Demidov V. N., Sukharzhevsky S. M., Pakhomova T. B., et al. Appl. Magn. Reson., 2023, **54**, 1015.

*Работа выполнена в ИХС РАН, тема госбюджета: “Физико-химич. основы неорг. синтеза микро- и наноструктур. неорг., органо-неорг. и керамич. материалов и покрытий для био-, энерго- и ресурсосбер. технологий” (1023033000122-7-1.4.3); а также в БИН РАН, тема госбюджета: “Биоразнообразие, экология и структурн. и функциональные особенности грибов и грибоподобных протистов” (125013100829-3).*

## РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ АЛКИЛТИОЦИАНАТОВ

Денисов А.А.<sup>(1)</sup>, Казанцев Д.А.<sup>(2)</sup>, Пестов А.В.<sup>(1,2)</sup><sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет

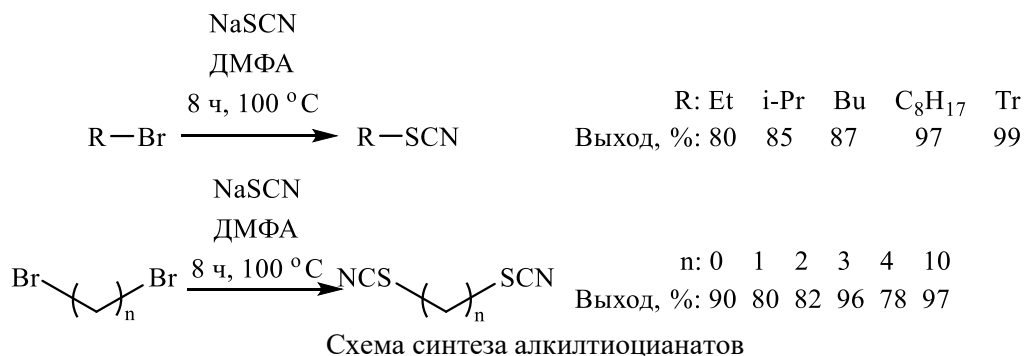
620002, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, д. 48

<sup>(2)</sup> Институт органического синтеза УрО РАН

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

Моно- и дизамещенные алкилтиоцианаты находят широкое применение в органическом синтезе для получения различных гетероциклических соединений. Особым образом следует выделить возможность использования производных тиоциановой кислоты в синтезе 5-(алкилтио)-1Н-тетразолов, являющихся активаторами фосфорамидитидного синтеза ДНК. В этом процессе тетразольный фрагмент, благодаря наличию алкилтиольного заместителя, выступает в качестве мягкого нуклеофила, способного хемоселективно взаимодействовать с фосфорамидитидным фрагментом.

Целью данной работы является разработка удобного метода получения моно- и дизамещенных алкилтиоцианатов, позволяющего получать целевые соединения с высоким выходом. В настоящей работе предложен метод синтеза моно- и дизамещенных алкилтиоцианатов, основанный на взаимодействии соответствующих алкилгалогенидов с тиоцианатом калия в ДМФА (см. схему). Основной движущей силой значительного смещения химического равновесия реакции в сторону образования эфиров тиоциановой кислоты является формирование малорастворимого осадка галогенида калия. Состав и строение полученных соединений подтверждены методами: элементного анализа, <sup>1</sup>H-ЯМР спектроскопии, ИК-спектроскопии, масс-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Чистота соединений подтверждена методом газо-жидкостной хроматографии. Особым образом следует отметить возможность совмещения синтеза алкилтиоцианатов с реакцией [2+3] азид-нитрильного циклоприсоединения в рамках разработанного метода для создания одnoreакторного метода получения 5-(алкилтио)-1Н-тетразолов.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 24-26-00162

## СИНТЕЗ НОВЫХ ГИБРИДНЫХ МОЛЕКУЛ НА ОСНОВЕ ФТОРХИНОЛОНОВ И КУМАРИНОВ КАК ДВОЙНЫХ ИНГИБИТОРОВ ДНК-ГИРАЗЫ

Денисова Т.В.<sup>(1)</sup>, Мочульская Н.Н.<sup>(1)</sup>, Ким Г.А.<sup>(1,2)</sup>

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

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

Бактериальный фермент ДНК-гираза, играющий ключевую роль в репликации и транскрипции ДНК патогенов, является перспективной мишенью для создания новых антибактериальных препаратов. Фермент представляет собой гетеротетрамер, состоящий из двух субъединиц (GyrA и GyrB). Развитие резистентности бактерий к применяемым препаратам связывают с мутациями в GyrA (мишени для фторхинолонов), тогда как мутации в GyrB (мишени для кумаринов) считаются менее распространенными. Объединение в одной молекуле двух фармакофоров, имеющих сродство к разным сайтам связывания бактериальной ДНК-гиразы, может позволить преодолеть проблему лекарственной устойчивости из-за меньшей вероятности одновременных мутаций в обоих участках фермента.

Гибридные молекулы **9–14 a,b**, в которых фторхинолоновый и кумариновый фрагменты соединены гибким алифатическим линкером, получены реакцией нуклеофильного замещения атома фтора при С-7 (С-10) фторхинолонов **6–8** под действием кумаринилсодержащих первичных аминов **4–5 a,b** по схеме:

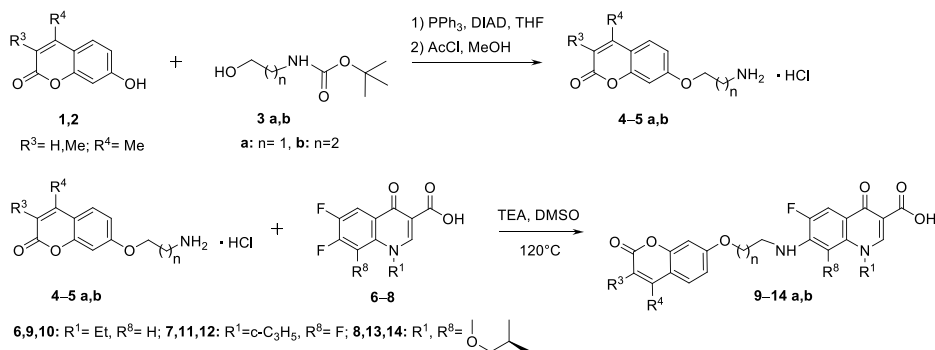


Схема синтеза гибридных молекул **9–14a,b**

Структура соединений **9–14a,b** подтверждена ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>19</sup>F спектрами, масс-спектрами и элементным анализом. Молекулярный докинг соединений **9–14a,b** показал, что оба фрагмента (фторхинолоновый и кумариновый) гибридных молекул участвуют в связывании как с субъединицей А (*E. coli*, PDB 1AB4), так и с субъединицей В (*E. coli*, PDB 1KZN) ДНК-гиразы, располагаясь именно в сайте связывания ингибиторов.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФУРАН-2,3-ДИОНОВ С МОЧЕВИНОЙ

Деревнина А.О., Андреева А.А., Масливец А.Н.

Пермский государственный университет

614068, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15

При взаимодействии 5-арилфуран-2,3-дионов **1** с мочевиной синтезированы уреиды ароилпировиноградных кислот **2**, переходящие в растворе в ДМСО в соответствующие кольчатые формы **3**, которые при нагревании подвергаются дегидратации до имидазолидиндионов **4** (см. схему).

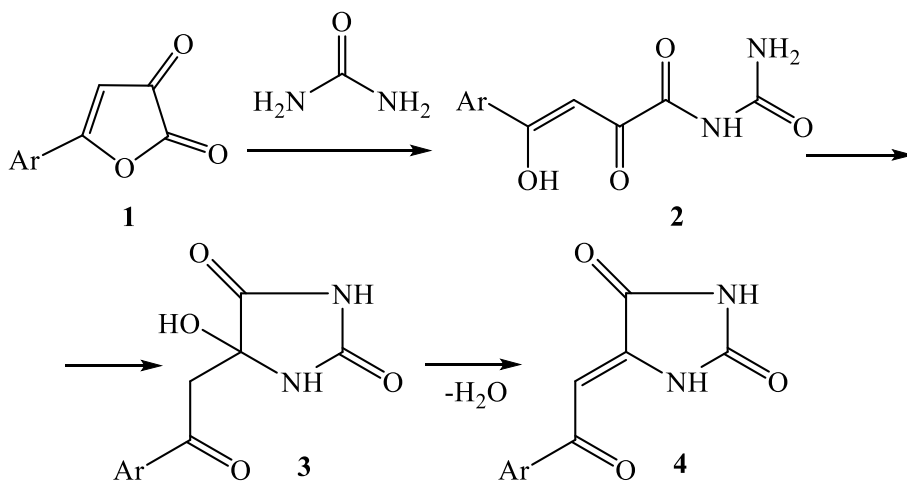


Схема. Взаимодействие 5-арилфуран-2,3-дионов с мочевиной

Структура полученных соединений **2** и **4** подтверждены данными РСА (см. рис 1, 2).

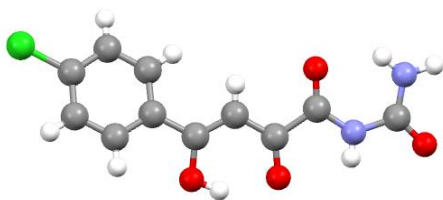


Рис. 3. Структура соединения **2** (Ar = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) по данным РСА

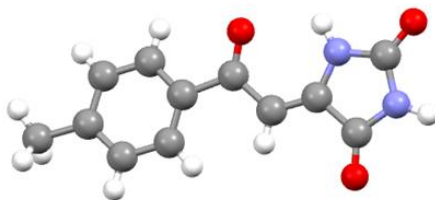


Рис. 4. Структура соединения **4** (Ar = 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) по данным РСА

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект № FSNF-2023-0004).

**СИНТЕЗ НОВЫХ ФЕНОКСИАЛКИЛ ПРОИЗВОДНЫХ  
1-(2-ФТОРФЕНИЛ)ПИПЕРАЗИНА***Джалялетдинова А.<sup>(1,2)</sup>, Ген А.Ю.<sup>(1)</sup>*<sup>(1)</sup> Институт химических наук

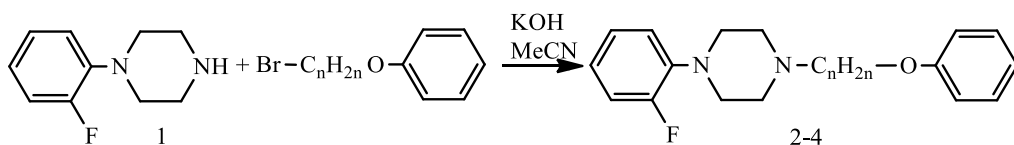
050010, Казахстан, г. Алматы, ул. Ш. Уалиханова, д. 106

<sup>(2)</sup> Казахский национальный университет

050040, Казахстан, г. Алматы, ул. Аль-Фараби, д. 71

К одному из приоритетных направлений создания новых лекарств для медицины и сельского хозяйства относится модификация текущих препаратов, путем введения в структуру молекулы различных функциональных групп, которые приводят к изменению биологической активности. Среди них особое место занимают производные пиперазина, которые уже зарекомендовали себя в качестве эффективных лекарственных средств.

Исходя из этого, в качестве исходного соединения была взята молекула 1-(2-фторфенил)пиперазина (1), на основе которой синтезированы новые производные - 1-(2-фторфенил)-4-(феноксикал)пиперазины (2-4) ( $n=2-4$ ), которые были получены взаимодействием пиперазина (1) с некоторыми феноксикалбромидами в присутствии трехкратного избытка гидроксида калия в среде ацетонитрила (см. рисунок). Реакция проходит при температуре 50–80 °С. Контроль за ходом реакции осуществляли с помощью ТСХ. По окончании реакции ацетонитрил упаривают, продукт выделяют перекристаллизацией из гексана. Полученные феноксикал производные пиперазина (2-4) представляют собой желтые маслообразные продукты.



Реакция получения 1-(2-фторфенил)-4-(феноксикал)пиперазинов (2-4)

Уже известно, что производные 1-(2-фторфенил)пиперазина проявляют биологическую активность и применяются при лечении центральной нервной системы, а также таких заболеваний как состояния психического напряжения, депрессии, шизофрении, поздней дискинезии. На основе этого можно предположить, что синтезированные 1-(2-фторфенил)-4-(феноксикал)пиперазины (2-4) могут проявить данные виды активности, а также обнаружить другие, поэтому работа в данном направлении представляется перспективной.

*Работа выполнена в рамках ПЦФ МНВО РК BR18574042*

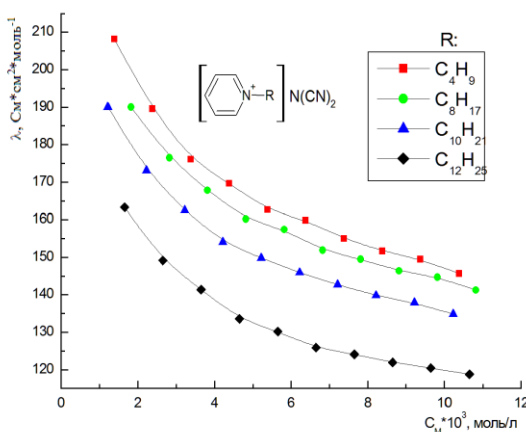
## СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИЦИАНАМИДОВ N-АЛКИЛПИРИДИНИЯ

*Егорова У.В.*

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

Пиридиниевые ионные жидкости (ИЖ) в последнее время всё чаще находят широкое применение в области электрохимических исследований, а также и в прикладных аспектах в качестве электролитов нового поколения, в аккумуляторных батареях, солнечных панелях и др.

Целью данной работы был синтез N-алкилпиридиниевых ионных жидкостей с дицианамид-анионом и изучение электропроводности их растворов. ИЖ были получены из галогенидов N-алкилпиридиния по реакции метатезиса галогенид-аниона на  $N(CN)_2^-$ . Галогениды N-алкилпиридиния получены алкилированием пиридина алкилгалогенидами с разной длиной алкильной цепи. Синтезированные соединения представляют собой вязкие жидкости светло-жёлтого цвета, хорошо растворимы в воде и полярных органических растворителях. Структура всех синтезированных соединений подтверждена данными ИК-спектроскопии. Проведено кондуктометрическое исследование разбавленных растворов ИЖ в ацетонитриле. Зависимости эквивалентной электропроводности (ЭП) от концентрации представлены на рисунке.



Зависимости эквивалентной ЭП дицианамидов N-алкилпиридиния в ацетонитриле от концентрации при 25 °C

Установлено, что зависимость ЭП растворов ИЖ в ацетонитриле от концентрации схожа с таковой для водных растворов сильных электролитов. Показано, что увеличение длины алкильного заместителя в катионе приводит к снижению эквивалентной ЭП растворов, изученных ИЖ в растворе ацетонитрила.



## НЕОБЫЧНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ НИТРОВАНИЯ КАРКАСА 6,7-ДИФЕНИЛИНДОЛО[3,2-*a*]КАРБАЗОЛА

Ермолаев М.А.<sup>(1,2)</sup>, Казин Н.А.<sup>(1)</sup>, Иргашев Р.А.<sup>(1)</sup>, Русинов Г.Л.<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Институт органического синтеза УрО РАН

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

<sup>(2)</sup> Уральский федеральный университет

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

Целью данной работы является изучение реакционной способности каркаса 6,7-диарилиндоло[3,2-*a*]карбазола (ИКЗ) на примере реакции нитрования. Имеется достаточное количество работ, свидетельствующих о перспективности производных ИКЗ для создания материалов органической электроники, фотовольтаики, нелинейной оптики, фотоинициаторов полимеризации. Однако получение целевых структур в большинстве примеров реализуется исходя из функциональных синтонов, несущих необходимые заместители в желаемых положениях.

При нитровании ИКЗ **1** ацетилнитратом (см. рисунок), генерируемым из 97 %-ной азотной кислоты, очищенной от окислов азота, и уксусного ангидрида, показано, что вхождение одной из нитрогрупп в каркас ИКЗ происходит по положению С-10 (соединения **2a** и **2b**), что является весьма неожиданным фактом. Мажорными продуктами в таком случае оказываются ди- и тринитропроизводные **2** и **3**. Напротив, применение азотной кислоты, содержащей окислы азота (см. рисунок), приводит к весьма интересному продукту окисления и перегруппировки **4**, сходной, вероятно, с пинаколиновой (это вопрос пока детально не изучался). Получаемые соединения выделены путем многократных перекристаллизаций из толуола. Структуры соединений **2,3,4** доказаны методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

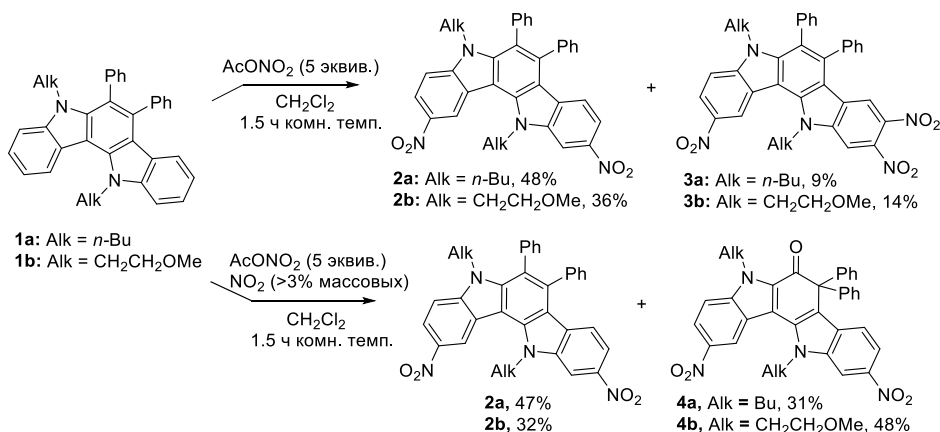


Схема нитрования нитрования каркаса 6,7-диарилиндоло[3,2-*a*]карбазола

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 19-13-00234П.

## СИНТЕЗ ФТОРБЕНЗОАТОВ 4-(ПЕНТИН-1-ИЛ)ПИПЕРИДИН-4-ОЛА

Жумакова С.С.<sup>(1)</sup>, Козлова Т.А.<sup>(1,2)</sup>, Рамазанова А.А.<sup>(1,2)</sup>

<sup>(1)</sup> Институт химических наук

050010, Казахстан, г. Алматы, ул. Ш. Уалиханова, д. 106

<sup>(2)</sup> Казахстанско-британский технический университет

050000, Казахстан, г. Алматы, ул. Толе би, д. 59

Перспективным направлением поиска веществ с высокой биоактивностью для медицины в качестве лекарственных препаратов, а также синтонов дальнейшей модификации является химия ацетиленовых спиртов и их производных. Алкинилные спирты содержат гидроксильную группу (ОН) и ацетиленовую (тройную) связь (C≡C). Их химическая активность объясняется уникальным сочетанием этих функциональных групп и делает их значимыми компонентами в органическом синтезе. Гидроксильная группа дает возможность ацетиленовым спиртам участвовать в типичных для спиртов реакциях, таких как образование простых эфиров, ацилирование и реакции замещения на другие радикалы. Эти реакции способствуют разнообразию функциональных групп, делая ацетиленовые спирты важными промежуточными продуктами в органическом синтезе. Более того, большинство превращений с участием ацетиленового фрагмента (реакции присоединения) протекают достаточно легко и с хорошей конверсией. С целью расширения ассортимента анестетиков и/или антиаритмиков осуществлено ацилирование 1-(2-этоксиэтил)-4-(пентин-1-ил)пиперидин-4-ола (1) с *орто*- и *мета*-фторбензоилом хлоридом и получены с выходом 95 % и 82 % соответствующие *орто*- (2) и *мета*- (3) фторбензойные эфиры (см. схему) – новые аналоги казкаина.

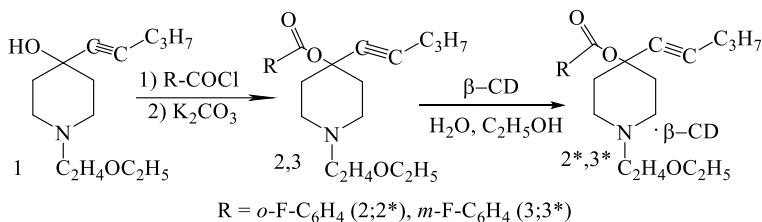


Схема синтеза *орто*- (2) и *мета*- (3) фторбензойных эфиров

В ИК спектрах сложных эфиров 1-(2-этоксиэтил)-4-(пентин-1-ил)пиперидин-4-олов (2, 3) присутствуют полосы поглощения при 1719 см<sup>-1</sup> (2) и 1727 см<sup>-1</sup> (3), 1182 см<sup>-1</sup> (2) и 1275 см<sup>-1</sup> (3), обусловленные колебаниями C=O и C-O сложноэфирной группы и подтверждающие наличие в структурах этих соединений сложноэфирных группировок, также C≡C и C-F группы при 2249 см<sup>-1</sup> (2) и 2248 см<sup>-1</sup> (3), 1074 см<sup>-1</sup> (2) и 1091 см<sup>-1</sup> (3). Для получения фармацевтически приемлемых форм были синтезированы комплексы включения сложных эфиров с β-циклодекстрином (2\*, 3\*). Оказалось, что *o*-F изомер вызывал местную анестезию, *m*-F – купировал сердечную аритмию и стимулировал миелопозез.

Работа выполнена в рамках гранта AP19675500 МНВО РК

**РАЗРАБОТКА МЕТОДА СИНТЕЗА  
6,6,6-ТРИФТОР-1-АРИЛГЕКСАН-1,3,5-ТРИОНОВ  
КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ  
2-АРИЛ-6-(ТРИФТОРМЕТИЛ)-4Н-ПИРАН-4-ОНОВ**

*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

1,3,5-Трикетоны представляют интерес в области медицинской химии в качестве потенциальных ингибиторов ВИЧ интегразы. Они являются удобными строительными блоками, используемыми в синтезе карбо- и гетероциклических соединений. Кроме того, эти соединения являются универсальными лигандами в координационной химии. В данной работе предложен метод получения 6,6,6-трифтор-1-арилгексан-1,3,5-трионов **2a-l** на основе доступных 1-фенилбутан-1,3-дионов, гидрида лития и этил-2,2,2-трифторацетата и использования их в реакции получения 2-арил-6-(трифторметил)-4Н-пиран-4-онов **3a-l** (см. схему).

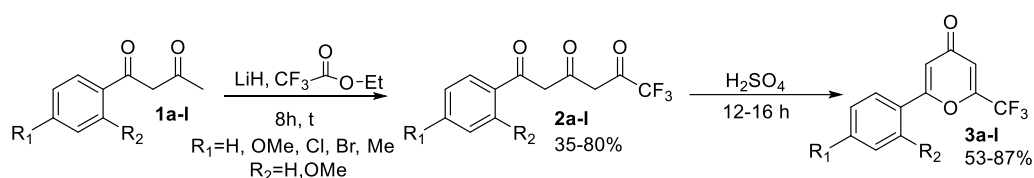


Схема получения 6,6,6-трифтор-1-арилгексан-1,3,5-трионов **2a-l** и  
2-арил-6-(трифторметил)-4Н-пиран-4-онов **3a-l**

Синтез 6,6,6-трифтор-1-арилгексан-1,3,5-трионов **2a-l** проводился взаимодействием 1-фенилбутан-1,3-дионов с гидридом лития и этилтрифторацетатом при нагревании в тетрагидрофуране.

2-Арил-6-(трифторметил)-4Н-пиран-4-оны **3a-l** были получены взаимодействием продуктов **2a-l** с серной кислотой.

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
КИНЕТИКИ ЖИДКОФАЗНОГО НЕКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ  
ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА ДО ГИДРОПЕРОКСИДА  
ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА**

*Залялиев И.Н., Улитин Н.В., Терещенко К.А., Люлинская Я.Л., Новиков Н.А.,  
Тунцева С.Н., Пучкова Т.Л., Бочков М.А., Щиян Д.А., Харлампиди Х.Э.*  
Казанский национальный исследовательский технологический университет  
420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, д.68

Жидкофазное некаталитическое окисление изопропилбензола до гидропероксида изопропилбензола кислородом воздуха имеет большое значение в химической промышленности, так как гидропероксид изопропилбензола является промежуточным продуктом в производстве фенола и ацетона. Регулирование показателей этого промышленного процесса должно опираться на кинетическое моделирование. Для идентификации параметров кинетической модели выполнили экспериментальные исследования окисления шихты следующего состава: [изопропилбензол]<sub>0</sub> = 6.37 моль/л; [ацетофенон]<sub>0</sub> = 0.01 моль/л; [диметилфенилкарбинол]<sub>0</sub> = 0.0273 моль/л; [ $\alpha$ -метилстирол]<sub>0</sub> = 0.0028 моль/л; [гидропероксид изопропилбензола]<sub>0</sub> = 0.3 моль/л; [пероксид дикумила]<sub>0</sub> = 0.00076 моль/л; [фенол]<sub>0</sub> = 0.0005 моль/л (здесь [...] – начальные концентрации веществ).

Окисление шихты проводили в реакторе колонного типа (диаметром 48 мм, высотой 500 мм), оборудованном обратным холодильником и системой электрообогрева. В реактор с помощью компрессора подавали воздух, предварительно очищенный от механических примесей и осушенный. Распределение воздуха в виде пузырьков по объему реактора осуществлялось с помощью фильтра Шотта. После подачи воздуха в реактор заливали шихту объемом 200 мл. Включив нагрев реактора, фиксировали время начала эксперимента после достижения заданной температуры реакционной смеси. Температуру в реакторе регулировали в пределах  $\pm 1^\circ\text{C}$  с помощью ПИД-регулятора и термопары. Окисление шихты проводили в течение 6 часов, пробы реакционной смеси отбирали каждые 2 часа через кран сбоку реактора. Состав анализируемых проб определяли методами иодометрии и газожидкостной хроматографии. Эксперимент был выполнен при трех различных температурах реакционной смеси 90, 110, 130  $^\circ\text{C}$  и постоянном объемном расходе (0.5 л/мин). Далее записали кинетическую схему окисления шихты, включающую реакции зарождения, продолжения, обрыва цепей, молекулярные реакции. Кинетическую модель записали в виде дифференциальных уравнений, описывающих изменение концентрации веществ во времени. Температурные зависимости констант скоростей реакций записали по уравнению Аррениуса. Для определения предэкспоненциальных множителей и энергий активаций констант скоростей реакций решали обратную кинетическую задачу с применением метода прямого поиска нулевого порядка. Кинетическая модель в целом удовлетворительно воспроизвела экспериментальные временные зависимости накопления гидропероксида изопропилбензола и побочных продуктов.

## СИНТЕЗ N-СУЛЬФОЭТИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПО ОТНОШЕНИЮ К ПИЩЕВЫМ КРАСИТЕЛЯМ

*Землякова Е.О., Пестов А.В.*

Институт органического синтеза УрО РАН  
620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Самыми распространенными синтетическими красителями в пищевой промышленности являются азокрасители, содержащие одну или несколько азогрупп, при этом аналогов по строению таким соединениям в природе нет. Однако список разрешенных к применению синтетических красителей сокращается, поскольку они могут оказывать негативное воздействие на организм, вызывая аллергию, повышенную возбудимость, а некоторые признаны канцерогенами. В связи с широким применением синтетических пищевых красителей становится актуальным определение содержания таких красителей в продуктах питания.

Целью данной работы является синтез полимеров, содержащих 2-сульфоэтиламино группу и исследование их сорбционной способности по отношению к пищевым красителям. По реакции аза-Михаэля путем присоединения аминогруппы полимера к винилсульфонату натрия были получены сульфоэтилированные полиэтиленимин (СЭПЭИ) и полиаллиламин (СЭПАА). Для синтеза сульфоэтилированных хитозана (СЭХ), полиаминостирола (СЭПАС) и полиаминометилстирола (СЭПАМС) использовали 2-бромэтансульфонат натрия в реакции нуклеофильного замещения. Для получения нерастворимых в воде материалов полимеры сшивали эпихлоргидрином, диглицидиловым эфиром диэтиленгликоля (ДЭГ), глутаровым альдегидом и гексаметилендиизоцианатом (см. схему).

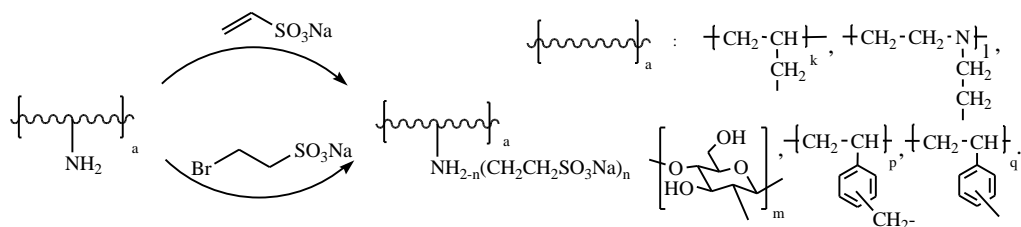


Схема получения N-сульфоэтилсодержащих полимеров

Для предварительной оценки сорбционных свойств полученных полимеров использовали по 1 мл водного раствора с концентрацией 0,01 г/л зелёного пищевого красителя (тартразин E102 + блестящий синий E133) и гранатового красителя (кармазин E122 + бриллиантовый черный E151) и 10 мг полимера. Как следует из полученных данных, материалы на основе СЭХ, СЭПАМС не проявляют сорбционных свойств по отношению к исследуемым красителям. СЭПАС полностью сорбирует все четыре азокрасителя, а СЭПАА, сшитый эпихлоргидрином и СЭПЭИ, сшитый ДЭГ селективно сорбируют E102 и E151 из смесей азокрасителей.

## СИНТЕЗ НОВЫХ ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫХ ФЛУОРОФОРОВ НА ОСНОВЕ ПИРАЗОЛИНОВОГО ЦИКЛА

Кабакова А.В., Бельская Н.П.

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

Пиразолины служат основой для многих лекарственных препаратов, а также обладают интересными фотофизическими свойствами, что делает их полезными билдинг-блоками при создании светоизлучающих материалов, светодиодов и других оптических устройств. Отсутствие цитотоксичности позволяет использовать их в биологических и медицинских исследованиях. Перспективным направлением получения эффективных флуоресцентных сенсоров, пиразолиновый цикл, является введение в их структуру различных функциональных групп.

Серия новых 1-арилпирролопиразолин-3-карбоновых кислот **4** была получена реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения арилгидразоноилхлоридов **1** к малеимиду **2** в присутствии основания и последующего гидролиза сложноэфирной группы в щелочной среде (см. схему).

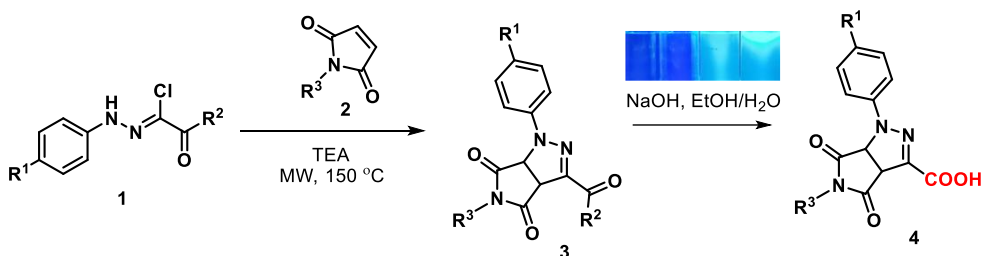


Схема получения 1-арилпирролопиразолин-3-карбоновых кислот **4** (Вставка – фотография растворов пиразолинов **3** в хлороформе при УФ-облучении).

Изучение фотофизических свойств пиразолинов **3** и **4** показало, что для них характерна голубая флуоресценция с максимумом в области 439–467 нм и квантовым выходом от 5,4 до 70. Анализ спектров поглощения и флуоресценции карбоновых кислот **4** позволил выявить зависимость фотофизических свойств от структуры флуорофора.

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".

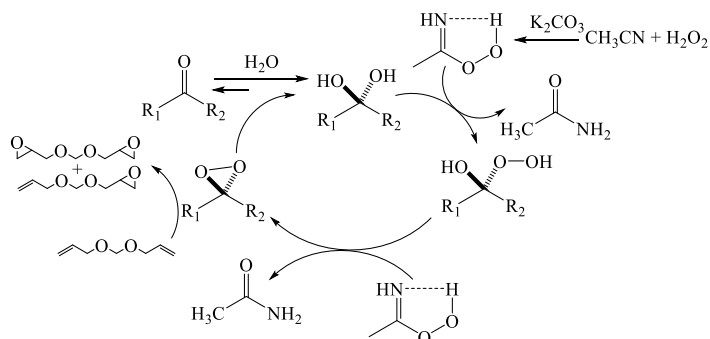
## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИАЛЛИЛОКСИМЕТАНА С ДИОКСИРАНАМИ

Казанцев Д.А., Пестов А.В.

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

Серьезной проблемой разработки методов получения геминальных эфиров глицидола является низкая реакционная способность аллильных групп в реакциях эпоксирирования, обусловленная их высокой конформационной лабильностью. Повышение конверсии диаллилацеталей в геминальные эфиры глицидола может быть достигнуто использованием более эффективного эпоксирирующего агента – производного диоксирана. Генерация диоксиранов возможна в условиях реакции Пэйна при использовании различных карбонильных соединений в качестве сокатализатора (см. рисунок).

Целью данной работы является изучение реакционной способности диаллилоксиметана при взаимодействии с производными диоксирана, генерируемыми *in situ*. Выходы моно- и диглицидиловых эфиров были установлены методом хромато-масс спектроскопии (см. таблицу).



Эпоксирирование диаллилоксиметана производными диоксирана в условиях реакции Пейна

### Выходы моно- и диглицидиловых эфиров

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Выход моноглицидилового эфира, %	Выход диглицидилового эфира, %
Ph	C(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN) <sub>3</sub>	37	12
CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	31	4
CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C(O)CF <sub>3</sub>	31	6
CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C(O)CH <sub>3</sub>	27	5
CH <sub>3</sub>	COH	25	4

## 2-((ДИМЕТИЛАМИНО)МЕТИЛЕН)-1,5-ДИАРИЛПЕНТ-4-ЕН-1,3-ДИОНЫ В СИНТЕЗЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

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

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

Семикуркуминоиды – это важный для изучения класс соединений, который способен вступать в большое количество химических реакций благодаря наличию стирильного и 1,3-дикетонного фрагментов в молекуле [1].

При изучении свойств енаминодионов, получаемых из 1,5-диарилпент-4-ен-1,3-дионов, было установлено, что при последовательном енаминировании, переаминировании и внутримолекулярном присоединении атома азота по двойной связи стирильного фрагмента 1,5-диарилпент-4-ен-1,3-дионы **1** трансформируются в дигидропираноны **4** (рис. 1).

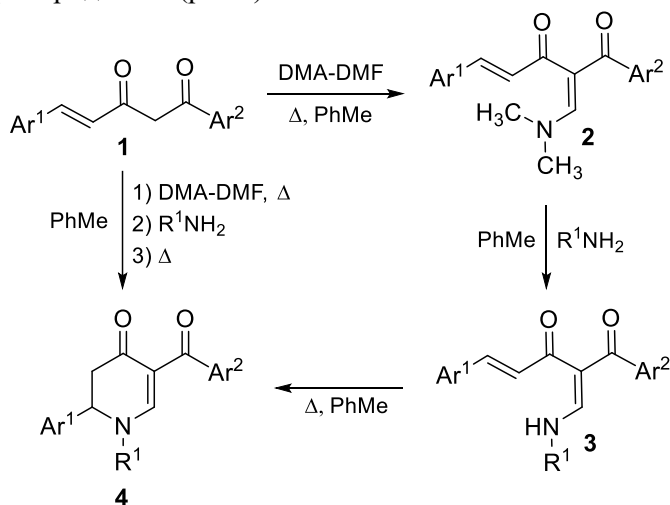


Рис. 1. Свойства енаминодионов

При реакции с гидразином 2-((диметиламино)метилден)-1,5-диарилпент-4-ен-1,3-дионы **2** образуют пиразолы **5** и дигидробипиразолы **6** (рис. 2).

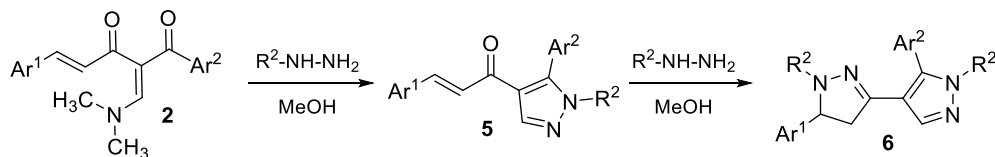


Рис. 2. Получение пиразолов **5** и дигидробипиразолов **6**

1. N. S. Zimnitskiy, V. Y. Korotaev, A. Y. Barkov, et al., *New Journal of Chemistry*, 2023, **47**, 5110.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект 123031300049-8).

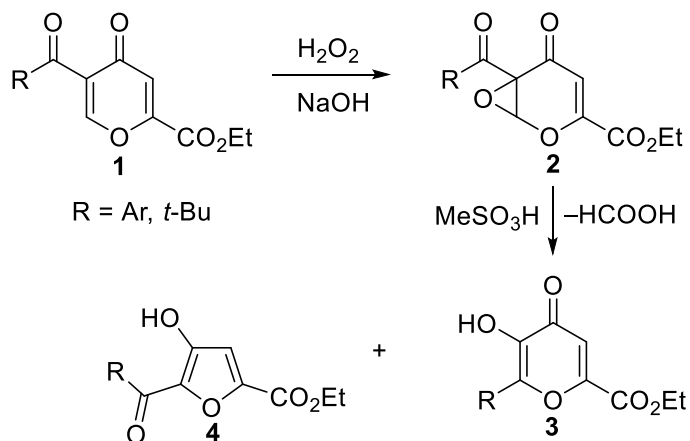


**СИНТЕЗ И КИСЛОТНО-КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ  
ЭПОКСИДОВ 4-ПИРОНОВ***Каурова А.В., Степарук Е.В., Обыденнов Д.Л., Сосновских В.Я.*Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

4-Пироны – важный класс кислородосодержащих гетероциклических соединений, которые представляют интерес как биологически активные вещества, лиганды и субстраты для органического синтеза природных и лекарственных молекул. Высокая реакционная способность 4-пиронов позволяет проводить большое количество разнообразных трансформаций с их участием. Одним из интересных и перспективных направлений являются окислительные трансформации 4-пиронов, которые ранее были малоизученными.

Первой стадией данной работы являлось катализируемое основанием эпоксицирование 5-ацил-4-пиронов **1** в присутствии перекиси водорода, в результате чего был получен ряд оксиранов **2** с высокими выходами. Обработка соединений **2** метансульфокислотой привела к реакции раскрытия бициклической системы и отщеплению муравьиной кислоты с образованием эфиров 6-арилкоменовых кислот **3**. В некоторых случаях были зафиксированы фураны **4** как побочные продукты. При этом на образование соединений **4** сильно влияла природа кислоты Бренстеда и ацильного заместителя. Пивалоил-замещенный субстрат при обработке  $\text{MeSO}_3\text{H}$  давал исключительно фуран **4** (см. рисунок).

В докладе будет рассмотрено детальное влияние условий на протекание двух конкурирующих процессов для создания переключаемых реакций.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №22-73-10236.

## СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Кафтанов А.Д.

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

Ионные жидкости (ИЖ) – органические соединения, состоящие из органического катиона и органического или неорганического аниона с температурой плавления ниже 100 °С. Число ИЖ очень велико, благодаря большому количеству подходящих комбинаций катионов и анионов, этим объясняется большое разнообразие их свойств и возможностей для применения.

Целью работы являлось получение железосодержащих ионных жидкостей на основе четвертичных солей аммония и пиридиния и изучение их термической стабильности на воздухе. Схема синтеза ИЖ представлена на рисунке.

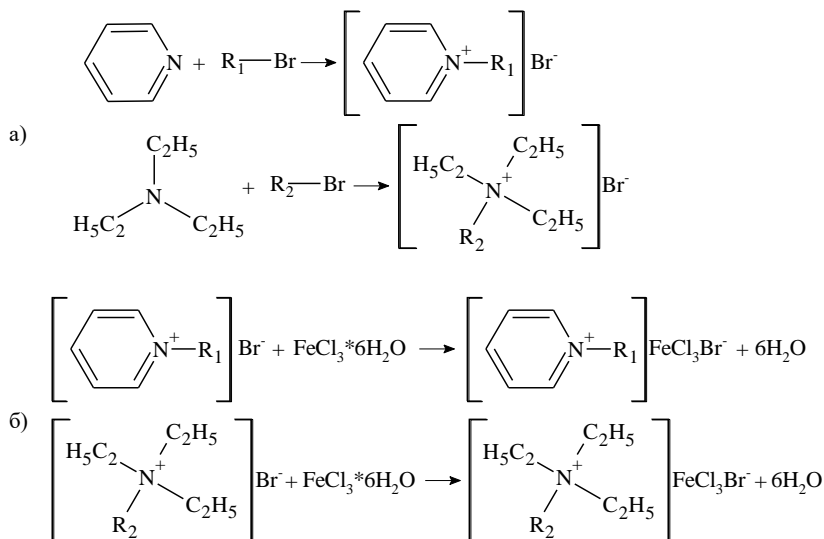


Схема синтеза ионных жидкостей, где R<sub>1</sub>: -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, -C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, -C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, -C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, -C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>;  
R<sub>2</sub>: -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, -C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, -C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>

Строения всех полученных ИЖ подтверждено данными ИК-спектроскопии и спектроскопии в видимой области. Изучена термическая стабильность на воздухе, в температурном интервале 25–500 °С. Установлено, что бромтрихлорферраты пиридиния обладают большей термической стабильностью на воздухе по сравнению с бромтрихлорферратами аммония. Показано, что для всех полученных ИЖ с увеличением длины алкильной цепи в катионе термическая стабильность снижается.

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НИТРИДА УГЛЕРОДА

Кожуркин К.Д.<sup>(1)</sup>, Гостев Н.С.<sup>(2)</sup>, Русинов Г.Л.<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Институт органического синтеза УрО РАН  
620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

<sup>(2)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Графитированный нитрид углерода ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) и допированный азотом двумерный наноуглерод интенсивно исследуются в качестве материалов для электрохимических источников тока, фотокатализаторов для обезвреживания загрязнений и отходов, работающих в диапазоне видимого света, катализаторов органических реакций, носителей для металлических катализаторов. В данной работе выполнен синтез ряда образцов нитрида углерода из различных органических прекурсоров (мочевина, меламин, цианоганидина), в том числе получены образцы, допированные оксидами бора и цинка. Предложен новый способ получения нитрида углерода из смеси N-(3-амино-[1,2,4]триазоло[4,3-*b*][1,2,4,5]тетразин-6-ил)гуанидина и 1-нитро-3-(3-(нитроамино)-[1,2,4]триазоло[4,3-*b*][1,2,4,5]тетразин-6-ил)гуанидина быстрым термическим разложением (см. схему).

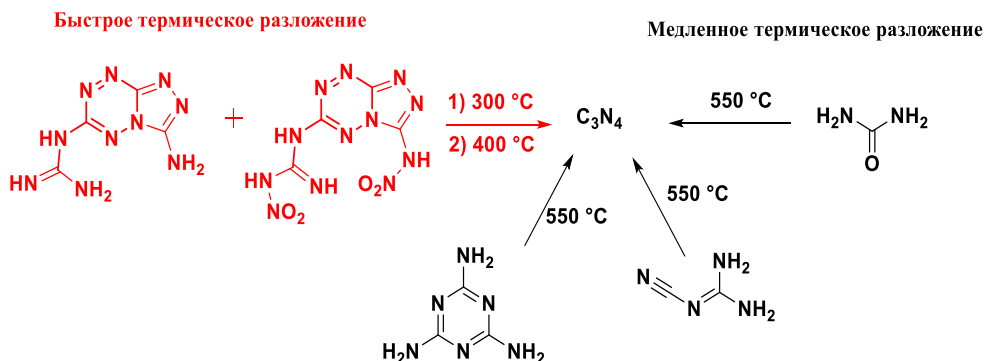


Схема получения нитрида углерода

Проведено сравнительное исследование активности полученных образцов в реакциях фотокаталитического разложения метиленового синего и реакции Кнёвенагеля. Для интерпретации полученных данных по каталитической активности нитрид углеродных катализаторов проведено их исследование методами элементного анализа, ИК- и УФ- спектроскопии, электронной микроскопии и изучения поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (124020100137-7, 124020500039-0, 124020200024-9).

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ  
2(3),9-ДИНИТРО-6Н-ИНДОЛО[2,3-В]ХИНОКСАЛИНА**

*Колотова У.А.<sup>(1)</sup>, Ефанов С.А.<sup>(1,2)</sup>, Кудрявцева Т.Н.<sup>(1)</sup>, Мельниченко В.Э.<sup>(1)</sup>*

<sup>(1)</sup> Курский государственный университет

305000, г. Курск, Радищева, д. 33

<sup>(2)</sup> Российский государственный университет (Технологии. Дизайн. Искусство)  
119071, Москва, Малая Калужская, д. 1

Диаминопроизводные 6Н-индоло[2,3-б]хиноксалина представляют интерес в качестве диазосоставляющей для получения галохромных красителей, имеющих в молекуле несколько сопряженных конкурирующих цепей, способных закрепляться на целлюлозном волокне по механизму, присущему субстантивным красителям. Такие красители могут найти применение, в частности, в медицинской диагностике для создания перевязочных материалов с функцией диагностики течения раневого процесса.

Нами было исследовано влияние температуры и природы восстановителя на состав продуктов восстановления 2(3),9-динитро-6Н-индоло[2,3-б]хиноксалина. В качестве восстанавливающих агентов использовали гидразингидрат в присутствии катализатора (Pd/C) и хлорид олова в кислой среде. Предварительными исследованиями методом хроматомасс-спектрометрии реакционной смеси установлено, что при температуре 50–70 °С восстановлению хлоридом олова, очевидно, подвергается лишь одна нитрогруппа (обнаруживается соединение с  $m/z = 280$ ), при этом в указанных условиях соединение с  $m/z$ , соответствующим диамину, обнаруживается в реакционной смеси в незначительных количествах после 8 часов нагревания.

В аналогичных условиях выполнения реакции с гидразингидратом в реакционной смеси обнаруживается соединение с  $m/z = 250$ , что соответствует  $[M+H]^+$  2(3),9-диамино-6Н-индоло[2,3-б]хиноксалина, при этом реакция сопровождается образованием значительного количества продуктов неполного восстановления, а также соединений неустановленной структуры.

В составе реакционных смесей, нагретых выше 70 °С, в обоих случаях соединения с  $m/z = 250$  и  $m/z = 280$  не обнаружены. Данный факт позволяет предположить, что повышение температуры приводит к более глубоким превращениям исходного соединения, вероятно, связанным с разрушением хиноксалинового кольца.

**СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
БИГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ  
НА ОСНОВЕ 2H-1,2,3-ТРИАЗОЛА И 1,3-ТИАЗОЛА**

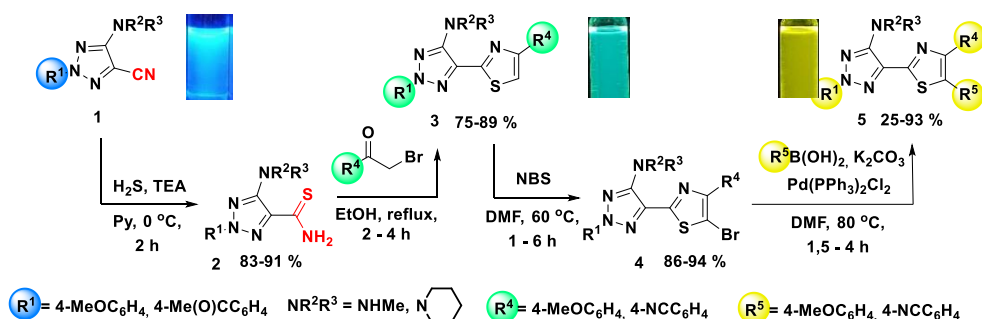
*Красильников В.А., Фомин Т.О., Варгина М.В., Бельская Н.П.*

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

Азолы обладают широким спектром биологической активности и являются привлекательными флуорофорами для создания новых биологически активных соединений и органических материалов.

Целью нашего исследования явился синтез 2H-1,2,3-триазолотиазолов, содержащих электронодонорные и электроноакцепторные заместители, способные изменить электронное распределение в бигетероциклическом скаффолде и, таким образом, варьировать фотофизические характеристики флуорофора.

Синтез двух новых серий 1,2,3-триазолотиазолов **3** и **5** представлен на схеме.



Синтез двух новых серий 1,2,3-триазолотиазолов **3** и **5**

Изучение оптических свойств 4-арил-2-триазолиптиазолов **3** показало, что комбинация электроноакцепторного ( $R^1 = \text{CH}_3\text{CO-C}_6\text{H}_4$ ) и электронодонорного заместителя ( $R^1 = \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ ) приводит к батохромному сдвигу полос поглощения ( $\lambda_{\text{abs}} =$  до 400 нм) и эмиссии ( $\lambda_{\text{em}} =$  до 495 нм) в соединениях **3**. Введение ароматического заместителя  $R^5$  в 5-е положение тиазольного цикла в соединениях **5** привело к появлению желтой и зеленой флуоресценции ( $\lambda_{\text{em}} = 501\text{-}538$  нм).

*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 ПРОИЗВОДНЫХ МЕМАНТИНА И РИМАНТАДИНА

Красноперова К.Д.<sup>(1)</sup>, Штайц Я.К.<sup>(1)</sup>, Ладин Е.Д.<sup>(1,2)</sup>, Словеснова Н.В.<sup>(1,3)</sup>,

Копчук Д.С.<sup>(1,2)</sup>, Зырянов Г.В.<sup>(1,2)</sup>, Русинов В.Л.<sup>(1,2)</sup>

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет

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

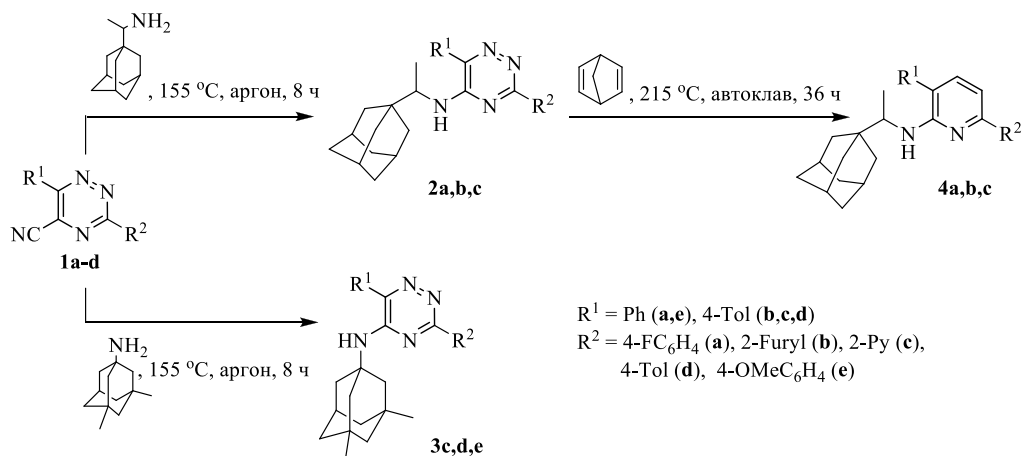
<sup>(2)</sup> Институт органического синтеза УрО РАН

620219, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

<sup>(3)</sup> Уральский государственный медицинский университет

620028, Екатеринбург, ул. Репина, д. 3

Среди биологически активных производных адамантана особенный интерес представляют производные аминокадамантанов, к числу которых относятся такие лекарственные вещества, как мемантин и римантадин. В данной работе мы предлагаем удобный синтетический подход к новым производным мемантина и римантадина, функционализированным по аминогруппе фрагментами таких гетероциклов, как 1,2,4-триазин и пиридин (см. схему).



#### Синтез производных мемантина и римантадина

По результатам исследования путем *inco*-замещения цианогруппы в 5-циано-1,2,4-триазилах **1** были получены производные римантадина **2** и мемантина **3**. Путем взаимодействия соединений **2** с норборнадиеном были успешно получены пиридил-содержащие римантадины **4**. При этом в случае соединений **3** осуществление данного превращения оказалось невозможным.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант №23-73-10158).

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ЯБЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ КАЛОРИМЕТРИИ

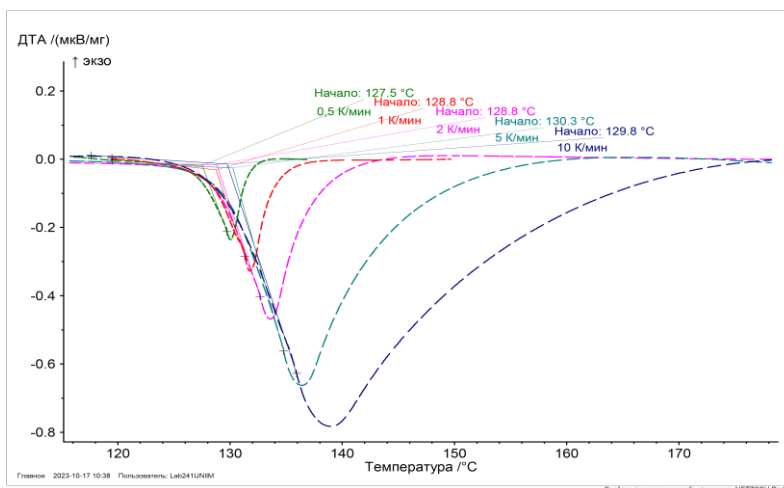
*Крашенинина М.П., Шохина О.С.*

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

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

В 2023 году специалистами УНИИМ – ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» разработан СО состава яблочной кислоты ГСО 12299-2023. Аттестованная характеристика - массовая доля яблочной кислоты. При разработке СО состава яблочной кислоты проведены работы по идентификации материала СО, включающие в себя определение температуры плавления методом дифференциальной калориметрии. Работы выполнены на термоанализаторе синхронном STA 449F5 Jupiter фирмы "NETZSCH-Geratebau GmbH", Германия (номер в Федеральном информационном фонде 60485-15), который был предварительно откалиброван по температуре в диапазоне от 300 К до 1040 К с применением ГСО 2312-82/2316-82, представляющего собой комплект стандартных образцов с аттестованными значениями температур и теплот фазовых переходов.

Определение температуры плавления проведено с учетом рекомендаций ГОСТ Р 55134-2012 «Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 1. Общие принципы», в соответствии с которым рекомендовано проведение измерений при различных скоростях нагрева исследуемого материала, с последующей экстраполяцией данных на нулевое значение скорости нагрева. Кривые ДСК приведены на рисунке.



ДСК кривые, использованные для определения температуры плавления яблочной кислоты

Совпадение экспериментальной (128,19 °С) и теоретической (128 °С) температур плавления является дополнительным критерием идентификации материала стандартного образца.

## СИНТЕЗ [1,2,4]ТРИАЗОЛО[1,5-*a*]ПИРИМИДИНОВ СПЛАВЛЕНИЕМ 1,2,4,5-ТЕТРАЗИНОВ И 2-АМИНООКСАЗОЛОВ

Криночкин А.П., Раммохан А., Копчук Д.С., Зырянов Г.В., Чупахин О.Н.

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

Недавно нашей группой была обнаружена неожиданная способность 2-аминооксазолов выступать в качестве диенофилов в реакциях *aza*-Дильса-Альдера с 1,2,4-триазидами с образованием пиридинов различной структуры (в зависимости от заместителей в составе исходных субстратов) [1,2]. Развитием этой темы стало исследование реакционной способности 2-аминооксазолов при взаимодействии с 1,2,4,5-тетразидами.

Исходные 2-аминооксазолы **1** и тетразин **2** перемешивались без растворителя в течение 8 ч при нагреве до 150 °С в атмосфере аргона. Продукты **3** были выделены колоночной хроматографией. Структура одного из них была доказана методом РСА (см. рисунок).

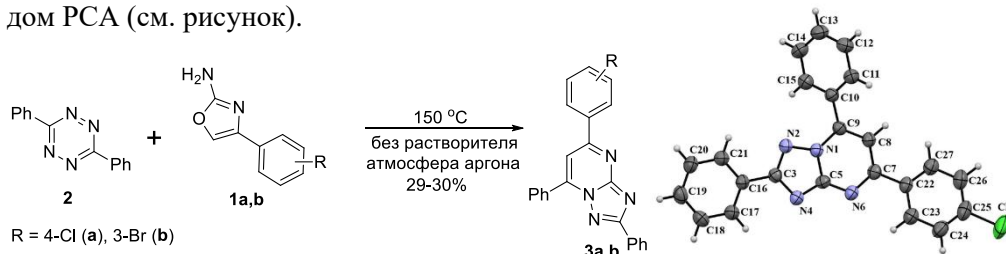


Схема синтеза [1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пириимидинов (слева)  
и структура одного из продуктов (справа)

Полученные продукты представляют из себя [1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пириимидины, потенциально обладающие биологической активностью; в частности, к этому ряду относится противовирусный препарат Триазид®. Следует отметить, что ранее подобные соединения синтезировали в основном либо достройкой 1,2,4-триазольного цикла к пириимидиновому [3], либо, наоборот, построением пириимидинового цикла на основе 3-амино-1,2,4-триазола [4], при этом примеры получения 2,5,7-триарилзамещённых [1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пириимидинов немногочисленны [5].

Преимуществами предложенного нами метода являются доступность исходных соединений, одностадийность, а также реализация в отсутствие катализаторов и растворителей, за счет чего достигается понижение *E*-фактора реакции.

1. Krinochkin A.P. et al. // *Mendeleev Commun.*, 2021, Vol. 31, P. 542–544.
2. Shtaitz Y.K. et al. // *ChemistrySelect*, 2023, Vol. 8, Is. 26, art. № e202300903.
3. Song L. et al. // *J. Org. Chem.* 2015. Vol. 80. P. 7219–7225.
4. Газизов Д.А. и др. // *ХГС*, Т. 55, № 6, С. 573–577.
5. El-Koussi N.A. et al. // *Bull. Pharm. Sci.* 2004. Vol. 27. P. 141–154.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-15-2022-1118 от 29.06.2022).



## СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ФУАЗАНО[3,4-В]ХИНОКСАЛИНА

Крынина Е.М.<sup>(1)</sup>, Квашин Ю.А.<sup>(1,2)</sup>, Русинов Г.Л.<sup>(1,2)</sup>, Вербицкий Е.В.<sup>(1,2)</sup>

<sup>(1)</sup> Институт органического синтеза УрО РАН

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

<sup>(2)</sup> Уральский федеральный университет

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

[1,2,5]Оксадиазоло[3,4-*b*]пиазины (фуразано[3,4-*b*]пиазины) и конденсированные системы на их основе в последнее время привлекают большое внимание исследователей не только как энергоёмкие соединения специального назначения, но и в качестве перспективных соединений для органической электроники и фотовольтаики.

В данной работе рассматривается реакционная способность 5-(гет)арилзамещённых фуразано[3,4-*b*]пиазинов и изучение границ применимости их модификации по реакции Шолля (рис. 1).

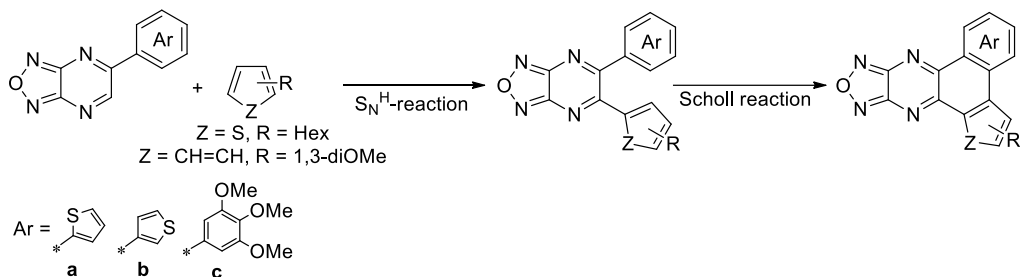


Рис. 1. Схема реакций 5-(гет)арилзамещённых фуразано[3,4-*b*]пиазинов

Новые (гет)ареноаннелированные производные фуразано[3,4-*b*]хиноксалина были получены с помощью двухстадийного синтеза. На первой стадии были получены соответствующие фуразанопиазины с использованием нуклеофильного ароматического замещения водорода с 2-гексилтиофеном и диметилowym эфиром резорцина. Целевые продукты **1-3** были получены с использованием внутримолекулярной реакции Шолля (рис. 2).

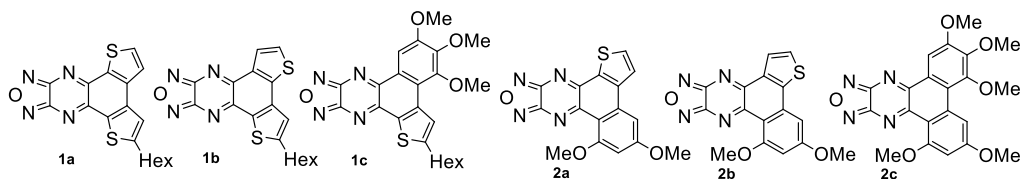


Рис. 2. Целевые продукты синтеза

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 24-23-00084.

**ОСНОВАНИЯ ШИФФА  
НА ОСНОВЕ 4-АРИЛ-2,2'-БИПИРИДИН-6-КАРБАЛЬДЕГИДОВ  
КАК СУРРОГАТЫ 2,2':6',2''-ТЕРПИРИДИНОВ,  
СИНТЕЗ И ПРИКЛАДНЫЕ СВОЙСТВА**

*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 каталитическим и ферромагнитным свойствам, а также их металлокомплексы обладают биологической активностью, включая противоопухолевую, антиоксидантную, антибактериальную и др.

Для получения производных 4-арил-2,2'-бипиридина в данном случае был использован предложенный нами ранее подход, представленный на схеме. Первым этапом синтеза была конденсация Кневенагеля ароматических альдегидов и соли пировиноградной кислоты, полученной *in situ*. Бипиридиновый каркас был построен с использованием метода Крёнке. Восстановление сложноэфирной группы было проведено с участием борогидрида натрия, после чего гидроксиметильная группа была окислена до альдегидной активированным диоксидом марганца. Целевые продукты были получены взаимодействием альдегидов с различными аминами.

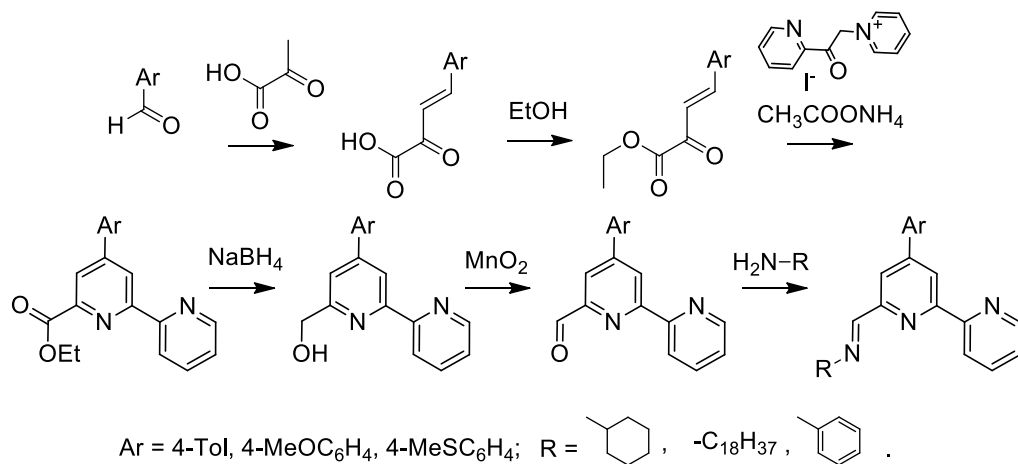


Схема синтеза азометинов

Конечные соединения люминесцируют в ацетонитрильных растворах, значения квантовых выходов при этом достигают 43%. Также нами зафиксирован люминесцентный отклик на добавление катионов цинка (II).

*Исследование выполнено при поддержке Российского Научного Фонда (грант № 23-13-00318).*

## ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И СТРОЕНИЯ 3,7-ДИГИДРОКСИ-7-ТРИФТОРМЕТИЛГЕКСАГИДРОПИРРОЛО[1,2-А]ПИРИМИДИНОВ

Кустова М.С.<sup>(1,2)</sup>, Горяева М.В.<sup>(2)</sup>, Бургарт Я.В.<sup>(2)</sup>, Салютин В.И.<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет,  
620026, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> Институт органического синтеза УрО РАН,  
620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Интерес к синтезу производных пирролопиримидинов обусловлен их широким фармакологическим профилем, так как на их основе созданы лекарственные препараты с противораковым, антимикробным и противовирусным действием [1]. В докладе обсуждается новый мультикомпонентный одnoreакторный подход к получению пирролопиримидинов, соответствующий методам PASE и принципам зелёной химии. В результате трёхкомпонентной циклизации этилтрифторпирувата и метилкетонов с 1,3-диамино-2-пропанолом получена серия 3,7-дигидрокси-7-(трифторметил)гексагидропирроло[1,2-*a*]пиримидин-6(2*H*)-онов в виде одного, двух или трёх диастереомеров в зависимости от метилкетонного компонента (см. схему). Отметим, что применение 1,3-диамино-2-пропанола в качестве динуклеофильного компонента отличает используемую реакцию увеличением числа возможно формирующихся диастереомеров. При этом процесс конкурентной циклизации по *N,O*-центрам динуклеофила в изомерные 2-(аминометил)-6-гидрокси-6-(трифторметил)тетрагидропирроло[2,1-*b*]оксазол-5(6*H*)-оны был зафиксирован только с помощью ГХ–МС.

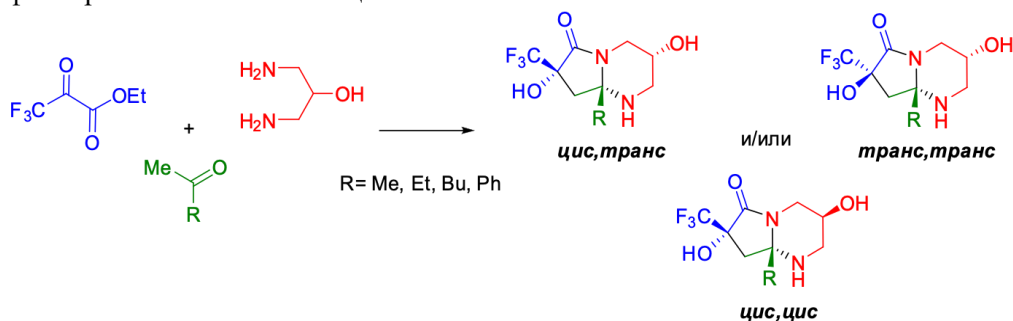


Схема синтеза 3,7-дигидрокси-7-(трифторметил)гексагидропирроло[1,2-*a*]пиримидин-6(2*H*)-онов

Все диастереомеры выделены в индивидуальном виде с помощью колоночной хроматографии или дробной кристаллизации. Их строение установлено на основании данных спектров ЯМР <sup>1</sup>H, 2D <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC/HMBC, <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY/NOESY экспериментов и PCA.

1. Pathania S., Rawal R. K. Pyrrolopyrimidines: An update on recent advancements in their medicinal attributes // Eur. J. Med. Chem. 2018. Vol. 157. P. 503–526.

Работа выполнена в рамках государственного задания (тема № 124020200072-0).

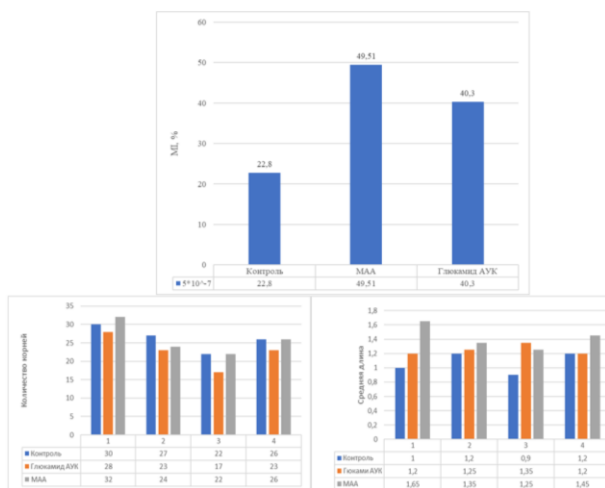
## ИССЛЕДОВАНИЕ ТОКСИЧНОСТИ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АКРИДОНА МЕТОДОМ БИОТЕСТИРОВАНИЯ НА ALLIUM SERA

*Кухарь А.Д., Кометиани И.Б.*

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

Allium-test - универсальный и один из широко используемых токсикогенетических методов биотестирования, позволяющий оценить влияние различных факторов окружающей среды на живые организмы, в особенности - влияние мутагенных факторов.

При исследовании токсического влияния на меристематическую ткань корешков *Allium sera* (лук севок штутгартер ризен) меглюмина акридон ацетата (ММА) и глюкамида акридонуксусной кислоты (глюкамид АУК), было установлено, что растворы исследуемых веществ в концентрациях  $5 \cdot 10^{-7}$  моль/л обладают пролиферативным действием на клетки апекса, что подтверждается повышением митотического индекса. И, следовательно, не оказывает при этом токсического эффекта (см. рисунок). А также можно отметить ростостимулирующую активность исследуемых веществ.



Митотический индекс, изменение прироста корней (количество и длина)

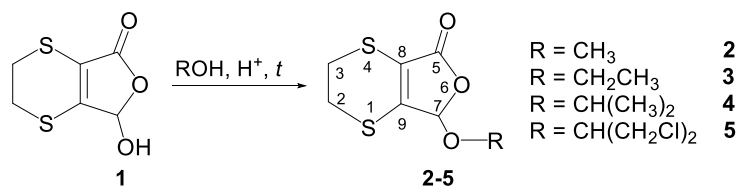
## РЕАКЦИИ РЕГИОСЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ ДИГИДРОДИТИИНОФУРАНОНОВ

Латыпова Л.З.<sup>(1)</sup>, Сайгитбаталова Е.Ш.<sup>(1)</sup>, Лодочникова О.А.<sup>(2)</sup>,  
Тимербаева Г.Р.<sup>(1)</sup>, Чмутова Г.А.<sup>(1)</sup>, Курбангалиева А.Р.<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Казанский (Приволжский) федеральный университет  
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

<sup>(2)</sup> Институт органической и физической химии  
420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8

На протяжении многих лет производные 2(5*H*)-фуранона вызывают интерес многих исследователей, что связано с их высокой реакционной способностью, позволяющей использовать фураноны в качестве структурного звена в органическом синтезе. Ненасыщенный  $\gamma$ -лактонный цикл присутствует в составе многих природных соединений, придавая им различные виды биологической активности. Данная работа выполнена в русле исследований в области разработки селективных и препаративных методов синтеза сульфонов и сульфоксидов сернистых конденсированных бициклических соединений ряда 2,3-дигидро-[1,4]дитиино[2,3-*c*]фуран-5(7*H*)-она. Синтез исходных гетероциклов **2–5** осуществлен при нагревании 7-гидроксидитиинофуранона **1** с соответствующими спиртами в условиях кислотного катализа (см. схему).



Синтез гетероциклов ряда 2,3-дигидро-[1,4]дитиино[2,3-*c*]фуран-5(7*H*)-она

Изучение действия различных окислительных систем на соединения **1–5** показало, что при обработке гетероциклов *m*-хлорнадбензойной кислотой в мягких условиях (Et<sub>2</sub>O, –12 °С) происходит региоселективное окисление до моносульфоксидов с сульфинильной группой у атома серы S<sup>4</sup>. Последние образуются в виде двух диастереомеров с преобладанием *RS,SR*-изомеров, которые были выделены в индивидуальном виде и охарактеризованы спектральными методами и методом рентгеноструктурного анализа. Наблюдаемая селективность окисления атома серы S<sup>4</sup> в молекулах дитиинофуранонов **1–5** была объяснена топологическими индексами Бейдера, а именно: соответствующей большей величиной электронной плотности в критических точках лапласиана при атоме S<sup>4</sup> (расчеты проведены в программе AIMALL при расчете и анализе данных методом B3LYP/6-31++G(d,p)).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 23-73-10182).

## СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ НА БАЗЕ ИНДОЛО[3,2-*b*]КАРБАЗОЛА

Лобанов Д.С.<sup>(1,2)</sup>, Казин Н.А.<sup>(1)</sup>, Степарук А.С.<sup>(1)</sup>,  
Иргашев Р.А.<sup>(1)</sup>, Русинов Г.Л.<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Институт органического синтеза УрО РАН  
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22  
<sup>(2)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Карбазольная система, благодаря своим уникальным фотофизическим свойствам, неоднократно применялась для дизайна молекул красителей для ячеек Гретцеля. Индоло[3,2-*b*]карбазол можно рассматривать как  $\pi$ -расширенный вариант карбазола, сохраняющий присущую ему высокие химическую стабильность и электронодонорные свойства.

В ходе выполнения данной работы проведена прямая функционализация каркаса 6,12-диарилиндолокарбазола путем ацилирования терминальных бензольных колец с образованием симметричных бифункциональных производных. Также показан синтетический путь формирования тиофенового цикла с последующей его функционализацией через ряд классических реакций боковой цепи. Синтезированы два красителя для солнечных батарей, на их основе собраны экспериментальные ячейки и измерен их КПД. Для соединения **6a** КПД = 1.92 %, а для **6b** КПД = 3.29 %. Установлено, что наличие атома фтора в фенильном заместителе положительно влияет на производительность светопреобразующей ячейки.

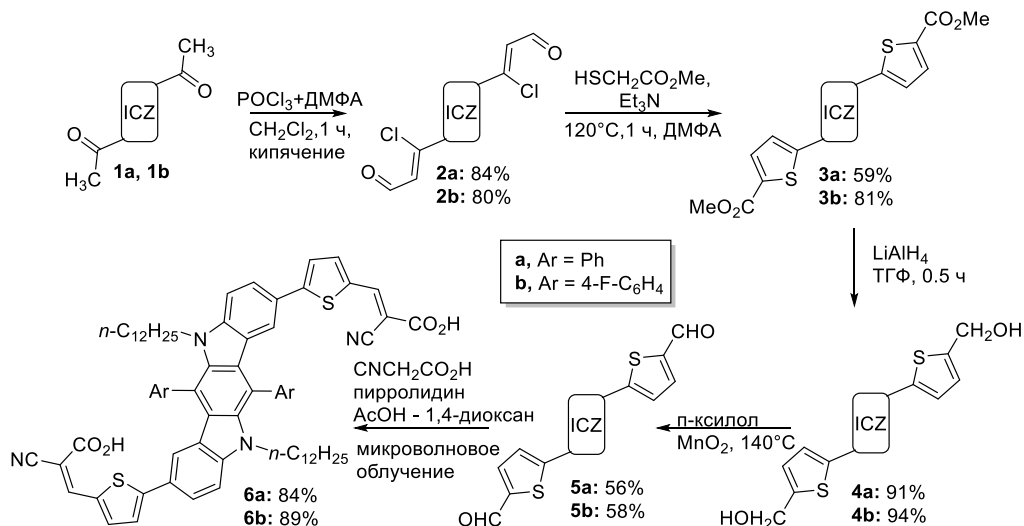


Схема синтеза красителей

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-13-00234П.

**МОДИФИКАЦИЯ АРХИТЕКТУРЫ РУТЕНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ТИПА ХОВЕЙДЫ-ГРАББСА: СОЧЕТАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ И УСТОЙЧИВОСТИ В РЕАКЦИИ МЕТАТЕЗИСА ОЛЕФИНОВ***Логвиненко Н.А., Волчков Н.С., Антонова А.С., Васильев К.А., Зубков Ф.И.*Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы  
117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6

Образование углерод-углеродной связи имеет фундаментальное значение в области синтетической химии. Открытие катализируемой реакции метатезиса олефинов позволило упростить синтез фармацевтических препаратов и проложить путь к получению новых материалов из неостребованных побочных продуктов нефтепереработки.

Рутениевые бензилиденные комплексы зарекомендовали себя как эффективные катализаторы различных типов реакций метатезиса олефинов. Ранее нашей исследовательской группой был продемонстрирован высокий потенциал расширения хелатного цикла с пяти- до шестичленного. Настоящее исследование направлено на синтез и изучение каталитических свойств катализаторов типа Ховейды-Граббса, содержащих тридентатный бензилиденный лиганд (см. схему).

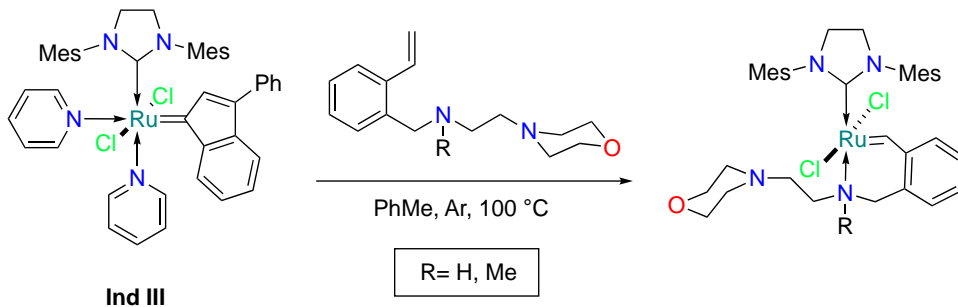


Схема синтеза катализаторов типа Ховейды-Граббса

Было обнаружено, что описываемые катализаторы проявляют каталитическую активность при повышенных температурах, в том числе, в растворах спиртов (подобные условия являются неподходящими для катализа большинством известных комплексов этого типа). Сочетание повышенной стабильности и эффективности позволяет расширить границы применимости новых комплексов в различных промышленных процессах.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1-АНТИПИРИЛЗАМЕЩЕННЫХ-1H-ПИРРОЛ-2,3-ДИОНОВ С 1,3-N,N-БИНУКЛЕОФИЛАМИ

Лядов В.А., Макрушин Д.Е., Денисламова Е.С.

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

Наличие нескольких электрофильных центров в молекулах 4-ароил-5-метоксикарбонил-1H-пиррол-2,3-дионов позволяет осуществлять реакции нуклеофильного присоединения и реакции гетероциклизации, получая новые биологически активные соединения. В качестве таких реагентов могут быть использованы различные 1,3-N,N-бинуклеофилы: мочевины, тиомочевина, тиосемикарбазид, 1,3-дифенилгуанидин. Так, например, 1-антипирил-4-ароил-5-метоксикарбонил-1H-пиррол-2,3-дионы взаимодействуют с этими веществами по схеме:

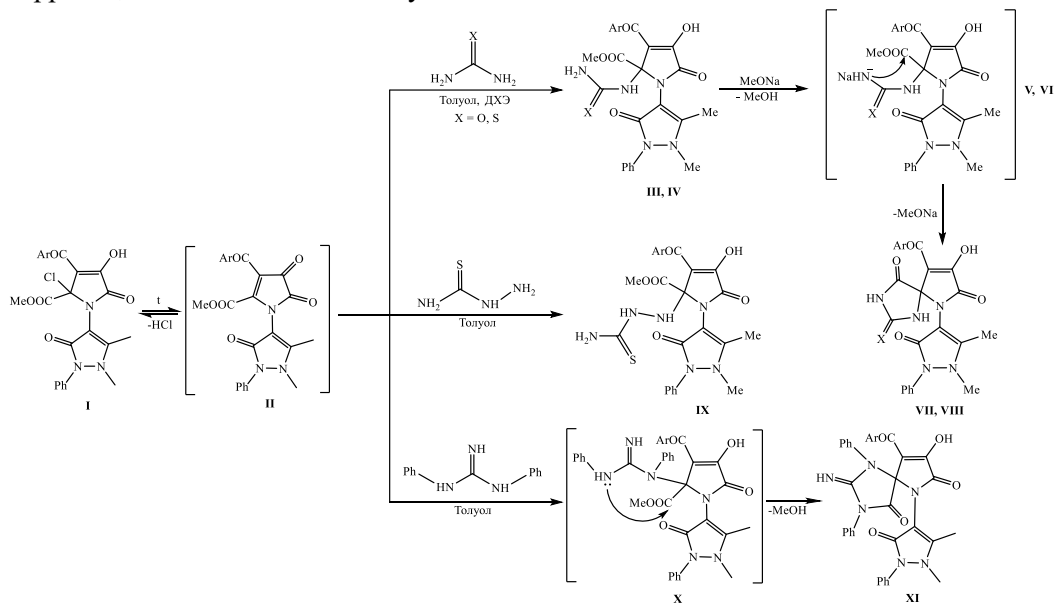


Схема взаимодействия 1-антипирил-4-ароил-5-метоксикарбонил-1H-пиррол-2,3-дионов с мочевиной, тиомочевиной и 1,3-дифенилгуанидином

Электронодефицитный атом углерода в пятом положении пиррольного цикла соединений **II** является центром нуклеофильной атаки. Мочевина и тиомочевина при взаимодействии с соединениями **II** образуют аддукты **III, IV**, способные к спирогетероциклизации под действием метилата натрия с образованием системы спиро[имидазол-2,2'-пиррола] **VII, VIII**.

Тиосемикарбазид вступает в реакцию присоединения с образованием продуктов **IX**. Взаимодействие с 1,3-дифенилгуанидином приводит к образованию системы спиро[имидазол-2,2'-пиррола] – продуктов **XI**.



## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1-АНТИПИРИЛЗАМЕЩЕННЫХ-1*H*-ПИРРОЛ-2,3-ДИОНОВ С 1,4-БИНУКЛЕОФИЛАМИ

Лядов В.А., Шаврина Н.В., Денисламова Е.С.

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

Антипирилзамещенные 1*H*-пиррол-2,3-дионы реагируют с 1,4-*N,N*-бинуклеофилами, например, *o*-фенилендиамином с образованием замещенных пирроло[2,3-*b*]хиноксалинов **III**, проявляющие анальгетическую активность. Реакция протекает через промежуточное присоединение аминогруппы в положение  $C^5$  пирролдионного цикла с последующей атакой аминогруппой на карбонильный атом углерода ароильного фрагмента.

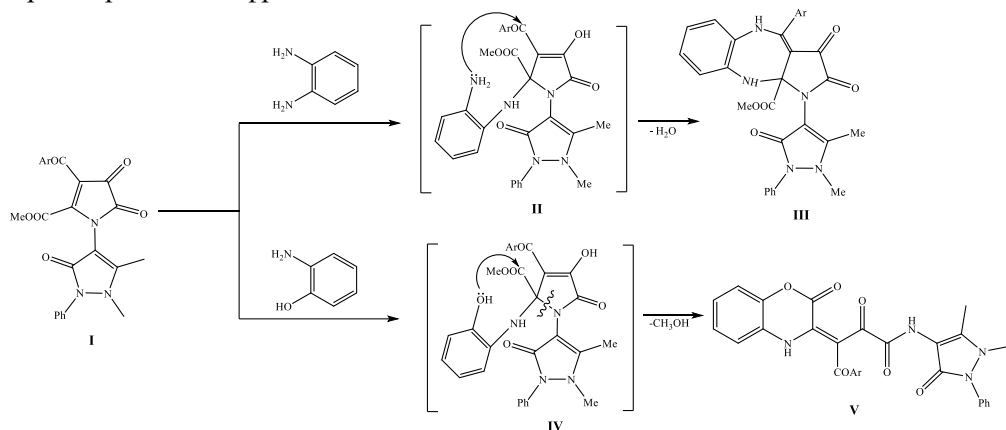


Схема реакции антипирилзамещенного 1*H*-пиррол-2,3-диона с 1,4-*N,O*-бинуклеофилами

Иначе протекает реакция нуклеофильного присоединения с 1,4-*N,O*-бинуклеофилами, например, с *o*-аминофенолом (см. схему). Первоначально происходит нуклеофильная атака аминогруппой 1-антипирил-4-ароил-5-метоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионов **I** в положение  $C^5$  пирролдионного цикла, аналогично *o*-фенилендиамином. При длительном нагревании происходит рециклизация с разрывом связи  $N^1-C^5$  и образованием 4*H*-бензо[*b*][1,4]оксазинов **V**. Отличающееся направление реакции связано с низкой нуклеофильностью  $OH$ -группы.

Для полученных аддуктов **V** предсказана высокая жаропонижающая, противовоспалительная и анальгетическая активности:  $P_a > P_i$ ,  $P_a > 0.8$ ,  $P_i < 0.06$ , где  $P_a$  – оценка вероятности наличия каждого вида активности,  $P_i$  – оценка вероятности отсутствия каждого вида активности, с использованием программы PASSOnline. На общедоступной платформе SWISSadme было установлено соответствие правилам Липински и Вебера и предсказано, что вещества хорошо всасываются в ЖКТ и не проходят через гематоэнцефалический барьер. На данный момент вещества **V** исследуются *in vivo* на анальгетические свойства и получены данные об отсутствии острой токсичности.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ $\alpha$ -ДИКЕТОНОВ В УСЛОВИЯХ УФ-ВИД ОБЛУЧЕНИЯ

Макимова Е.А., Ширяев В.А., Климочкин Ю.Н.

Самарский государственный технический университет  
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

Фотохимия карбонильных соединений является одной из важных областей исследования в органической химии и химии атмосферы. Карбонильные соединения, содержащиеся в воздухе, являются важными вторичными продуктами окисления практически всех углеводов. Альдегиды и кетоны оказывают значительное влияние на образование фотохимического смога, а некоторые из них являются токсичными загрязнителями воздуха и мутагенами. В связи с вышеизложенными фактами возникает большой интерес к атмосферной химии и фотохимии данных соединений и их производных. В свою очередь, каркасные углеводороды, содержащие карбонильные фрагменты, представляют значительный интерес для изучения как потенциальные биологически активные вещества.

При введении в фотохимическую реакцию гомоадамantan-4,5-диона **1** с толуолом и диметилформамидом в инертной атмосфере при облучении  $\lambda = 450$  нм были выделены продукты фотоприсоединения **2**, **3** и **4** (рис. 1). Образование продукта **4** было доказано косвенно путём проведения гидролиза и наблюдения в масс-спектре молекулярного иона соединения **5** (рис. 2).

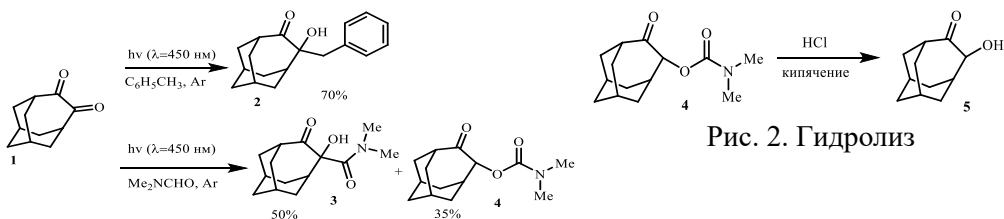


Рис. 2. Гидролиз

Рис. 1. Реакции фотоприсоединения

При облучении камфорхинона **6** в толуоле под действием ультрафиолетового видимого излучения были получены два стереоизомера **7** и **8** в соотношении 1:1 (рис. 3):

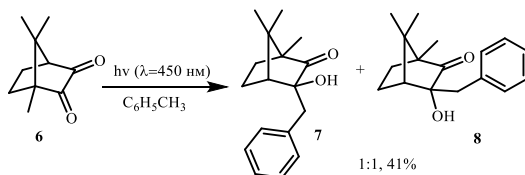


Рис. 3. Получение стереоизомеров

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 23-23-00509.

**СИНТЕЗ БИС(2-ГИДРОКСИЭТИЛ)ГЕКСАН-1,6-ДИКАРБАМАТА***Маленьких Н.А.<sup>(1,2)</sup>, Габов И.С.<sup>(2)</sup>, Пестов А.В.<sup>(1,2)</sup>*<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет

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

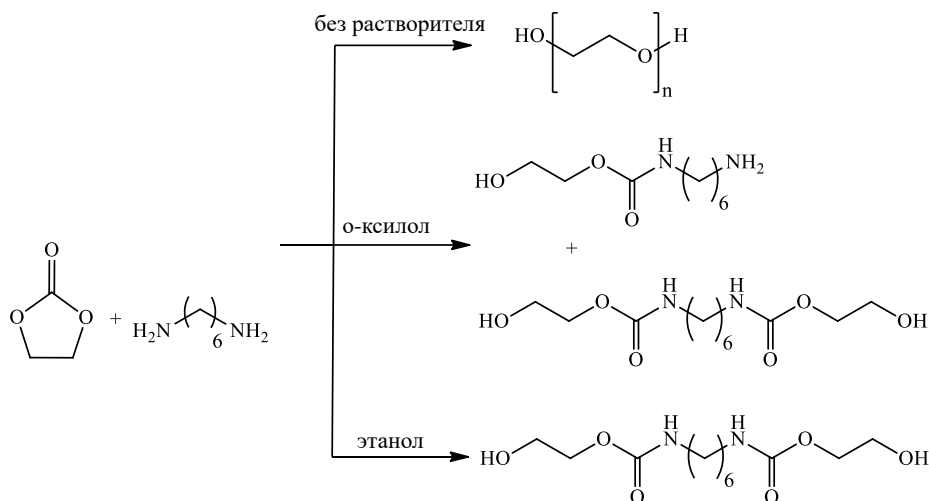
<sup>(2)</sup> Институт органического синтеза УрО РАН

620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Полиуретаны - важные коммерческие полимеры, широко применяемые в качестве герметиков, клеев, покрытий и медицинских материалов для протезирования, за счет их выдающихся механических свойств, стойкости к износу, высокой эластичности и высокой биосовместимости. Сырьем для большинства коммерческих полиуретанов являются высокотоксичные диизоцианаты, получаемые из токсичного фосгена. В связи с этим, поиск альтернативных, экологически безопасных методов синтеза мономеров для производства полиуретанов представляет собой важную задачу органической химии.

Целью данной работы является разработка метода синтеза бис(2-гидроксиэтил)гексан-1,6-дикарбамата путём реакции амидирования этиленкарбоната гексаметилендиамином.

Взаимодействие этиленкарбоната с гексаметилендиамином проводили путём кипячения с обратным холодильником (см. рисунок).



Взаимодействие этиленкарбоната с гексаметилендиамином  
в разных растворителях

Как следует из полученных данных, наибольший выход (98 %) бис(2-гидроксиэтил)гексан-1,6-дикарбамата достигается в случае кипячения этиленкарбоната и гексаметилендиамина в этаноле. Строение и состав полученных продуктов охарактеризованы данными элементного анализа, ИК-Фурье спектроскопии, ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии.

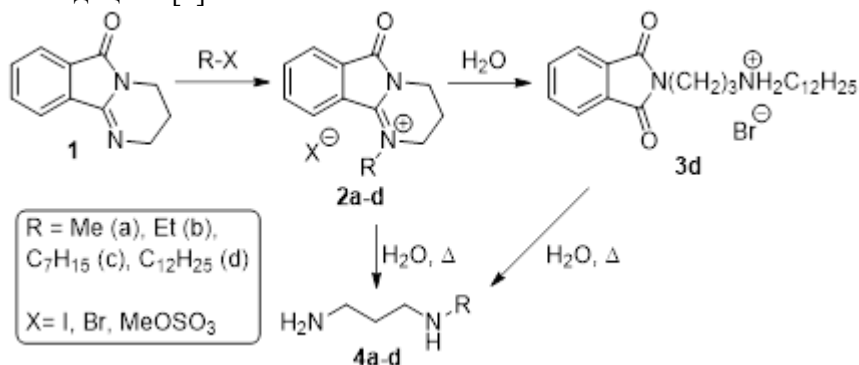
## НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА N-МОНОЗАМЕЩЕННЫХ 1,3-ДИАМИНОПРОПАНОВ

Мартьянов Г.С.<sup>(2)</sup>, Барабанов М.А.<sup>(2)</sup>, Пестов А.В.<sup>(1,2)</sup>

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д.19

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

N-монозамещенные 1,3-диаминопропаны обладают широким спектром полезных свойств. Они нашли применение в качестве флотореагентов в горнодобывающей промышленности [1], а некоторые представители данного класса могут быть использованы в качестве полупродуктов для изготовления лекарств или уже используются в медицине [2].



### Синтез N-монозамещенных 1,3-диаминопропанов

Разработанный метод синтеза заключается в алкилировании дигидропиримидиноизоиндолона **1** с образованием кватернизованных соединений **2**, которые затем подвергают гидролизу до целевых диаминов **4**.

Известно, что с увеличением длины алкильного заместителя реакционная способность алкилирующих реагентов падает. Поэтому реакцию дигидропиримидиноизоиндолона **1** с диметилсульфатом, метил- и этилийодидами проводили в ацетонитриле при RT; при использовании гептилийодида и додецилбромиды реакцию вели при нагревании до 150°C без растворителя.

Обнаружено, что соль **2d** при нагревании в ацетоне с эквивалентным количеством воды легко гидролизует до замещенного фталимида **3**, а при сушке соли **2d** на воздухе при RT наблюдали частичный гидролиз. Установлено, что целевые диамины **4** могут быть легко получены путем избыточного гидролиза как кватернатов **2**, так и фталимидов **3**.

1. Jiang, Yuren, et al. Preparation of substituted amine compound for reverse flotation of bauxite / Pat. CN1445209 (2003).

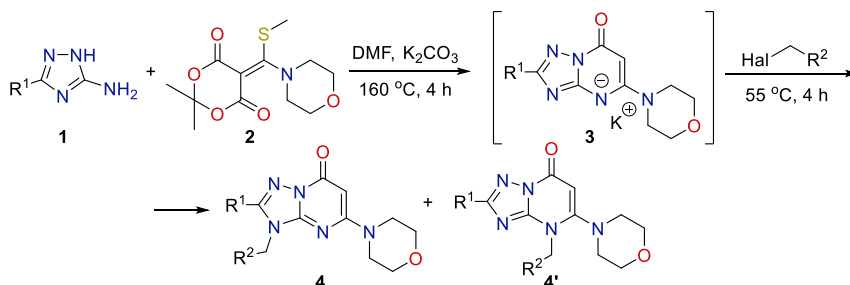
2. Fernandes, Fabio de Souza, et al. Anthelmintic effects of alkylated diamines and amino alcohols against *Schistosoma mansoni* // BioMed Research International 2013, Article ID 783490, 10 pp.

## РАЗРАБОТКА ПОДХОДА К СИНТЕЗУ 3-АЛКИЛ-5-*R*-АМИНО[1,2,4]ТРИАЗОЛО[1,5-*a*]ПИРИМИДИН-7-ОНОВ

Марусич И.В., Ляпустин Д.Н., Файзуллина Д.Ф., Уломский Е.Н., Русинов В.Л.

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

Онкологические заболевания представляют серьезную проблему в современном мире. Основной причиной возникновения опухоли являются генетические изменения. Именно по этой причине при разработке лекарственных средств особое внимание ученые уделяют биоизостерам пуриновых оснований. Их структурная аналогия с природными соединениями позволяет предположить, что такие гетероциклы способны встраиваться в ДНК, разрушая опухоль. К данным соединениям можно отнести 3-алкил-5-*R*-амино[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидин-7-оны, зарекомендовавшие себя в качестве селективных ингибиторов ферментов, участвующих в регуляции роста и пролиферации опухолевых клеток. В литературе представлен многостадийный метод синтеза подобной гетероциклической матрицы, включающий в себя хлордезоксигенирование гидроксилпроизводных с последующим гидролизом галогенидов. Мы разработали более легкий способ получения подобных структур, основанный на гетероциклизации аминотриазолов **1** с *N,S*-ацетальными производными кислоты Мельдрума **2** с последующим алкилированием образующегося гетероцикла **3** (см. схему).



### Способ получения 3-алкил-5-*R*-амино[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидин-7-онов

Так, нагревание при 160 °С аминотриазолов **1** с производным кислоты Мельдрума **2** в присутствии карбоната калия приводит к образованию солей 5-*R*-амино[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидин-7-онов **3**, которые могут без выделения вступать в реакцию алкилирования в аналогичных условиях при меньшей температуре. Кроме того, в результате алкилирования образуются изомеры **4** и **4'**, разделение которых осуществляется с помощью колоночной хроматографии. Таким образом, в настоящей работе удалось получить соединения **4** в условно 1 стадию, вместо представленных в литературе **5**, что открывает доступ к соединениям, проявившим противоопухолевую активность.

Работа выполнена в рамках соглашения с Министерством науки и высшего образования № 075-03-2023-006 от 16.01.2023 (номер темы FEUZ-2023-0021).

## РЕАКЦИИ ГЕТЕРОКУМУЛЕНОВ КАК МЕТОД ПОСТРОЕНИЯ НОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

*Масливец А.Н.*

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

Исследованы перициклические превращения диоксогетероциклов и гетерокумуленов на их основе, в том числе реакции Дильса-Альдера и диполярного циклоприсоединения. Разработаны новые подходы к построению биологически подобных гетероциклических систем.

Ранее показано, что при термическом декарбонилировании фуран-2,3-дионов и N-замещенных 1*H*-пиррол-2,3-дионов, в том числе анелированных различными гетероциклами по стороне [e], образуются гетерокумулены (ароилкетены и имидоилкетены). Химическое поведение имидоилкетенов во многом зависит от природы заместителя при N-1.

Обнаружено, что N-(дифениленамино)пирролдионы подвергаются легкой экструзии CO при повышенных температурах, в результате чего образуются цвиттер-ионные азометинимины (дигидропиразолонны), которые могут быть представлены енолят-иминиевой 1,4-дипольной резонансной формой. В отсутствие диполярофилов с высокими выходами образовывались продукты [4+4]-циклодимеризации – бис(пиразоло)диоксадиазоцины. Дипиразолодиоксадиазоцины представляют собой стабильные при хранении «готовые к использованию» прекурсоры для получения *in situ* енолят-иминиевых 1,4-диполей.

Генерирование гетерокумуленов и азометиниминов в присутствии алкилвиниловых эфиров, альдегидов, кетонов, кетенов, нитрилов и изоцианидов приводит к образованию соответствующих продуктов циклоприсоединения и диполярного циклоприсоединения соответственно.

Гетероциклизации гетерокумуленов представляют собой новые направления построения ранее недоступных и малодоступных карбонильных производных гетероциклов и конденсированных гетероциклических систем.

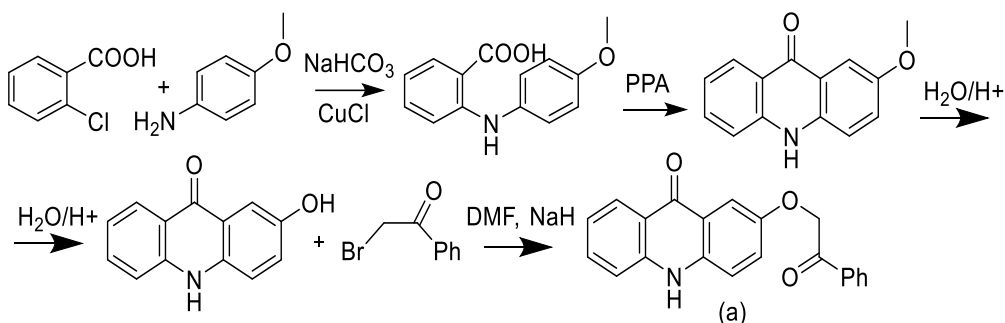
Исследована токсичность, противомикробная, противовоспалительная, анальгетическая, антигипоксическая, психотропная и другие виды биологической активности представителей синтезированных соединений. Большинство из изучаемых соединений являются производными ацилпировиноградных кислот, структурно близких к естественным метаболитам живого организма, что обосновывает поиск биологически активных веществ среди продуктов синтеза.

В докладе представлены результаты более 40 опубликованных статей и более 10 полученных патентов РФ на способы синтеза и физиологическую активность за 2020-2024 гг.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект № FSNF-2023-0004).*

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ  
2-(2-ОКСО-2-ФЕНИЛЭТОКСИ)АКРИДОНА**Меренкова А.М.<sup>(1)</sup>, Кудрявцева Т.Н.<sup>(1)</sup>, Климова Л.Г.<sup>(2)</sup><sup>(1)</sup> Курский государственный университет  
305000, г. Курск, ул. Радищева, д. 33<sup>(2)</sup> Курский государственный медицинский университет  
305401, г. Курск, ул. Карла Маркса, д. 3

Производные акридона, обладающие способностью к интеркаляции к ДНК, являются основой для синтеза ряда новых соединений, которые проявляют антибактериальные, антигрибковые, противовирусные свойства. Ранее было показано, что производные акридонов, содержащие гидроксильную группу, избирательно реагируют с фенолбромидом, образуя О-алкилированное производное. Нами был осуществлен синтез 2-(2-оксо-2-фенилэтокси)акридона по схеме, представленной ниже.



Синтез 2-(2-оксо-2-фенилэтокси)акридона

Структура полученного соединения **(a)** подтверждена методом хромато-масс-спектрометрии.

Нами осуществлена предварительная оценка реакционной способности соединения **(a)** в реакциях нуклеофильного присоединения при взаимодействии с некоторыми азотистыми основаниями, а также в качестве карбонильной компоненты в реакции с некоторыми ароматическими альдегидами. В качестве азотистых оснований использовали тиосемикарбазид, солянокислый гидроксиламин. В реакции конденсации в качестве карбонильной компоненты использовали п-нитробензальдегид.

С помощью программного комплекса Pass Online показано, что полученные соединения представляют потенциальный интерес в качестве антибактериальных средств, обладая вероятной активностью по отношению к таким микроорганизмам, как *Yersinia pestis*, *Burkholderia pseudomallei*, *Staphylococcus aureus subsp. aureus* MW.

## СИНТЕЗ (*R*)-ЭНАНТИОМЕРОВ 6-ЗАМЕЩЁННЫХ 3,4-ДИГИДРО-3-МЕТИЛ-2*H*-[1,4]БЕНЗОКСАЗИНОВ

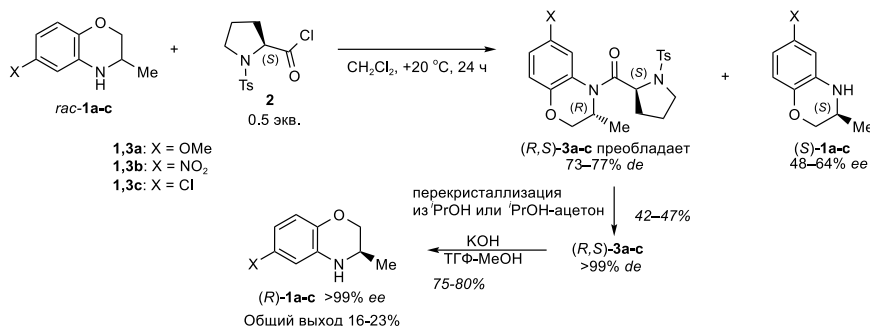
Мещерякова Е.А.<sup>(1,2)</sup>, Чулаков Е.Н.<sup>(2)</sup>, Тумаилов А.А.<sup>(1,2)</sup>,  
Левит Г.Л.<sup>(2)</sup>, Краснов В.П.<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> Институт органического синтеза УрО РАН  
620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Энантимерно чистые амины широко распространены в природе и входят в состав многочисленных биологически активных соединений. Для получения энантиочистых соединений широко используют метод кинетического разделения (КР) рацематов, в котором под действием хирального нерацемического агента один из энантиомеров образует продукт быстрее, чем другой.

Для получения (*R*)-энантиомеров 3,4-дигидро-3-метил-2*H*-[1,4]бензоксазинов **1a-c**, содержащих метокси-, нитро- или хлор-заместитель в положении 6, мы применили метод КР рацематов в результате ацилирования хлорангидридом *N*-тозил-(*S*)-пролина (**2**). Кинетическое разделение рацемических аминов **1a-c** проводили при мольном соотношении амин–хлорангидрид 2:1 в дихлорметане при +20 °С в течение 24 ч. В результате реакции ацилирования происходило преимущественное образование (*R,S*)-амидов **3a-c** (73-77% *de*), а непрореагировавшие амины были обогащены (*S*)-энантиомерами (48-64% *ee*).



Перекристаллизация диастеремерно обогащенных (*R,S*)-амидов **3a-c** из  $i\text{PrOH}$  или из смеси  $i\text{PrOH}$ -ацетон приводила к индивидуальным (*R,S*)-амидам. Щелочной гидролиз (*R,S*)-амидов приводил к (*R*)-энантиомерам бензоксазинов (>99% *ee* по данным ВЭЖХ на хиральной неподвижной фазе).

Таким образом, в результате диастереоселективного ацилирования рацемических 6-замещенных 3,4-дигидро-3-метил-2*H*-[1,4]бензоксазинов хлорангидридом *N*-тозил-(*S*)-пролина в ходе кинетического разделения получены индивидуальные (*R*)-энантиомеры 6-метокси-, 6-хлор- и 6-нитро-3,4-дигидро-3-метил-2*H*-[1,4]бензоксазинов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема № 124020200038-6).



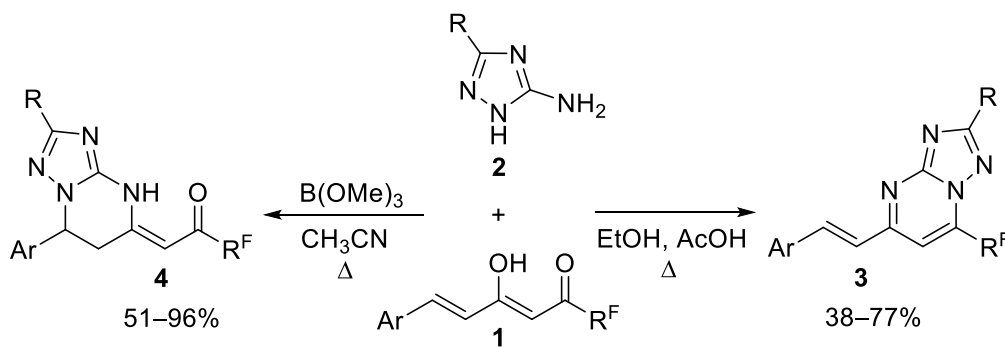
**1-ПОЛИФТОРАЛКИЛ-3-СТИРИЛ-1,3-ДИКЕТОНЫ  
В СИНТЕЗЕ [1,2,4]ТРИАЗОЛО[1,5-*a*]ПИРИМИДИНОВ  
И 6,7-ДИГИДРО-4Н-[1,2,4]ТРИАЗОЛО[1,5-*a*]ПИРИМИДИНОВ**

*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

Изучено взаимодействие 1-полифторалкил-3-стирил-1,3-дикетонов **1** с 3(5)-амино-1,2,4-триазолами **2**. При кипячении в смеси EtOH и AcOH (2:1) в течение 8–10 ч реакция эндионов **1** с аминотриазолами **2** преимущественно протекает по 1,3-дикетонному фрагменту эндиона и сопровождается образованием [1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидинов **3**, в то время как при кипячении в ацетонитриле в течение 2–8 ч в присутствии 4 экв. триметилбората основными продуктами реакции являются 6,7-дигидро-4Н-[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидины **4**, образующиеся в результате присоединения аминотриазола к фрагменту  $\alpha,\beta$ -непредельного кетона (см. рисунок). Обсуждается влияние природы заместителей R, R<sup>F</sup> и Ar на выходы продуктов и селективность процесса.



R<sup>F</sup> = CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>H, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H, C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>;

Ar = Ph, 4-Me<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-furyl;

R = H, Me, CF<sub>3</sub>

Строение [1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидинов **3** и 6,7-дигидро-4Н-[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидинов **4** подтверждено методами спектроскопии ЯМР и РСА.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект 123031300049-8).

**СИНТЕЗ ПЕПТИДОМИМЕТИКОВ НА ОСНОВЕ  
1-АДАМАНТАНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ  
С ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ АНТИМИКРОБНОЙ АКТИВНОСТЬЮ**

*Наметкина А.А., Ясонов В.С., Красникова Н.В.*

Ярославский государственный технический университет  
150023, г. Ярославль, пр-кт Московский, д. 88

В настоящее время уделяется большое внимание изучению N-ацилзамещенных коротких пептидов и пептидомиметиков в связи с их высокой биосовместимостью и биоразлагаемостью в окружающей среде.

Основной целью исследования являлся синтез различных N-ацилпептидомиметиков, содержащих комбинацию каркасного адамантана и дипептида. Несмотря на известные фармакологические свойства производных адамантана, их антимикробные свойства остаются наименее изученными [1, 2].

Главной задачей исследования являлось модификация известных фармакологически активных пептидов адамантильным радикалом при оптимальных условиях проведения синтеза.

Был осуществлён синтез аминокислотных производных адамантанкарбонической кислоты, содержащих остатки следующих аминокислот: D,L-фенилаланина, L-валина, D,L-триптофана с выходами целевого продукта 86,3%, 78,25% и 55% соответственно.

В качестве методов исследования и анализа полученных пептидомиметиков использовались тонкослойная хроматография, ИК- и <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопия, подтвердившие структуры образовавшихся соединений.

Таким образом, были получены соединения, потенциально имеющие фармакологическое применение за счёт ярко выраженных антимикробных свойств, благодаря включенному в структуру фрагменту адамантана и остаткам таких аминокислот как триптофан и фенилаланин.

Для новых синтезированных соединений и их аналогов с одним аминокислотным остатком [3], проведено скрининговое исследование антибактериальной (культуры *E. Coli*, *E. Coli* C600, *S. Aureus*, *Staphylococcus*) и противогрибковой (культура *Candida*) активностей *in vitro* и острой токсичности *in vivo*, а так же проведен анализ влияния боковых радикалов и длины пептидной цепи на выше перечисленные свойства.

1. R. K. Sharma, R. P. Reddy, W. Tegge and R. Jain, *J. Med. Chem.* 2009, Vol. 52. P. 7421–7431.

2. S. A. Cochrane, C.T. Lohans, J. R. Brandelli, G. Mulvey et al., *J. Med. Chem.* 2014, Vol. 57. P. 1127–1131.

3. S. V. Krasnikov, T. A. Obuchova, O. A. Yasinskii, and K. V. Balakin, *Tetrahedron Lett.* 2004, Vol. 4. P. 711–714.

**РЕКОНСТРУКТИВНАЯ МЕТОДОЛОГИЯ В СИНТЕЗЕ ПУРИНОВ**

Неймаш А.О., Уломский Е.Н., Федотов В.В., Русинов В.Л.

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

Азолоазины представляют собой один из примечательных классов азотсодержащих гетероциклов. Важными природными веществами такого типа являются пурины и производенные от них нуклеозиды и нуклеотиды. Методы структурной модификации пуринов и производных разнообразны и включают в себя создание самих пуринов и их гликозидных и нуклеотидных компонентов.

В качестве новых подходов для получения пуриновых систем нами предложена синтетическая стратегия, основанная на синтезе тетразолопиримидинов (см. схему 1).

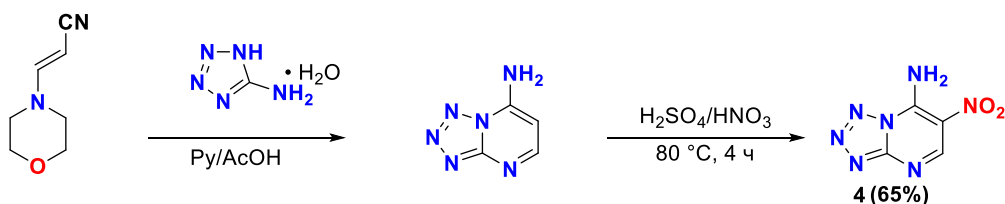


Схема 1. Синтез нитротетразоло[1,5-а]-пиримидин-7-амина

Следующим этапом исследования стала разработка методов восстановления нитротетразоло[1,5-а]пиримидин-7-амина (см. схему 2).

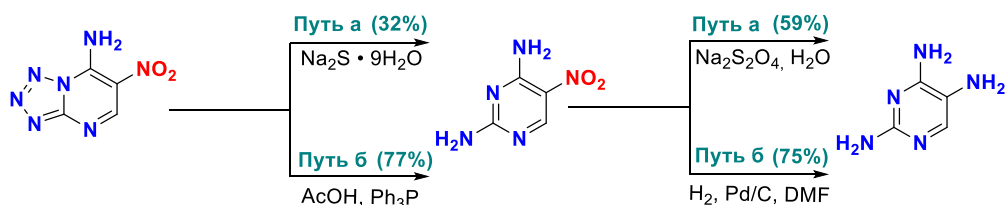
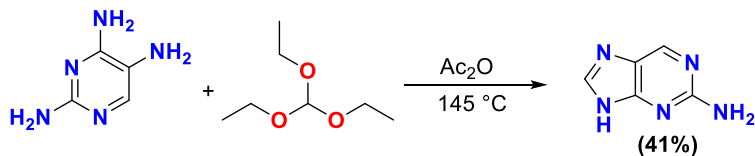


Схема 2. Получение 2,4,5-триаминопиримидина

Конечным этапом реализации предлагаемой синтетической стратегии являлась гетероциклизация 2,4,5-триаминопиримидина в 2-аминопурин.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №23-23-00642.

## СИНТЕЗ ПИРИДИНСОДЕРЖАЩИХ КАРБАМОДИТИОАТОВ

Нурболова А.К.<sup>(1,2)</sup>, Ю В.К.<sup>(1)</sup>, Калдыбаева А.Б.<sup>(1,3)</sup>

<sup>(1)</sup> Институт химических наук

050010, Казахстан, г. Алматы, ул. Ш. Уалиханова, д. 106

<sup>(2)</sup> Казахстанско-британский технический университет

050000, Казахстан, г. Алматы, ул. Толе би, д. 59

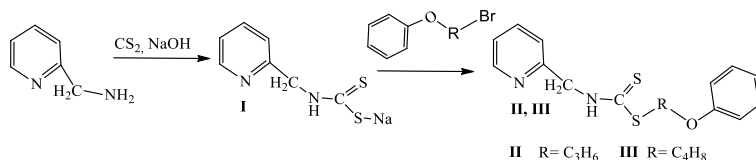
<sup>(3)</sup> Казахский национальный университет

050040, Казахстан, г. Алматы, ул. Фараби, д. 71

Карбамодитиоаты - широко распространенный класс серосодержащих органических соединений, имеющий разнообразное применение в органической химии. Они используются в качестве ключевых промежуточных продуктов, фунгицидов и пестицидов в сельском хозяйстве, а также добавок в процессе вулканизации каучука и обратимых полимеризаций с фрагментацией цепи.

Целью настоящего исследования является разработка эффективного метода синтеза карбамодитиоатов на основе производных пиридина с последующим изучением их свойств для потенциального применения.

В рамках исследования разработан новый подход к синтезу карбамодитиоатов на основе пиридин-2-илметанамина. Используя оптимальные пропорции пиридин-2-илметанамина, сероуглерода и гидроксида натрия, проведен синтез (пиридин-2-илметил)карбамодитиоата натрия **I** (97 %). Взаимодействием (пиридин-2-илметил)карбамодитиоата натрия **I** с 3-феноксипропил- и 4-феноксипропилбромидами в ацетоне в течение 3 ч при комнатной температуре в условиях ультразвукового промотирования получены тиоэфир **II**, **III** с выходами 65 и 79 %. Кроме того, выдерживание реакционной смеси в течение 60 сек в микроволновом реакторе (80 W) привели к образованию продуктов **II**, **III** с выходами 55 и 38 %, соответственно (см. схему). Полученные продукты реакции представляют собой вязкие масла.



В ИК спектрах тиоэфиров **II**, **III** имеются интенсивные полосы поглощения C=S группы при 1242 и 1243  $\text{cm}^{-1}$ , полосы поглощения C-S группы при 691 и 693  $\text{cm}^{-1}$ , C-N связи в ароматическом кольце поглощаются при 3035 и 3064  $\text{cm}^{-1}$ . Анализ данных спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединений **II**, **III** также подтверждает их структуру. Атомы углерода C=S связей резонируют в области слабого поля  $\delta$  179.20-181.35 м.д. Сигналы атомов углерода фенильной групп расположены в области слабого поля  $\delta$  112.71-161.54 м.д.

*Работа выполнена при финансовой поддержке МНВО РК, грант AP19675500*

## СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТИЛСУЛЬФАТОВ N-АЛКИЛПИРИДИНИЯ

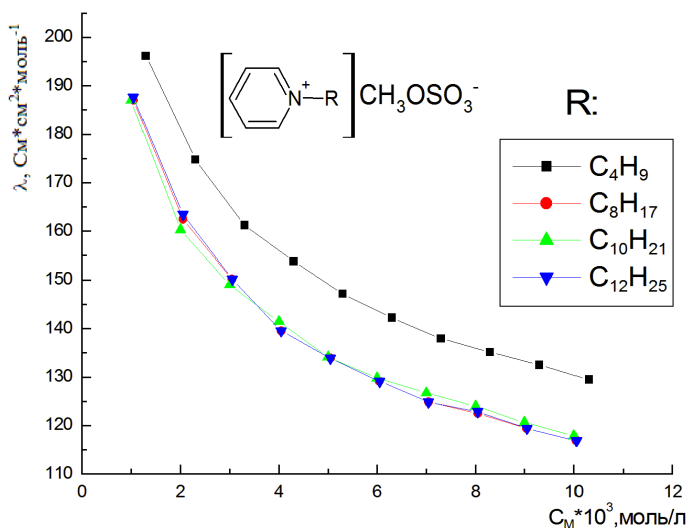
Оликсюк А.В.

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

Ионные жидкости (ИЖ) являются хорошими примерами неотерных растворителей, которые рассматриваются в качестве технологических растворителей, и они находят применение в качестве катализаторов, пластификаторов, покрытий, растворителей биомассы и электролитов для аккумуляторных батарей.

Целью данной работы был синтез и изучение электропроводности N-алкилпиридиниевых ионных жидкостей с метилсульфат-анионом. Ионные жидкости были получены из галогенидов N-алкилпиридиния, путем метатезиса галогенид-аниона на  $\text{OSO}_3\text{CH}_3^-$  - анион. Исходные галогениды были получены в результате реакции алкилирования пиридина алкилгалогенидами.

Проведено кондуктометрическое исследование разбавленных растворов ИЖ в ацетонитриле. Графики зависимости эквивалентной электропроводности (ЭП) от концентрации были построены на основе расчетов и представлены на рисунке.



Зависимости эквивалентной ЭП метилсульфатов N-алкилпиридиния в ацетонитриле от концентрации при 25 °C

Синтезированные соединения представляют собой жидкости и твердые вещества от кремового до оранжевого цвета. Хорошо растворимы в полярных органических растворителях и в воде. Структура подтверждена данными ИК-спектроскопии.

### ТРИФТОРМЕТИЛСОДЕРЖАЩИЕ АНАЛОГИ 1,2,4,5-ТЕТРАКЕТОНА В РЕАКЦИЯХ С ГИДРАЗИНАМИ

Осипова Е.А.<sup>(1,2)</sup>, Эдилова Ю.О.<sup>(2)</sup>, Кудякова Ю.С.<sup>(2)</sup>,

Салютин В.И.<sup>(2)</sup>, Бажин Д.Н.<sup>(1,2)</sup>

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет

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

<sup>(2)</sup> Институт органического синтеза УрО РАН

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

Соединения, содержащие несколько карбонильных групп, представляют собой удобные «строительные блоки» в синтезе различных гетероциклических систем. Нами предложен подход к получению аналогов  $\text{CF}_3$ -1,2,4,5-тетракетона на основе конденсации Кляйзена, в которой каждый из двух компонентов содержит «скрытую» карбонильную группу (см. схему). Исследовано взаимодействие полученного функционализированного дикетона с гидразинами в различных условиях. В результате конденсаций с бинуклеофилами синтезированы дикетогидразон, пиразолы и пиридазинон (см. схему).

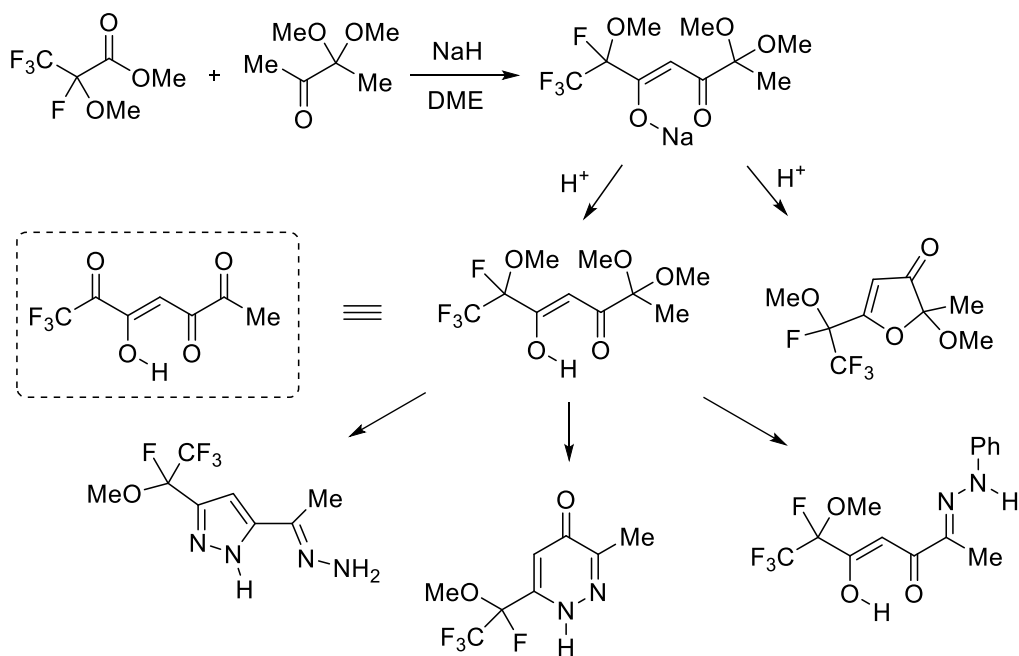


Схема. Синтез и некоторые превращения аналогов  $\text{CF}_3$ -1,2,4,5-тетракетона

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 23-23-00425, <https://rscf.ru/en/project/23-23-00425/>).

## ВЛИЯНИЕ МЕЗО-ГАЛОГЕНИРОВАНИЯ НА СВОЙСТВА НИТРОЗИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ КОРРИНОИДОВ

*Осокин В.С., Деревеньков И.А.*

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

Кобаламины (Cbls) являются наиболее распространенными представителями семейства природных корриноидов. Благодаря своим свойствам они нашли широкое применение в медицине. Например, кобинамид (Cbi), безнуклеотидное производное Cbl, эффективно используется в качестве антидотов и антиоксидантов. Препараты Cbls употребляются при вегетарианской диете для правильного функционирования организма. Производные Cbl могут использоваться в качестве доноров оксида азота (NO). Это возможно из-за того, что кобальт способен аксиально связывать NO и в зависимости от структуры комплекса высвобождать его с различной скоростью. В этой работе продемонстрировано, что введение атома галогена (-Cl, -Br) в C10-положение корринового кольца влияет на скорость выделения NO.

Для получения нитрозильных комплексов (NO-Cbl и NO-Cbi) была использована реакция соответствующих аква-форм с оксогипонитритом натрия (солью Анджели) в анаэробных условиях. Реакции синтеза и разрушения нитрозильных комплексов контролировались спектрофотометрическим методом.

Установлено, что при добавлении кислорода к нитрозильным комплексам галогенированных кобаламинов (NO-Cbl-Hal) наблюдалось образование смеси их аква- и нитро-форм. Обнаружено, что NO-Cbl является намного более чувствительным по отношению к кислороду чем NO-Cbl-Hal: константы скорости аэробного окисления NO-Cbl и NO-Cbl-Hal отличаются более чем в десять раз при pH = 7,4; 25 °C, тогда как NO-Cbl-Br и NO-Cbl-Cl обладают сопоставимой реакционной способностью по отношению к кислороду. Показано, что немодифицированный NO-Cbi значительно стабильнее разных форм NO-Cbl. Показано, что введение атома брома в структуру NO-Cbi увеличивает его стабильность в присутствии кислорода и биологических лигандов. Определена константа скорости выделения NO из бромированного NO-Cbi (NO-Cbi-Br), которая в три раза ниже константы диссоциации NO из немодифицированного NO-Cbi при pH = 7,4; 25 °C. Таким образом, в работе показано, что введение атома галогена в корриновое кольцо значительно повышает стабильность нитрозильных комплексов кобаламинов, что позволит изучить их гипотензивные свойства. Кроме того, можно ожидать наличия у NO-Cbi-Br более мягких гипотензивных свойств по сравнению с немодифицированным NO-Cbi.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-73-10057).*

## ПОЛУЧЕНИЕ АЗОЛОТРИАЗИНОВ С ДАЛЬНЕЙШИМ НУКЛЕОФИЛЬНЫМ ЗАМЕЩЕНИЕМ НА КВЕРЦИТИН

Пархамович В.Д., Дрокин Р.А., Федотов В.В., Русинов В.Л.

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

Перспективными структурами способными проявлять антигликирующее и противодиабетическое действие являются азолоазины, в частности азоло[1,5-*a*]-пиримидины и азоло[5,1-*c*][1,2,4]триазины. Данные структуры обладают обширным спектром биологической активности.

Были проведены реакции по получению 1,4-дигидроазолотриазинов для дальнейшего нуклеофильного замещения их на кверцитин.

Замещение азолотриазинов **1 a-e** было проведено путём кипячения в течение 5 часов в ацетонитриле с использованием катализатора – диэфирата трифторида бора (см. схему). Полученные соединения содержали комплексы с фтором и бором, которые удавалось с трудом извлечь из молекулы. Полученные продукты замещения были очищены с помощью перекристаллизации из ацетона, выход полученных соединений составляет от 30 до 55 % (см. таблицу).

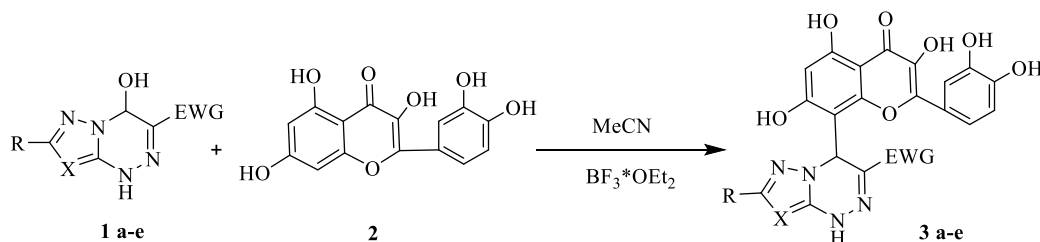


Схема получения соединений **3a-e**

### Выходы продуктов

	Заместители			Выход соединений, %
	R	X	EWG	
<b>3a</b>	H	CCOOEt	CN	30
<b>3b</b>	H	N	COOEt	49
<b>3c</b>	SEt	N	COOEt	44
<b>3d</b>	H	CCOOEt	COOEt	55
<b>3e</b>	H	CN	COOEt	46

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



## О ХОДЕ РАЗРАБОТКИ СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА МОЛОКА СУХОГО С АТТЕСТОВАННЫМИ ЗНАЧЕНИЯМИ МАССОВЫХ ДОЛЕЙ СУММЫ КАЗЕИНОВ И АЗОТА (БЕЛКА)

*Первухина О.Е., Крашенинина М.П.*

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

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

Согласно ТР ТС 022/2011 «Пищевая продукция в части ее маркировки» производитель пищевых продуктов обязан указывать наличие аллергенов на упаковке вне зависимости от их количества. В соответствии с Codex Alimentarius к пищевому продукту, наиболее часто вызывающему аллергию относят в первую очередь коровье молоко, которое вносит наибольший вклад в пищевую анафилаксию среди детей, а именно содержащиеся в нём белки-аллергены – казеины.

Казеины составляют в совокупности 80 % от общей массы белка, обладают термостабильностью, что приводит к проблеме устранения их аллергенности.

Для контроля содержания казеинов в пищевых продуктах разработана и утверждена методика измерений массовой доли суммы казеинов, в основе которой лежит метод иммуоферментного анализа. Построение градуировочной характеристики проведено с применением лиофилизированного порошка состава казеина, охарактеризованного по массовой доле азота (белка) с применением Государственного вторичного эталона на основе объемного титриметрического метода анализа ГВЭТ 176-1-2010 (далее – ГВЭТ 176-1-2010) методом Кьельдаля.

Для учёта влияния матрицы продукта на результаты измерений наиболее подходящими будут матричные стандартные образцы состава сухого молока, так как именно его добавляют в детское питание. На данный момент в лаборатории метрологии влагометрии и стандартных образцов ведутся работы по исследованию материала-кандидата в стандартный образец. Значение массовой доли суммы казеинов устанавливали по аттестованной методике измерений, а массовой доли белка с применением ГВЭТ 176-1-2010 (см. таблицу).

### Ориентировочные аттестуемые характеристики СО состава молока сухого

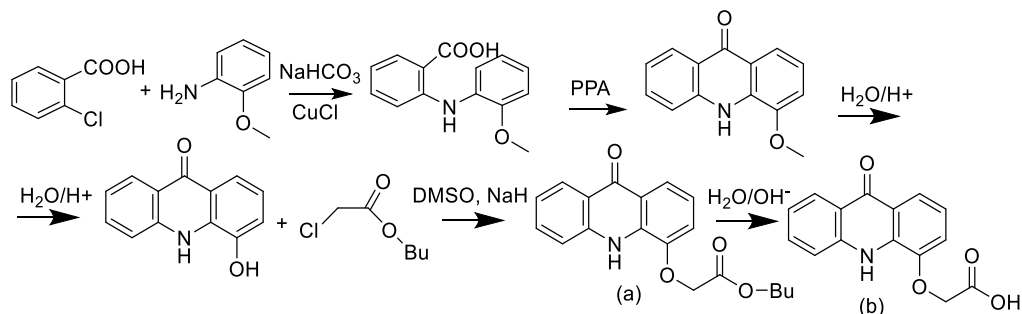
Аттестуемая характеристика	Интервал допускаемых аттестованных значений	Границы допускаемых значений абсолютной погрешности при $P = 0,95, \Delta$
Массовая доля белка <sup>1</sup> , %	от 34 до 51	$\pm 0,2$
Массовая доля суммы казеинов, мг/кг	от 0,02 до 0,03	$\pm 0,035$
Примечания:		
<sup>1</sup> Коэффициент пересчета массовой доли азота на массовую долю белка – 6,38.		

## НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА И СИНТЕЗ АКРИДОН-4-ОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

*Пискурев И.Е., Кудрявцева Т.Н.*

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

Давно известны производные акридона, проявляющие антибактериальные, антигрибковые, противовирусные свойства. Ранее было показано, что производные акридонов, содержащие гидроксильную группу, избирательно реагируют с бутиловым эфиром хлоруксусной кислоты, образуя O-алкилированное производное. Нами был осуществлен синтез акридон-4-оксиуксусной кислоты по схеме, представленной ниже.



Структура полученного соединения (a) и (b) подтверждена методом хромато-масс-спектрометрии.

Нами осуществлена предварительная оценка реакционной способности соединения (a) в качестве карбонильной компоненты в реакции с некоторыми ароматическими альдегидами. В реакции конденсации в качестве карбонильной компоненты использовали 5-бромсалициловый альдегид и ванилин.

С помощью программного комплекса Pass Online показано, что полученные соединения представляют потенциальный интерес в качестве антибактериальных средств, а также могут иметь антитуберкулезную активность.

## О РЕГИОСПЕЦИФИЧНОСТИ ТИИЛИРОВАНИЯ ТРИ- И ТЕТРАГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ 2(5*H*)-ФУРАНОНА

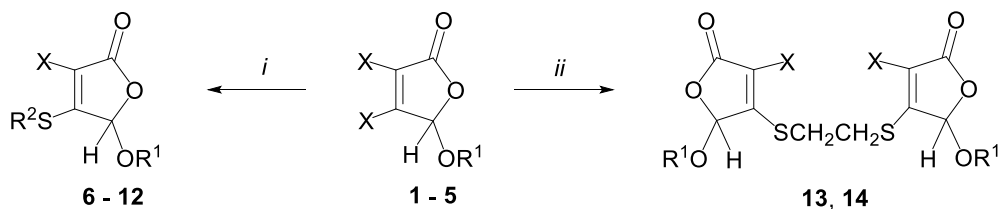
*Раббаниева Э.С., Хабибрахманова А.М., Хабибуллина А.М.,*

*Апполонова Е.Г., Латыпова Л.З., Курбангалиева А.Р.*

Казанский (Приволжский) федеральный университет

420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

В качестве исходных соединений в данной работе выступили 5-галогеналкокси-фураноны **1–5** (см. схему), которые получали при взаимодействии соответствующих 5-гидрокси-2(5*H*)-фуранонов с 2-бромэтанолом, 2-хлорэтанолом и 1,3-дихлорпропанолом-2 в условиях кислотного катализа. С целью установления направления нуклеофильной атаки в молекулах три- и тетрагалогенсодержащих фуранонов **1–5** были проведены реакции данных соединений с *n*-тиокрезолом, 2-меркаптоэтанолом и этан-1,2-дитиолом в присутствии триэтиламина. Выявлено, что реакции 3,4-дигалоген-2(5*H*)-фуранонов, содержащих галогеналкокси-заместитель у атома углерода C<sup>5</sup>, с тиолами в присутствии основания протекают региоспецифично с замещением атома галогена у винильного атома углерода C<sup>4</sup>  $\gamma$ -лактонного цикла.



X = Cl	<b>1 - 3, 6 - 8, 11 - 14</b>	R <sup>1</sup> = CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Br	<b>3, 5, 8</b>
X = Br	<b>4, 5, 9, 10</b>	R <sup>2</sup> = 4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>6 - 10</b>
R <sup>1</sup> = CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	<b>1, 4, 6, 11, 13</b>	R <sup>2</sup> = HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	<b>11, 12</b>
R <sup>1</sup> = CH(CH <sub>2</sub> Cl) <sub>2</sub>	<b>2, 7, 12, 14</b>		

*i.* R<sup>2</sup>SH, Et<sub>3</sub>N, ацетон, *t*; *ii.* HSCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH, Et<sub>3</sub>N, ацетон, *t*.

Реакции тиолирования галогеналкоксипроизводных 2(5*H*)-фуранона

Для дополнительного доказательства строения выделенных продуктов проводили встречный синтез соединений **6** и **7** из тиоэфира, заведомо содержащего *n*-толилсульфанильную группу у атома углерода C<sup>4</sup> лактонного цикла, и 2-хлорэтанола или 1,3-дихлорпропанола-2 в условиях кислотного катализа. Сравнительный анализ спектральных характеристик продуктов **6** и **7**, полученных прямым тиолированием и встречным синтезом, подтвердил факт замещения атома хлора у ненасыщенного атома углерода C<sup>4</sup> пятичленного цикла.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-73-10182).*

## N-ЗАМЕЩЕННЫЕ ЛАКТАМЫ

## КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ПРЕПАРАТЫ В МЕДИЦИНСКОЙ ХИМИИ

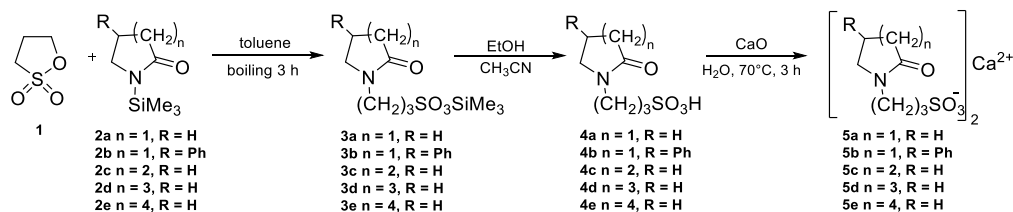
Рудакова М.А., Крамарова Е.П., Шмиголь Т.А., Киселёва Н.М., Негребецкий В.В.

Российский национальный исследовательский медицинский университет

117997, г. Москва, ул. Островитянова, д. 1

Одной из важнейших проблем настоящего времени являются сердечно-сосудистые заболевания. Особое место среди сосудистых заболеваний занимает инсульт, так как эта болезнь поражает сосуды головного мозга, и в случаях, когда она не приводит к летальному исходу, пациентам требуется пожизненное лечение последствий, которые меняют жизнь кардинальным образом. Для лечения последствий инсульта используют различные препараты, значительное место среди которых занимают производные лактамов. Лактамы и их производные играют важную роль в медицинской химии как ценные соединения, имеющие широкий спектр фармакологических свойств. Однако в случае применения производных лактамов для устранения последствий перенесенного инсульта одним из значительных недостатков является ограничение по способам введения препарата в организм, в большинстве случаев – перорально, что является затруднительным для пациентов, перенесших инсульт или страдающих деменцией. С данной точки зрения интересны способы модификации активных соединений с целью расширения методов введения препаратов в организм.

В данной работе было выполнено алкилирование ряда исходных лактамов с различным размером цикла и их дальнейшая модификация до водорастворимых солей. В качестве алкилирующего агента был использован 1,3-пропансультон. Также *инвитро* была оценена токсичность и биологическая активность. Соединения **5a**, **5b** и **5d** при *инвитро* исследованиях проявили низкую токсичность, кроме того, показали противовоспалительную активность на ПЦР-тестах. С точки зрения полученных результатов, синтезированные соединения представляют интерес в качестве потенциальных препаратов с возможностью внутривенного введения в организм пациента.



## Синтез N-замещенных лактамов

Данное исследование было выполнено в рамках госзадания №121051700257-3.

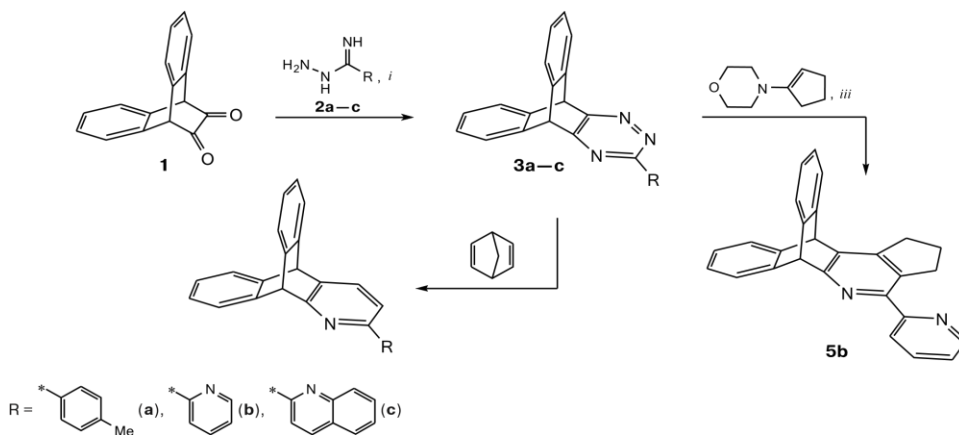
## ЭФФЕКТИВНЫЙ СИНТЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К 1-АЗА- И 1,2,4-ТРИАЗАТРИПТИЦЕНАМ

Рыбакова С.С.<sup>(1,2)</sup>, Валиева М.И.<sup>(1,2)</sup>, Кудряшова Е.А.<sup>(1)</sup>,  
Копчук Д.С.<sup>(1,2)</sup>, Тания О.С.<sup>(1)</sup>, Зырянов Г.В.<sup>(1,2)</sup>, Чупахин О.Н.<sup>(1,2)</sup>

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> Институт органического синтеза УрО РАН  
620219, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Производные азатриптиценов представляют существенный практический интерес, например, своими перспективными фотофизическими характеристиками. В настоящей работе для синтеза (поли)азатриптиценов впервые использована «1,2,4-триазиновая» методология (см. схему). Для построения триазинового ядра мы использовали конденсацию 1,2-дионов и амидразонов, полученных на основе соответствующих цианопроизводных. Так, в качестве исходного соединения был использован 9,10-дигидро-9,10-этанантрацен-11,12-дион (**1**). Его конденсация с амидразоном **2a–c** позволила получить замещенные 1,2,4-триаза-триптицены **3a–c**. Следует отметить, что соединения такого класса ранее в литературе описаны не были. Далее нами было реализовано их взаимодействие с диенофилами, такими как 2,5-норборнадиен и 1-морфолиноциклопентен в случае соединения **3b**. В результате получены новые производные 1-азатриптицена, замещенные остатком *n*-толила, 2-пиридила и хинолин-2-ила по положению С(2). Соединения **4b** и **5b** являются новыми оригинальными лигандами 2,2'-бипиридинового типа.



Реагенты, условия и выходы: *i*. этанол, кипячение, 8 ч, 69—76%; *ii*. 1,2-дихлорбензол, кипячение, 24 ч, 80—85%; *iii*. без растворителя, 200 °С, 4 ч, 90%.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-10144-П).

## АНАЛИЗ ВОДОЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Саидова П.Л.<sup>(1)</sup>, Земова Ю.С.<sup>(2)</sup>, Маскаева Л.Н.<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет

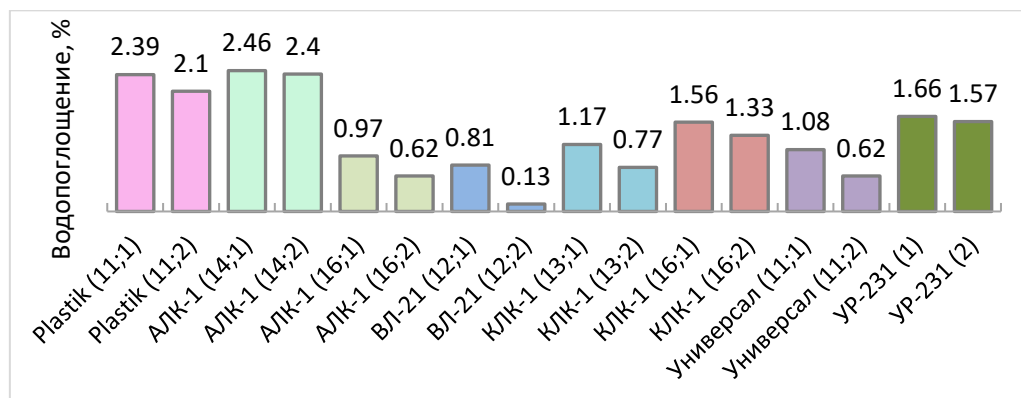
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> Уральское проектно-конструкторское бюро «Деталь»

623409, г. Каменск-Уральский, ул. Пионерская, д. 8

Одна из важнейших проблем в области обеспечения ресурса и надежности эксплуатации изделий радиоэлектронной техники – формирование лакокрасочных покрытий, обладающих комплексом защитно-декоративных свойств. При ненадежной герметизации возможно проникновение влаги к активным частям радиоэлектронного изделия. В настоящее время существует большой выбор защитных покрытий от воздействий окружающей среды, в частности, кремнийорганические покрытия Универсал и КЛК-1, акриловые Plastik и АЛК-1, эпоксидно-уретановое УР-231 и силоксанфторуретановое ВЛ-21. Защитные свойства влагозащитных покрытий зависят от многих факторов, в том числе от толщины покрытия, которая в свою очередь зависит от метода нанесения, количества слоев и вязкости лакокрасочного материала.

В настоящей работе определяли водопоглощение лакокрасочной пленки (в соответствии с ГОСТом 21513-76) в зависимости от ее толщины. Суть используемого метода заключалась в определении массы воды, поглощенной лакокрасочной пленкой на окрашиваемой поверхности, погруженной в воду при температуре  $(20 \pm 2)$  °С и длительности испытания в течение 24 часов.



Результат водопоглощения

Из рисунка видно, что наименьшее водопоглощение установлено для лака ВЛ-21 силоксанфторуретановой природы (0,13 %), нанесённого в 2 слоя, а худшие результаты обнаружены у лаков Plastik (2,39 %) и АЛК-1 с наименьшей вязкостью 14 с (2,46 %), что обусловлено акриловой природой лакокрасочных материалов.

## АЗИДЫ 2(5*H*)-ФУРАНОНА В СИНТЕЗЕ ИМИНОФОСФОРАНОВ И АМИНОВ

Сайгитбаталова Е.Ш.<sup>(1)</sup>, Федорова Д.Р.<sup>(1)</sup>, Чарушин Н.С.<sup>(1)</sup>,  
Герасимова Д.П.<sup>(2)</sup>, Лодочникова О.А.<sup>(1,2)</sup>, Курбангалиева А.Р.<sup>(1)</sup>

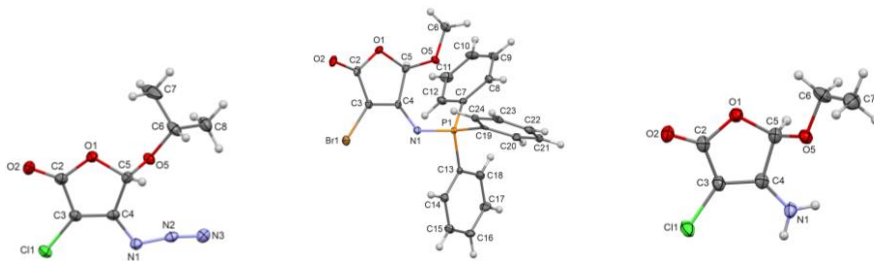
<sup>(1)</sup> Казанский (Приволжский) федеральный университет  
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

<sup>(2)</sup> Институт органической и физической химии  
420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8

К числу наиболее важных в теоретическом и практическом отношении исходных соединений в синтезе желаемых структур относятся органические азиды. С их участием был синтезирован широкий круг биологически активных органических соединений разного структурного типа, например, фуроксанов, иминов, иминофосфоранов, триазолов, тетразолов, азиридинов, азиринов и др. Данная работа посвящена синтезу и изучению реакционной способности азидопроизводных ряда 2(5*H*)-фуранона, которые являются перспективными субстратами в синтезе новых азотсодержащих соединений с потенциальной химической и биологической значимостью.

Выбрав в качестве исходных соединений 3,4-дибром- и 3,4-дихлор-5-гидрокси-2(5*H*)-фураноны в кислотнo-катализируемых реакциях со спиртами, были получены 5-алкоксипроизводные фуранона. Обработка последних азидом натрия в ацетоне позволила получить серию новых 4-азидо-5-алкокси-3-галоген-2(5*H*)-фуранонов с хорошими выходами.

4-Азидопроизводные фуранона были задействованы в реакции Штаудингера с трифенилфосфином, в результате которой образовались соответствующие иминофосфораны. При восстановлении иминофосфоранов 2(5*H*)-фуранона хлоридом олова в водно-органической среде получены продукты с аминогруппой в 4 положении лактонного цикла. Строение всех синтезированных соединений доказано методами спектроскопии ИК и ЯМР, состав подтвержден данными метода масс-спектрометрии высокого разрешения. Молекулярная и кристаллическая структура 7 новых гетероциклов охарактеризована методом рентгеноструктурного анализа (см. рисунок).



Геометрия молекул азида, иминофосфорана и амина фуранонового ряда

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 23-73-10182).

**УДОБНЫЙ СИНТЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ХИНАЗОЛИН-4(3H)-ОНАМ**

Сайфутдинова Ю.М.<sup>(1)</sup>, Валиева М.И.<sup>(1,2)</sup>, Рыбакова С.С.<sup>(1,2)</sup>, Кудряшова Е.А.<sup>(1)</sup>,  
Копчук Д.С.<sup>(1,2)</sup>, Носова Э.В.<sup>(1,2)</sup>, Зырянов Г.В.<sup>(1,2)</sup>, Чупахин О.Н.<sup>(1,2)</sup>

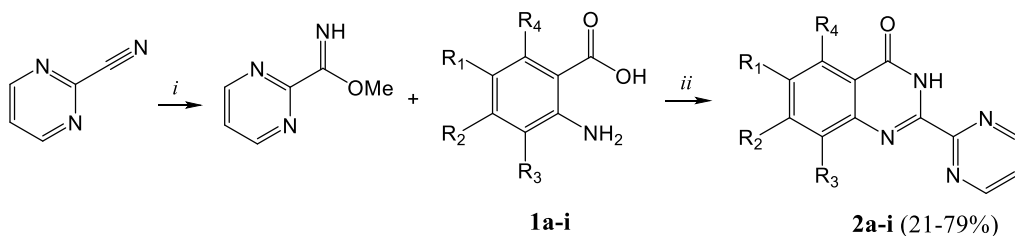
<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет

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

<sup>(2)</sup> Институт органического синтеза УрО РАН

620219, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Хиназолины являются перспективными субстратами для синтеза соединений, интересных благодаря своей биологической активности, люминесценции и потенциалу для применения в биовизуализации. Целью настоящей работы является изучение метода синтеза производных хиназолин-4(3H)-онов **2a-i** путем конденсации антралиловых кислот **1a-i** с иминоэфиром, получаемым *in situ* на основе 2-цианопиримидина (см. схему).



*i*: Na, MeOH, 20 °C, 1 ч;

*ii*: 1) MeOH, 20 °C, 45 мин; 2) Ag, кипячение, 6 ч;

R<sub>1</sub> = H (**a,b**), F (**c**), Br (**d**), Cl (**e,f**), Me (**g,h**), OMe (**i**);

R<sub>2</sub> = H (**a,b,h**), F (**c**), Br (**d**), Cl (**e,f**), Me (**g**), OMe (**i**);

R<sub>3</sub> = H (**a,b,f,g,h,i**), F (**c**), Br (**d**), Cl (**e**);

R<sub>4</sub> = H (**a,f,g,h,i**), F (**b,c**), Br (**d**), Cl (**e**).

По результатам исследования установлено, что введение различных заместителей (F, Br, Cl, Me, OMe) в структуру **1a-i** не препятствует успешному проведению синтеза, однако в ограниченном количестве случаев (например, при использовании тетраиодантралиловой кислоты и азааналогов антралиловой кислоты) нам не удалось получить соответствующий хиназолин-4(3H)-он.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-13-00318).



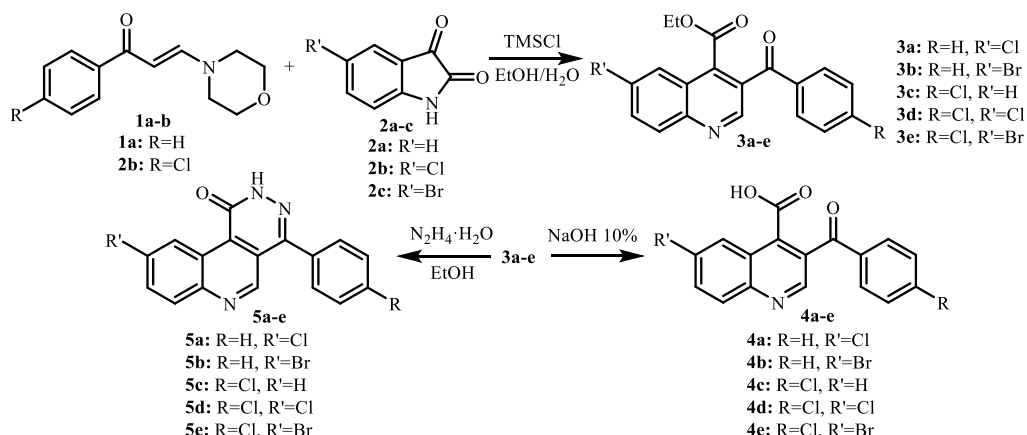
**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ**  
**3-(4-R-ФЕНИЛ)-3-МОРФОЛИНОПРОП-2-ЕН-1-ОНОВ**  
**С 5-R'-ИЗАТИНАМИ**

*Саксонова Е.А., Земцова М.Н., Климочкин Ю.Н.*

Самарский государственный технический университет  
 443100, г. Самара, ул. Куйбышева, д. 153

Последние десятилетия все больше внимания уделяется использованию енаминов в качестве исходных или промежуточных соединений для синтеза целевых биологически активных соединений [1]. Так, описан синтез 3-(4-R-фенил)-3-морфолинопроп-2-ен-1-онов и получение на их основе 3-ароил-4-хинолинкарбоновых кислот [2].

На схеме ниже представлен осуществленный нами синтез 3-(4-R-фенил)-3-морфолинопроп-2-ен-1-онов **1a-b**, и проведено их взаимодействие с 5-R'-изатинами **2a-c** в присутствии триметилхлорсилана в смеси этанол/вода 5:3 при нагревании в течение 2 ч с целью получения этиловых эфиров 6-R'-3-(4-R-фенил)-4-хинолинкарбоновых кислот **3a-e**. Гидролиз сложных эфиров водной щелочью дает 6-R'-3-(4-R-фенил)-4-хинолинкарбоновые кислоты **4a-e**. Реакцией сложных эфиров **3a-e** с гидразин гидратом в этаноле получены 4-(4-R-фенил)-9-R'-пиридазино[4,5-с]хинолин-1(2H)-оны **5a-e**.



Структура синтезированных соединений подтверждена методами ИК и ЯМР-спектроскопии.

1. Masocha W., Kombian S. B., Edafiogho, I. O. Evaluation of the antinociceptive activities of enamino compounds on the formalin and hot plate tests in mice // Sci Rep. 2016. Vol. 6. Nr 21582. <https://doi.org/10.1038/srep21582>

2. Zhou P., Hu B., Zhao S., Zhang Q., Wang., Li X., Yu F. An improved Pfitzinger reaction for the direct synthesis of quinoline-4-carboxylic esters/acids mediated by TMSCl // Tetrahedron Lett. 2018. Vol. 59. Nr 32. P. 3116-3119. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2018.07.006>

## СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 2-АРИЛ-1,2,3-ТРИАЗОЛКАРБОКСАМИДОВ

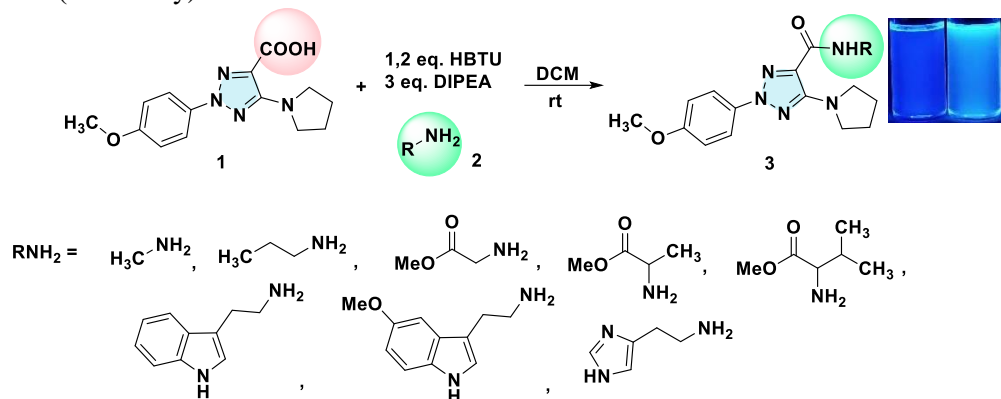
Самойленко Э.А., Сафронов Н.Е., Бельская Н.П.

Уральский федеральный университет

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

1,2,3-Триазолы широко распространены в гетероциклической химии. Производные на его основе обладают уникальными химическими, фотофизическими и биологическими свойствами, благодаря которым они нашли применение в медицине, химии и биологии.

2-Арил-1,2,3-триазолы являются эффективными флуорофорами, обладающими интенсивной голубой флуоресценцией. Для получения новых флуоресцентных сенсоров на их основе мы синтезировали ряд 2-арил-1,2,3-триазолкарбоксамидов **3**, содержащих остатки биогенных аминов и протеиногенных аминокислот (см. схему).



### Синтез 2-арил-1,2,3-триазолкарбоксамидов

Результаты исследования оптических свойств амидов **3** показали, что фотофизические характеристики новых флуорофоров в значительной степени определяются заместителем в амидном фрагменте.

*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"*

## **ВОПРОСЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЖИРНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ**

*Сергеева А.С.*

УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»  
620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д. 4

Важнейшим показателем качества пищевой продукции, содержащей растительные и животные жиры, является жирнокислотный состав. Обязательные требования к содержанию определенных групп жирных кислот и/или отдельных жирных кислот установлены для молочных и масложировых продуктов, продукции специализированного и детского питания (ТР ТС 021/2011, ТР ТС 024/2011, ТР ТС 027/2012, ТР ТС 033/2013). Для определения жирнокислотного состава пищевой продукции применяют стандартизованные методики (ГОСТ 32915-2014, ГОСТ 30418-96, ГОСТ Р 54686-2011 и др.), основанные на методе газофазной хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием (ГХ-ПИД), использующем в качестве калибровочных образцов стандартные образцы (СО) состава растворов метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК). Ввиду отсутствия отечественных СО в настоящее время используют иностранные СО, не обеспечивающие метрологическую прослеживаемость к Государственным первичным эталонам единиц величин (ГПЭ).

В связи с этим, в УНИИМ – филиале ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» начаты работы по разработке метрологического обеспечения при определении жирнокислотного состава пищевой продукции. Так, в 2023 году был приобретен комплекс аппаратно-программный для исследований на базе газового хроматографа с пламенно-ионизационным детектированием. В рамках исследований также должны быть решены следующие задачи:

- закупка исходных веществ с массовой долей МЭЖК не менее 98,0 %;
- разработка методик измерений массовой доли МЭЖК в чистых веществах, массовой доли и массовой концентрации МЭЖК в растворах;
- проведение работ по передаче единиц величин массовой доли и массовой концентрации МЭЖК от ГПЭ единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и гравиметрии ГЭТ 208;
- разработка методик приготовления материалов СО, исследование однородности и стабильности СО, проведение испытаний в целях утверждения типа СО.

Решение поставленных задач позволит создать метрологическое обеспечение стандартизованных методик измерений для определения жирнокислотного состава пищевых продуктов, в том числе при подтверждении соответствия продукции обязательным требованиям Технических регламентов.

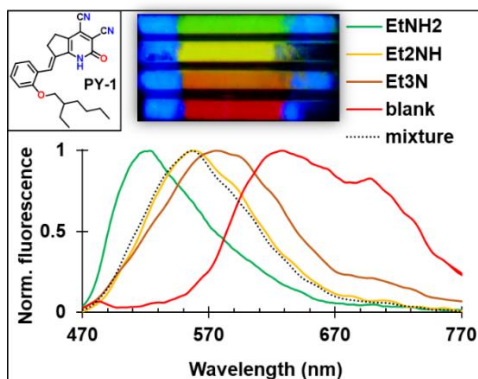
## СЕЛЕКТИВНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭТИЛАМИНОВ ПУТЕМ ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ОТКЛИКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОГО 2-ПИРИДОНА

Сорокин С.П., Ершов О.В.

Чувашский государственный университет  
428015, г. Чебоксары, пр. Московский, д. 15

Органические амины являются одними из самых востребованных соединений в фармацевтической и агрохимической промышленности. Чрезмерное воздействие паров органических летучих аминов может вызвать серьезные проблемы со здоровьем. Биогенные амины, в свою очередь, являются индикаторами порчи пищевых продуктов. В связи с этим, разработка новых способов и материалов для определения аминов является важной и актуальной задачей.

В настоящей работе синтезировано соединение **PY-1**, представляющее собой донорно-акцепторный 2-пиридон. На его основе показана возможность детектирования аминов схожего строения благодаря селективному флуоресцентному отклику в твердой фазе. В качестве аминов были выбраны этиламина, пары которых пропускались через трубки, заполненные смесью **PY-1**/KBr (1:50 w/w) (см. рисунок).



Изменение твердофазной флуоресценции соединения **PY-1** с различными аминами

Максимум полосы испускания соединения **PY-1** расположен при 627 нм, после пропуска паров этиламина - 523 нм, диэтиламина - 558 нм, триэтиламина - 576 нм.

Изменение цвета твердофазной флуоресценции в зависимости от пропускаемого амина вероятнее всего зависит от кристаллической структуры образующегося пиридинолята.

Флуоресценция смеси аминов повторяет спектр испускания соли диэтиламина с **PY-1**, что позволяет качественно определять пары диэтиламина.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 22-13-00157.*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТОКСИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА НЕКОТОРЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ALLIUM TEST

Сутова Я.Ю., Кометиани И.Б.

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

Allium-test - является многопрофильной тест-системой, позволяющей оценить цитогенетическую активность различных биологически активных веществ.

При исследовании цитотоксичности меглюмина крезоксиацетата и N-метилглюкамида индолхиноксалинуксусной кислоты на апикальную меристему корешков Allium сера, было установлено, что растворы исследуемых веществ в концентрации  $5 \cdot 10^{-7}$  моль/л обладают ростостимулирующей активностью, способствуют повышению митотической активности тканей апекса, о чем говорит повышение митотического индекса (рис. 1).

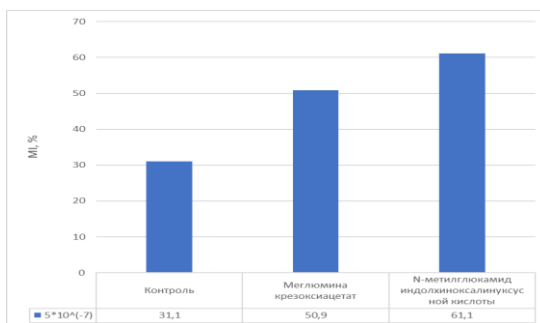


Рис. 1 – Митотический индекс

Проанализировав соотношение фазных индексов, выявлено, что меглюмина крезоксиацетат действует на веретено деления в меристематических клетках, вследствие чего затрудняется расхождение хромосом к полюсам, что может повлечь геномные мутации. Об этом говорит увеличение метафазного индекса и уменьшение анафазного и телофазного индексов (рис. 2).

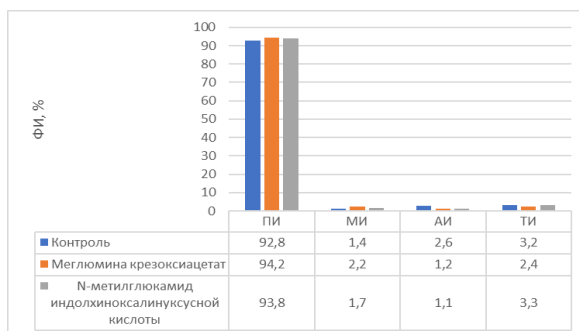


Рис. 2 – Соотношение фазных индексов

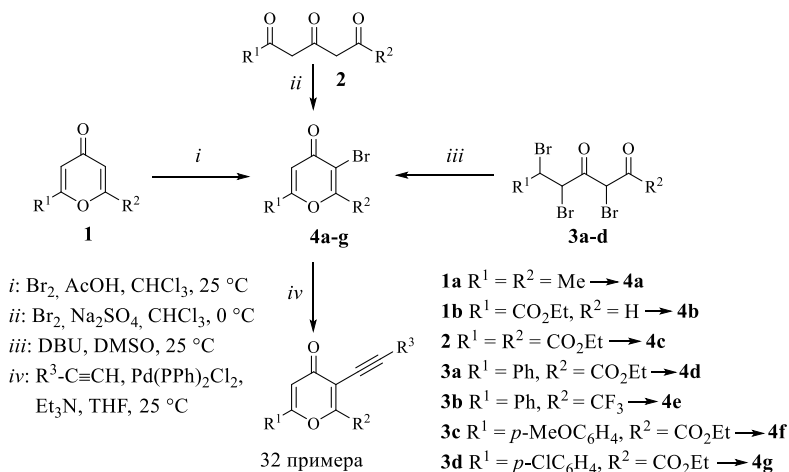
## СИНТЕЗ 3-БРОМ-4Н-ПИРАН-4-ОНОВ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В РЕАКЦИИ СОНОГАШИРЫ

Сыровский Д.В., Федин В.В., Усачев С.А., Сосновских В.Я.

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

Гетарилбромиды широко используются в реакциях кросс-сочетания для получения полифункциональных структур, реализуя конвергентный подход при работе библиотек соединений. Однако прямое бромирование гетероциклов, особенно акцепторного характера, бывает затруднительным. В нашей работе мы исследовали возможные пути получения 3-бром-4-пиранов, которые в дальнейшем планируется преобразовать в различные конденсированные карбо- и гетероциклические соединения. Из литературы известны три метода получения целевых структур, подходящие для производных с различными заместителями в положениях 2 и 6. Прямое бромирование пиранового фрагмента было возможно в случае донорного 2,6-диметил-4-пирана (**1a**) и этилкоманата (**1b**). Бромирование трикетона **2** сопровождалось одновременной циклизацией под действием выделяющегося бромоводорода. Трибромдикетоны **3** превращались в целевые пираны под действием основания. Последняя реакция была оптимизирована, и найдено, что лучший выход получается при использовании DBU в ДМСО при комнатной температуре в течение длительного времени (7–10 дней).

При проведении реакции Соногаширы оказалось, что донорное 2,6-диметильное производное **4a** реагирует плохо, и осуществляется только димеризация алкина. Остальные пираны **4b–g**, имеющие акцепторные заместители, вступали в реакцию в стандартных условиях, что позволило синтезировать 32 продукта для дальнейших исследований (см. схему).



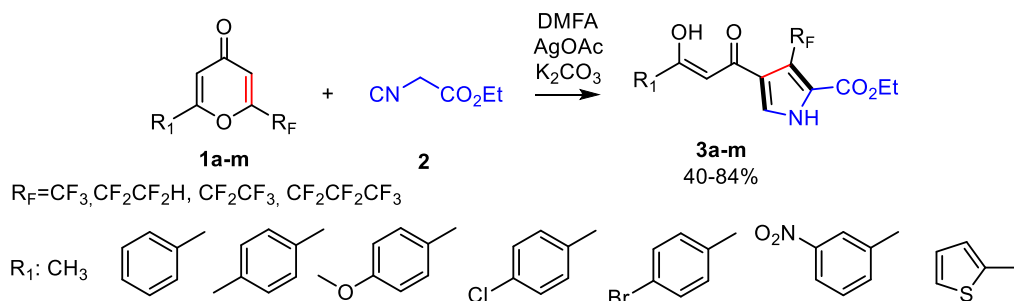
**РЕАКЦИЯ [3+2] ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ  
ЭТИЛИЗОЦИАНОАЦЕТАТА И 2-ПОЛИФТОРАЛКИЛ-4-ПИРОНОВ  
В СИНТЕЗЕ ПОЛИФТОРАЛКИЛСОДЕРЖАЩИХ ПИРРОЛОВ**

*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

Пирролы являются важным структурным элементом многих биологически-активных соединений природного и синтетического происхождения; например, они обладают антибактериальным, анальгетическим и жаропонижающим действием, а так же находят применение в качестве строительных блоков в химии материалов. Стоит отметить, что введение фторсодержащих заместителей в ароматическое ядро оказывает существенное влияние на биологические свойства молекул, такие как биодоступность, метаболическую стабильность и липофильность.

Одним из наиболее универсальных синтетических подходов, применяемых для получения полизамещенных пирролов, является реакция формального [3+2] циклоприсоединения этилизоцианоацетата к активированным алкенам и ацетиленам. В свою очередь полифторалкил-содержащие 4-пироны являются перспективными строительными блоками для получения полифторалкилированных гетероциклических ансамблей.



**Взаимодействие фторалкилсодержащих пиранов и этилизоцианоацетата**

В данной работе нами предложен атом-экономный подход к синтезу фторалкилсодержащих пирролов **3a-m** на основе катализируемого ацетатом серебра [3+2] циклоприсоединения этилизоцианоацетата и 2-арил-6-полифторалкил-пирон-4H-онов **1a-m** (см. схему). Выходы целевых продуктов составили 40–84 %.

## СИНТЕЗ 4-ПИРОН-3-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ НА ОСНОВЕ ЕНАМИНОДИОНОВ

Терёшкина А.А.<sup>(1)</sup>, Обыденнов Д.Л.<sup>(2)</sup>, Викторова В.В.<sup>(2)</sup>,  
Степарук Е.В.<sup>(2)</sup>, Сосновских В.Я.<sup>(2)</sup>

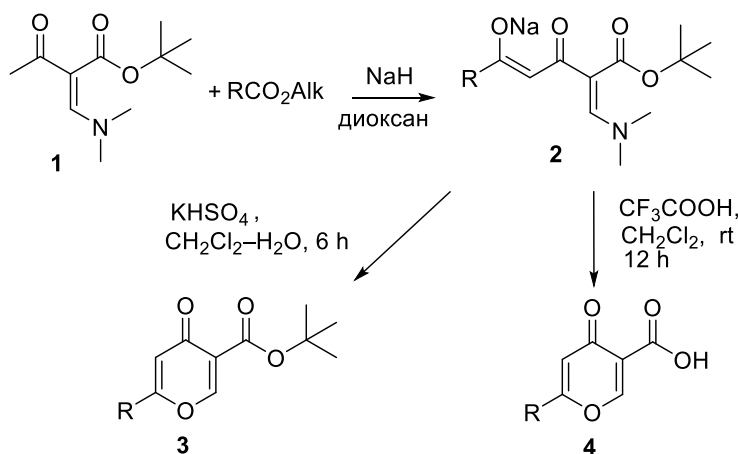
<sup>(1)</sup> Курганский государственный университет  
640020, г. Курган, ул. Советская, д. 63, стр. 4

<sup>(2)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Производные 4-пирон-3-карбоновых кислот являются важными гетероциклическими соединениями, которые представляют интерес для получения биоактивных молекул, включая вещества с противовирусной активностью. При этом сами кислоты остаются малоисследованными и труднодоступными субстратами.

В данной работе был найден удобный метод синтеза 4-пирон-3-карбоновых кислот и их *трет*-бутиловых эфиров на основе трансформаций енаминодионов **1**. В результате конденсации Кляйзена субстратов **1** в диоксане в присутствии гидроксида натрия образуются устойчивые хелатные комплексы **2**, выпадающие в осадок. Обработка соединений **2** насыщенным раствором гидросульфата калия приводит к циклизации с образованием эфиров 4-пирон-3-карбоновых кислот **3**. Перемешивание хелатных комплексов **2** с избытком трифторуксусной кислоты в дихлорметане сопровождается удалением *трет*-бутильной группы и даёт целевые 4-пирон-3-карбоновые кислоты **4** (см. схему).

Полученные в работе 4-пирон-3-карбоновые кислоты и их эфиры представляют дальнейший интерес как полифункциональные молекулы для конструирования новых гетероциклических и поликарбонильных структур.



R = H, CO<sub>2</sub>Me, CO<sub>2</sub>Et, R<sup>F</sup>; Alk = Me, Et

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №22-73-10236.



**СИНТЕЗ 3-АМИНО-2-ПИРОНОВ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ ЭПОКСИДОВ  
ЭТИЛ 5-АЦИЛ-4-ПИРОН-2-КАРБОКСИЛАТОВ  
С АЛИФАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ**

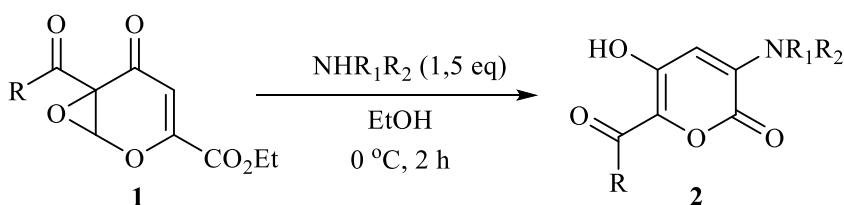
*Титова П.К., Обыденнов Д.Л., Степарук Е.В., Викторова В.В., Сосновских В.Я.  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19*

3-Амино-2-пироны представляют интерес для медицинской химии как вещества, обладающие противовоспалительной и обезболивающей активностью, а также нашедшие применение для конструирования замещенных бензолов и пиридонов.

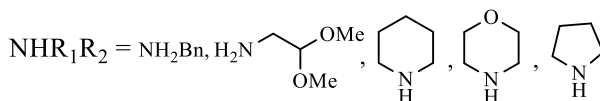
Ранее на кафедре был отработан метод синтеза эпоксидов этил 5-ацил-4-пирон-2-карбоксилатов **1**, которые под действием нуклеофилов могут подвергаться раскрытию как пиринового, так и оксиранового колец, с образованием гидроксильированных 4-пиронов, 2-пиронов или фуранов [1].

В данной работе исследованы трансформации эпоксидов 4-пиронов **1**, где в качестве нуклеофилов использовались алифатические амины. Взаимодействие протекало как реакции Михаэля с последующим деформилированием и образованием соответствующих 3-амино-5-гидрокси-2-пиронов **2**. Было найдено, что оптимальными условиями данной реакции является проведение взаимодействия в EtOH при температуре 0 °С в течение 2 ч с использованием 1.5 эквивалента амина (см. схему). Выходы продуктов варьировались от умеренных до высоких, что определялось как структурой амина, так и ацильного заместителя.

Полученные 5-гидрокси-3-амино-2-пироны **2** являются полифункциональными молекулами и в дальнейшем могут быть использованы для получения азотсодержащих гетероциклов.



R = Ph, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S, 2-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>, OEt, *o*-Bu, *t*-Bu



1. Steparuk E. V. et. al. Oxidative Ring-Opening Transformation of 5-Acyl-4-pyrone as an Approach for Tunable Synthesis of Hydroxylated Pyrones and Furans // Journal of Organic Chemistry. 2023. Vol. 88, № 16. P. 11590–11602.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №22-73-10236.*

**ПОДБОР РАБОЧИХ УСЛОВИЙ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ  
ДЕГИДРИРОВАНИЯ ВЕЩЕСТВ РЯДА  
6-НИТРО-[1,2,4]ТРИАЗОЛО[1,5-а]ПИРИМИДИНОВ**

*Уткина В.Н.<sup>(1)</sup>, Ивойлова А.В.<sup>(1)</sup>, Чирков Д.Д.<sup>(1)</sup>, Можаровская П.Н.<sup>(1)</sup>,  
Козицина А.Л.<sup>(1)</sup>, Иванова А.В.<sup>(1)</sup>, Русинов В.Л.<sup>(1,2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

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

Онкологические заболевания являются одной из актуальных медико-социальных проблем современного общества. Лечение рака включает в себя химиотерапию. Далеко не все существующие на данный момент противоопухолевые препараты проявляют необходимый терапевтический эффект. Поэтому значительный интерес представляет поиск и исследование новых потенциальных противоопухолевых соединений. Сотрудниками УрФУ и УрО РАН был синтезирован ряд веществ 6-нитро-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидинов, которые в перспективе могут стать эффективными противоопухолевыми лекарственными средствами. Однако, последняя стадия синтеза – дегидрирование 6-нитро-4,5,6,7-тетрагидро-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидинов проходит в «жестких условиях» продолжительное время и сопровождается малым выходом целевого продукта. В последние годы электрохимический синтез зарекомендовал себя как альтернатива химическому синтезу в виду своего малоотходного, малотоннажного и высокочистого производства значимых соединений. Кроме того электродный потенциал может управлять скоростями этих реакций.

Целью данного исследования является подбор условий для проведения электролиза веществ ряда триазолопиримидинов на примере 5,7-бис(4-метоксифенил)-2-метил-6-нитро-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидина.

В ходе исследования были выбраны следующие рабочие условия: электролиз проводился при постоянном токе в трехэлектродной ячейке с разделенными катодным и анодным пространством. В качестве материала рабочего и вспомогательного электродов применялась платина, электродом сравнения являлся хлоридсеребряный электрод. Аналитом служит: раствор 5,7-бис(4-метоксифенил)-2-метил-6-нитро-4,5,6,7-тетрагидро-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидина в ДМА (N,N-диметилацетамид), электролит - 0,1 моль  $\text{Et}_4\text{BNF}_4$ , избыток  $\text{K}_3\text{PO}_4$  (для создания  $\text{pH}=8$ ). Катализатор: раствор, 0,5 М гексафторизопропанола в ДМА (N,N-диметилацетамид), электролит - 0,1 моль  $\text{Et}_4\text{BNF}_4$ .

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

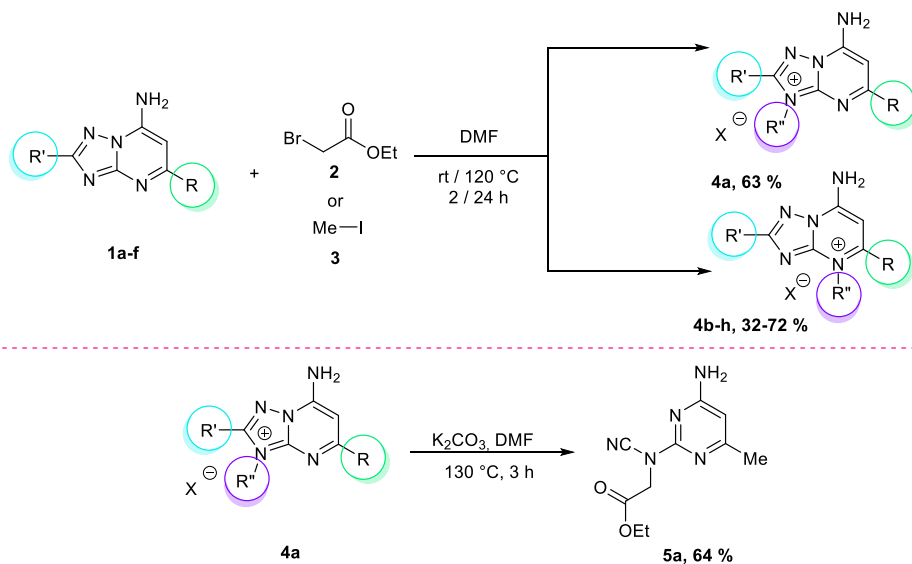
### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ 3- И 4-АЛКИЛ-7-АМИНОТРИАЗОЛОПИРИМИДИНОВ

Ушакова А.А., Федотов В.В., Уломский Е.Н., Русинов В.Л.

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

В последние годы азотсодержащие гетероциклы привлекли значительное внимание в исследованиях по разработке лекарств. С этой точки зрения одним из перспективных классов гетероциклических систем являются триазолопиримидины. Благодаря широкому разнообразию биологической активности, которую проявляют триазолопиримидины, существует постоянный исследовательский интерес к разработке методов получения этих соединений и их производных.

В данной работе рассмотрено алкилирование 7-аминотриазолопиримидинов и проведен подбор условий для раскрытия триазольного цикла (см. схему).



#### Синтез соединений **4a-h** и **5a**

Синтезированные объекты представляют интерес с точки зрения исследования их биологической активности. Алкилированные производные 7-аминотриазолопиримидинов **4a-h** обладают хорошей водорастворимостью и биодоступностью, а также ввиду структурного сродства с аденозиновыми рецепторами перспективно исследование их влияния на внутриглазное давление.

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

**РАЗРАБОТКА МЕТОДА СИНТЕЗА НОВЫХ  
7-*R*-АМИНО-5-МЕТИЛТИОАЗОЛО[1,5-*a*]ПИРИМИДИНОВ**

*Файзуллина Д.Ф., Ляпустин Д.Н., Марусич И.В., Уломский Е.Н., Русинов В.Л.*

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

Полизамещенные азоло[1,5-*a*]пиримидины нередко являются объектом исследований органиков на стыке различных научных областей. Среди этих соединений можно выделить как перспективные фотоактивные материалы, так и биологически активные вещества, проявляющие антитромбоцитарное, противовирусное, антидиабетическое действие, активность в отношении нейродегенеративных заболеваний и многое другое. Именно поэтому модификация азоло[1,5-*a*]пиримидиновых систем широко применяется для создания новых биологически активных веществ, улучшения их фармакологической или физиологической активности.

Нами был получен ряд новых 5-метилтиоазоло[1,5-*a*]пиримидин-7-онов с помощью реакции гетероциклизации aminoазолов **1** и кетендитиоацетала на основе кислоты Мельдрума **2** (схема 1).

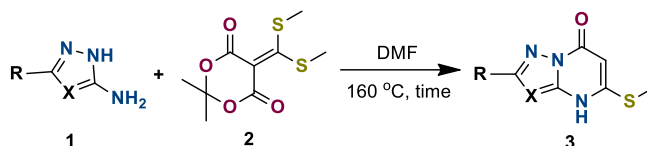


Схема 1. Синтез 5-метилтиоазоло[1,5-*a*]пиримидин-7-онов

Далее была исследована возможность введения в гетероцикл различных аминов. Основным способом введения замещенной аминогруппы в положение 7 является нуклеофильное замещение атома галогена. Поэтому нами были синтезированы хлорпроизводные **4** реакцией хлордезоксигенирования азоло[1,5-*a*]пиримидин-7-онов в сухом ацетонитриле с использованием избытка хлорокиси фосфора. Полученные хлорпроизводные азоло[1,5-*a*]пиримидинов **4** были превращены в 7-*R*-амино-5-метилтиоазоло[1,5-*a*]пиримидины **6** действием соответствующих аминов **5** в сухом ацетонитриле в присутствии 1 эквивалента диизопропилэтиламина с хорошими выходами (схема 2).

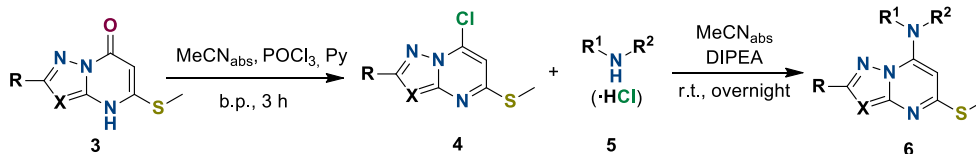


Схема 2. Синтез 7-*R*-амино-5-метилтиоазоло[1,5-*a*]пиримидинов

*Работа выполнена в рамках соглашения с Министерством науки и высшего образования № 075-03-2023-006 от 16.01.2023 (номер темы FEUZ-2023-0021)*

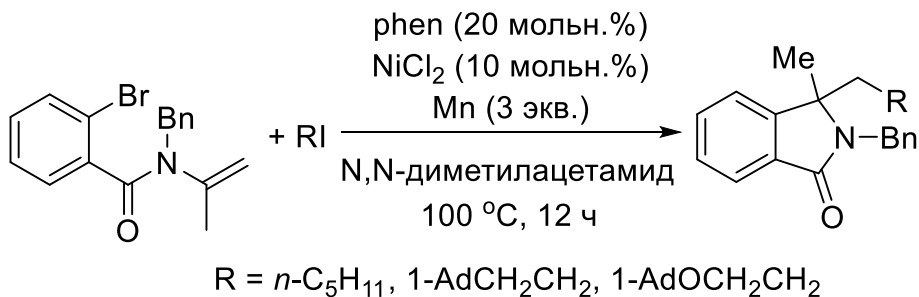
**Ni-КАТАЛИЗИРУЕМАЯ КАСКАДНАЯ  
РЕАКЦИЯ ХЕКА/АЛКИЛИРОВАНИЯ  
В СИНТЕЗЕ 3,3-ДИЗАМЕЩЕННЫХ ИЗОИНДОЛИН-1-ОНОВ**

*Феоктисова М.Д., Резников А.Н., Климочкин Ю.Н.*

Самарский государственный технический университет  
443001, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

Изоиндолиноны представляют собой важный класс гетероциклических соединений; структурный фрагмент изоиндолинона встречается во многих природных и биологически активных веществах. Кроме того, эти гетероциклы могут рассматриваться как ценные строительные блоки в синтезе новых лекарственных средств.

Нами предложен (см. схему) простой и эффективный подход к синтезу 3,3-дизамещенных изоиндолин-1-онов, заключающийся в циклизации N-бензил-2-бром-N-(проп-1-ен-2-ил)бензамида в ходе реакции с различными иодпроизводными. В качестве катализатора данной реакции выступает комплекс никеля, генерируемый *in situ* из хлорида никеля(II) и 1,10-фенантролина.



Порошок марганца, используемый в качестве восстановителя, необходим для восстановления комплекса Ni (II) до Ni (0), активного в процессе окислительного присоединения бромпроизводного. Реакция может проходить как с участием иодалканов, так и адамантилалкильных производных с разной длиной алифатической цепи. Такие производные, сочетающие гетероциклический и липофильный каркасный фрагмент адамантана представляют интерес в поиске новых лекарственных средств.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 21-73-20096).*

**ИММОБИЛИЗАЦИЯ ДОКСОРУБИЦИНА  
НА МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦАХ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГЛИЦЕРОЛАТАМИ ЖЕЛЕЗА И КРЕМНИЯ**

*Фролова В.М.<sup>(1)</sup>, Тишин Д.С.<sup>(2)</sup>, Лазарчук Е.В.<sup>(1)</sup>, Дёмин А.М.<sup>(2)</sup>, Хонина Т.Г.<sup>(2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет

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

<sup>(2)</sup> Институт органического синтеза УрО РАН

620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Магнитные материалы на основе наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (МНЧ) с биологически совместимым покрытием представляют большой интерес для биологии и медицины [1]. Применение цитостатического препарата доксорубицин (Dox) в качестве адсорбата открывает возможность применения нанокompозитного материала в онкотерапии. Целью данной работы является изучение сорбции Dox на модифицированных глицеролатами железа и кремния магнитных наночастицах (МНЧ-ГЖК), полученных нами ранее [2], а также характеристика полученных наноконъюгатов (см. таблицу):

**Сорбционная эффективность и сорбционная ёмкость наноконъюгатов**

Исходная концентрация, мас. %		Соотношение Dox : МНЧ-ГЖК	LE, мас. %	LC	
МНЧ-ГЖК	Dox			мас. %	мкмоль/г
0.5	0.3	0.6	12.0±1.3	6.7±0.7	120.0±12.5
1.0	0.3	0.3	17.5±2.1	5.0±0.6	90.5±10.9
1.0	0.1	0.1	30.9±2.5	3.0±0.2	53.3±3.6

LE (loading efficiency) – “сорбционная эффективность”

LC (loading capacity) – “сорбционная ёмкость”

Из таблицы следует, что увеличение исходной концентрации Dox с 0.1 до 0.3 мас. % при концентрации МНЧ-ГЖК 1.0 мас. % приводит к возрастанию LC с 3.0 до 5.0 мас. %, тогда как LE уменьшается с 30.9 до 17.5 мас. %. Снижение концентрации МНЧ-ГЖК с 1.0 до 0.5 мас. % при одинаковой концентрации Dox, 0.3 мас. %, также приводит к возрастанию LC (до 6.5 мас. %) и снижению LE (до 12 мас. %). Количество иммобилизованного Dox оценивали УФ спектрофотометрическим методом по поглощению фильтратов, выделенных после осаждения наноконъюгатов. Определены структурные характеристики, магнитные свойства и цитотоксичность (*in vitro*) синтезированных наноконъюгатов.

1. Demin A.M., Vakhureshev A.V., Pershina A.G., et al // Int. J. Mol. Sci. 2022. 23. P. 9093-9107.

2. Khonina T. G., Demin A. M., Tishin D. S., et al // Int. J. Mol. Sci. 2023. 24. P. 12178-12197.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания (тема № гос. рег. 124020500044-4).*

## ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СУЛЬФОКСИДЫ РЯДА 2(5*H*)-ФУРАНОНА: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И АНТИМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ

Хабибрахманова А.М.<sup>(1)</sup>, Герасимова Д.П.<sup>(2)</sup>, Тризна Е.Ю.<sup>(1)</sup>, Лодочникова О.А.<sup>(2)</sup>,  
Каюмов А.Р.<sup>(1)</sup>, Латыпова Л.З.<sup>(1)</sup>, Курбангалиева А.Р.<sup>(1)</sup>

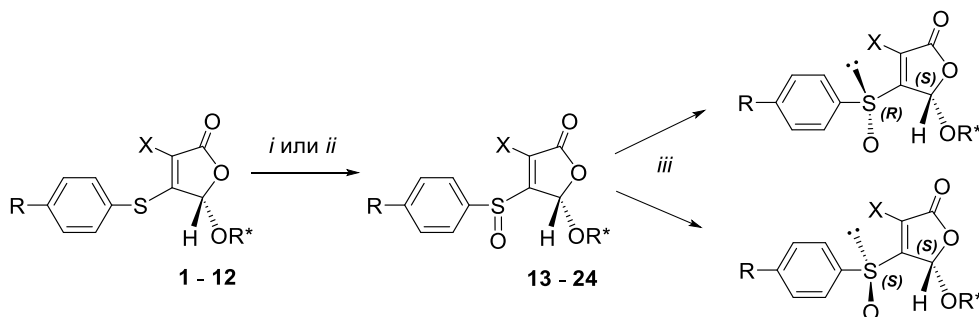
<sup>(1)</sup> Казанский (Приволжский) федеральный университет

420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

<sup>(2)</sup> Институт органической и физической химии

420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8

Данная работа посвящена синтезу, изучению строения и свойств хиральных сульфинильных производных ряда 2(5*H*)-фуранона. Исходные оптически активные тиоэфиры **1–12** получены в реакциях 5(*S*)-(*l*-борнилокси)- и 5(*S*)-(*l*-ментилокси)-3,4-дигалоген-2(5*H*)-фуранонов с арилтиолами в условиях основного катализа. Далее при действии на арилтиоэфиры *m*-хлорнадбензойной кислоты (МСПВА) или системы H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / CH<sub>3</sub>COOH синтезированы сульфоксиды **13–24** (см. схему). Для выделения индивидуальных стереоизомеров сульфоксидов применены методы колоночной хроматографии, дробной перекристаллизации и обращенно-фазовой ВЭЖХ. Строение полученных продуктов охарактеризовано методами спектроскопии ИК, ЯМР и методом РСА.



R* = <i>l</i> -борнил	R* = <i>l</i> -ментил	
X = Br: R = CH <sub>3</sub> <b>1, 13</b>	X = Br: R = CH <sub>3</sub> <b>7, 19</b>	
R = Cl <b>2, 14</b>	R = Cl <b>8, 20</b>	
R = Br <b>3, 15</b>	R = Br <b>9, 21</b>	
X = Cl: R = CH <sub>3</sub> <b>4, 16</b>	X = Cl: R = CH <sub>3</sub> <b>10, 22</b>	
R = Cl <b>5, 17</b>	R = Cl <b>11, 23</b>	
R = Br <b>6, 18</b>	R = Br <b>12, 24</b>	

*i.* H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1.7 экв.), CH<sub>3</sub>COOH, t<sub>комн.</sub>; *ii.* МСПВА (1.2 экв.), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -15 °С, 3 ч.;

*iii.* разделение диастереомеров

### Синтез оптически активных сульфоксидов **13–24**

Оценены антимикробные свойства сульфоксидов **13–24** в отношении клеток *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*. Выявлены соединения, обладающие способностью подавлять рост и образование биопленки *S. aureus*.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 23-73-10182).

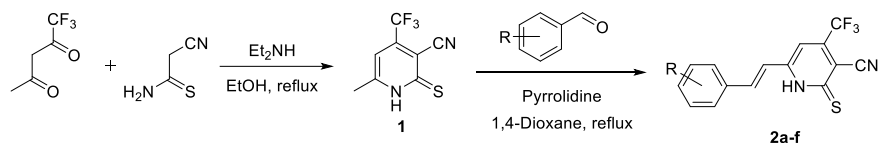
## СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТИЛЬБАЗОЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ТИОПИРИДОНИТРИЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ

Хакимова И.И., Ершова А.И.

Чувашский государственный университет  
428015, г. Чебоксары, Московский пр., д. 19

Донорно-акцепторные хромофоры D-π-A-типа представляют собой группу органических соединений, которые находят широкое применение в оптических и электронных устройствах, фотоэлементах и т.д.

Нами был разработан новый способ получения донорно-акцепторных стильбазолов, содержащих тиопиридоновый фрагмент. Метод основан на реакции конденсации тиопиридононов с различными ароматическими альдегидами (см. схему).



Конструкция молекул подобрана таким образом, что полученные хромофоры флуоресцируют в растворах, что, согласно литературным данным, является редким явлением для производных 2-тиопиридонов. Исследован сольвато(флуоро)хромизм для двух представителей. Для пара-метоксипроизводного эмиссия находится в интервале от 453 до 541 нм, а для диметиламинозамещенного стильбазола в более широкой области 405–630 нм. Изучено влияние заместителя на спектральные характеристики соединений и установлено, что максимум флуоресценции располагается от 418 до 557 нм в зависимости от типа и числа электронодонорных групп.

Установлено, что стильбазолы с тиопиридоновым фрагментом могут быть использованы для определения ионов ртути. В результате проведенных исследований разработан новый хемосенсор, который демонстрирует высокую чувствительность и избирательность обнаружения на ионы ртути с пределом обнаружения равным  $1.31 \times 10^{-6}$  М. Кроме того, данный хемосенсор может быть использован для обнаружения ионов кадмия с пределом обнаружения 0.808 мкМ, что достаточно для обнаружения субмикромольных концентраций. Определению ионов Cd<sup>2+</sup> могут мешать ионы ртути, однако, высокой селективности можно легко добиться с использованием в качестве маскирующего агента – аскорбиновой кислоты.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00157, <https://rscf.ru/project/22-13-00157/>



**СИНТЕЗ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ ПИРИДОНОВ  
НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ ДВОЙНОГО ЕНАМИНИРОВАНИЯ  
КАРБАМОИЛИРОВАННЫХ ЕНАМИНОНОВ**

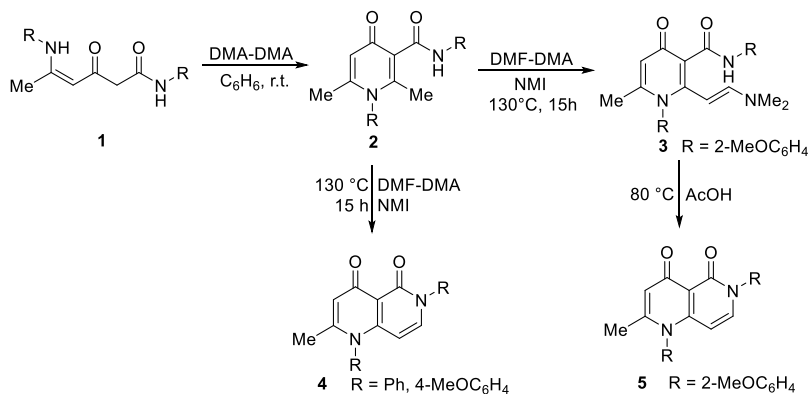
*Хомякова М.Д., Симбирцева А.Е., Обыденнов Д.Л., Сосновских В.Я.*

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

Полициклические пиридоны являются важным классом азотсодержащих гетероциклических соединений, поскольку обладают различными видами полезной биологической активности. Данные вещества находят применение в качестве антибиотиков, анальгетиков и используются для подавления некоторых генетических мутаций, способных вызывать различные заболевания, поэтому развитие новых методов синтеза таких молекул представляет собой привлекательную задачу.

В данной работе было осуществлено получение *N*-арил-2,6-диметилпиридон-3-карбоксамидов **2** из карбамоилированных енаминонов **1** с помощью диметилацетата *N,N*-диметилацетамида. Обработка соединений **2** ДМА-ДМФА в присутствии *N*-метилимидазола приводила к получению аннелированных пиридонов **4**. В случае *орто*-метокси-производных **2** циклизация не происходила, и образовывался продукт енаминирования **3**, который при дальнейшем нагревании в уксусной кислоте давал полициклический пиридон **5**.

В данной работе был разработан метод синтеза полициклических молекул, содержащих фрагменты 2- и 4-пиридонов, на основе реакции двойного енаминирования карбамоилированных енаминонов, которые представляют интерес в качестве новых биоактивных молекул.



**Синтез полициклических пиридонов**

*Исследование выполнено в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства "Приоритет-2030".*

## СИНТЕЗ МЕТАЛЛАТНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ ТРИЭТИЛАМИНА

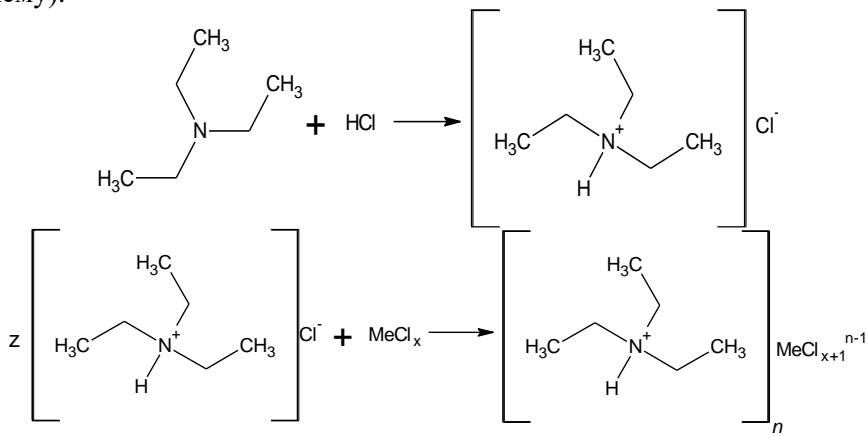
*Цветкова И.В.*

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

Ионные жидкости являются новым направлением в научных исследованиях современных химических лабораторий по всему миру. Представляя собой «зеленые» катализаторы, растворители и сырье для проведения синтеза, ионные жидкости прочно вошли в современную органическую химию.

Металлатные ионные жидкости представляют собой класс ионных жидкостей, состоящих из металлатного аниона и органических катионов. В качестве металлатных анионов могут быть использованы различные металлы, такие как никель, железо, марганец, цинк, кобальт и другие. Данный класс ионных жидкостей обладает уникальными физико-химическими свойствами, в числе которых высокая термическая стабильность, низкая вязкость, хорошая проводимость, а также магнитные свойства.

Целью данной работы является получение металлатных ионных жидкостей на основе триэтиламина с анионами:  $\text{FeCl}_4^-$ ,  $\text{ZnCl}_4^{2-}$ ,  $\text{CoCl}_4^{2-}$ ,  $\text{MnCl}_4^{2-}$ ,  $\text{NiCl}_4^{2-}$  (см. схему).



где Fe:  $x=2$ ,  $n=1$ ; Co, Mn, Ni, Zn:  $x=3$ ,  $n=2$ ,  $z=2$

Металлатные ионные жидкости были получены в две стадии. На первой стадии была проведена реакция протонирования триэтиламина соляной кислотой. На второй стадии из гидрохлорида триэтиламмония получены тетрагалогенметаллатные ИЖ. С солями Ni и Zn синтез проводили в твердой фазе, с солями Fe, Co, Mn в растворителе (ацетонитрил). Все синтезированные соединения охарактеризованы по температуре плавления, структура всех полученных соединений подтверждена данными ИК-спектроскопии и спектроскопии в видимой области.

## ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЕТРАФТОРФЛАВОНОВ С АЛИФАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

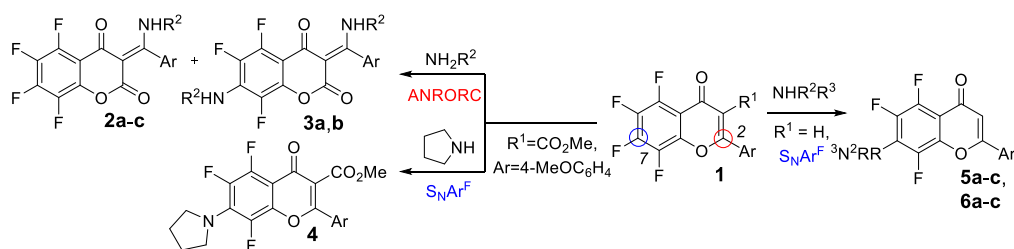
Черняков К.А.<sup>(1,2)</sup>, Щербаков К.В.<sup>(2)</sup>, Панова М.А.<sup>(2)</sup>,  
Бургарт Я.В.<sup>(2)</sup>, Салютин В.И.<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> Институт органического синтеза УрО РАН  
620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Полифторфлавоны обладают богатыми синтетическими возможностями для их модификации в реакциях с N-нуклеофилами, что может быть полезно для получения новых фармакологически привлекательных структур.

В докладе обсуждаются отличительные особенности трансформаций 3-метоксикарбонил-2-(4-метоксифенил)тетрафторхромона и его декарбоксилированных аналогов с алифатическими аминами. Установлено, что наличие метоксикарбонильной группы в положении С(3) способствует взаимодействию флавона с первичными аминами по центру С(2), приводя к продуктам флавон-кумариновой перегруппировки, реализуемой по ANRORC механизму, а её отсутствие – по центру С(7) с сохранением пиранового цикла и формированием продуктов  $S_NAr^F$ -реакции. Однако 7-аминозамещенные флавоны образуются как побочные продукты в реакциях с метил- и бензиламинами. Обнаружено, что для исследуемых тетрафторфлавонов независимо от присутствия заместителя в положении С(3) процесс  $S_NAr^F$  является основным маршрутом в реакциях со вторичным амином – пирролидином.



**2, 3:** R<sup>2</sup>=Me (**a**); R<sup>2</sup>=Bn (**b**); R<sup>2</sup>=3,4-(OH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**c**)

**5:** Ar=Ph; R<sup>2</sup>=H, R<sup>3</sup>=Me (**a**); R<sup>2</sup>=H, R<sup>3</sup>=Bn (**b**); R<sup>2</sup>,R<sup>3</sup>=(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (**c**)

**6:** Ar=4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; R<sup>2</sup>=H, R<sup>3</sup>=Me (**a**); R<sup>2</sup>=H, R<sup>3</sup>=Bn (**b**); R<sup>2</sup>,R<sup>3</sup>=(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (**c**)

Выявлена высокая противогрибковая активность исходных тетрафторфлавонов (МИК ≥ 0.78 мкг/мл) и умеренная антигонорейная активность (МИК 31.2 мкг/мл) продуктов их трансформации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания (№ гос. рег. темы 124020500047-5).

**ПРИСОЕДИНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ПРОНУКЛЕОФИЛОВ  
К  $\alpha$ -МЕТИЛЕНЛАКТОНАМ,  
КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ТРЕТИЧНЫМИ ФОСФИНАМИ**

*Шабанов А.А., Салин А.В.*

Казанский федеральный университет  
420111, г. Казань, ул. Кремлёвская, д. 29

Каталитическое сопряженное присоединение нуклеофилов к электронодефицитным кратным связям (реакция Михаэля) является одним из наиболее мощных и надежных инструментов для конструирования связей углерод-углерод и углерод-гетероатом. В реакции третичных фосфинов с активированными алкенами, имеющими экзоциклическую кратную связь, нами был обнаружен эффект анхимерного содействия, что позволило проводить хемо- и стереоселективную функционализацию природных  $\alpha$ -метиленлактонов, обладающих биологически активными свойствами. В настоящей работе с использованием органокатализа третичными фосфинами впервые осуществлен синтез производных пяти- и шестичленных  $\alpha$ -метиленлактонов с различными СН-кислотами. Например, в реакции триэтилфосфоацетата с сесквитерпеновым лактоном арглабином хемо- и диастереоселективно образуется аддукт двойного присоединения по Михаэлю, содержащий новый четвертичный углеродный центр (рис.1).

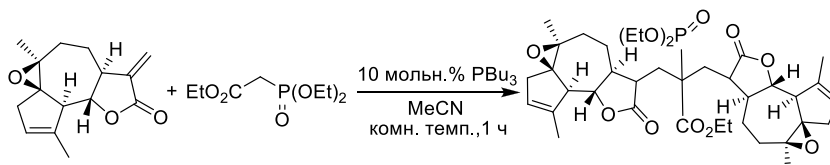


Рис. 1. Реакция арглабина с триэтилфосфоацетатом

Предложенный нами метод позволяет эффективно получать также производные оксиндола, образующего обширную группу природных алкалоидов (рис. 2).

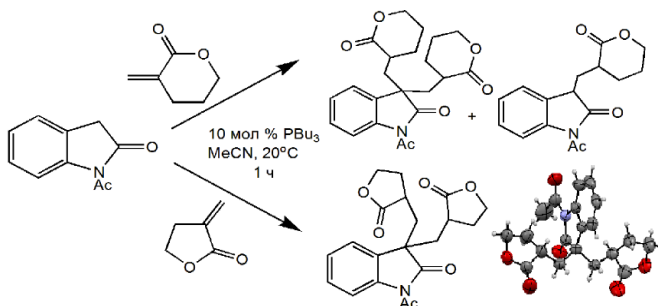


Рис. 2. Реакция N-ацетилоксиндола с  $\alpha$ -метиленлактонами

*Исследование проведено при поддержке гранта РФФ 23-23-00029.*

## СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АЛЛИЛСОДЕРЖАЩИХ КАРБОНАТОВ

*Шамагулова К.А.<sup>(1)</sup>, Пестов А.В.<sup>(1,2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> Институт органического синтеза УрО РАН  
620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

В данный момент времени органические карбонаты представляют собой важные соединения, имеющие широкое применение в различных отраслях промышленности. Исследования реакционной способности органических карбонатов, а именно аллилсодержащих карбонатов, являются важным аспектом исследования в области химии и материаловедения. Это позволяет расширить знания о свойствах карбонатов, их структуре и возможных способах применения. Таким образом, целью работы является синтез и изучение реакционной способности аллилсодержащих карбонатов для оценки возможности их дальнейшего использования.

Аллилсодержащие карбонаты получали путем прямой каталитической переэтерификации диметилкарбоната аллиловым спиртом (см. схему 1).

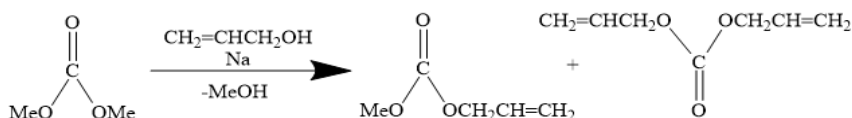


Схема 1. Схема синтеза аллилметилкарбоната и диаллилкарбоната

Состав и соотношение между образуемыми карбонатами определяли по данным газо-жидкостной хроматографии и ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии.

Реакционную способность синтезированных карбонатов оценивали в реакциях радикального присоединения с тиогликолевой и меркаптопропионовой кислотами, в качестве инициатора выступал азобисизобутиронитрил (см. схему 2).

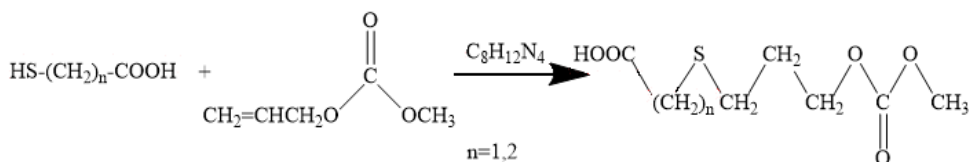


Схема 2. Схема взаимодействия тиогликолевой кислоты и аллилметилкарбоната

Конверсия по данным ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии составила 80 %. Производные гликолевой кислоты не кристаллизуются, а производные меркаптопропионовой кислоты получаются в кристаллизованном виде, что позволяет их отделить. Состав и строение продуктов идентифицировали по данным элементного анализа, ИК- и ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии.

## DIAD КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ НОВЫХ С-С СВЯЗЕЙ В РЕАКЦИЯХ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ

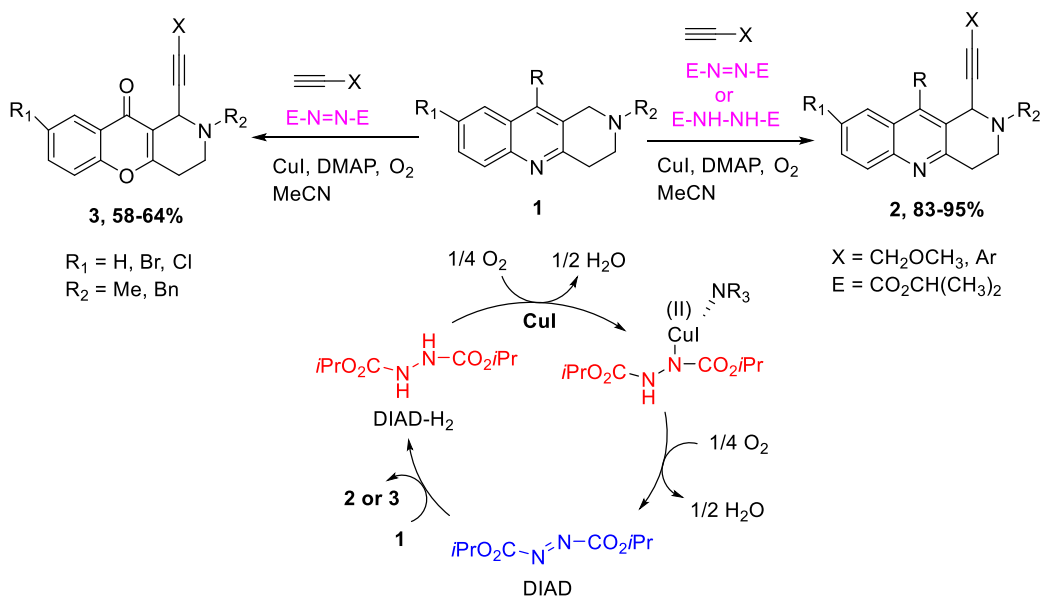
Шерчалова А.А., Черникова С.Л., Рахимджанова М.Б., Куликова Л.Н.

Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы

117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6

Диалкилазодикарбоксилаты представляют собой важные реагенты в органическом синтезе. Эти азосоединения используются не только в реакции Мицунобу, но также как окислители и дегидрирующие агенты, благодаря их электрофильной природе они также находят применение в качестве диенофилов в реакциях циклоприсоединения.

Нами был использован диизопропилазодикарбоксилат (DIAD) в окислительных реакциях кросс-сочетания для введения этинильного фрагмента в хромонопиридины и бензонафтиридины. Реакция протекает через образование иминиевой соли, которая затем взаимодействует с терминальными алкинами. Использование сокаталитической системы позволяет проводить данные реакция не только с DIAD, но и с его восстановленной формой DIAD-H<sub>2</sub>. Ранее похожие реакции фенилэтинилирования были описаны только для тетрагидроизохинолинов с избытком диалкилазодикарбоксилатов [1]. Использование сокаталитической системы, содержащей DMAP, O<sub>2</sub> и CuI, позволило нам использовать каталитическое количество DIAD.

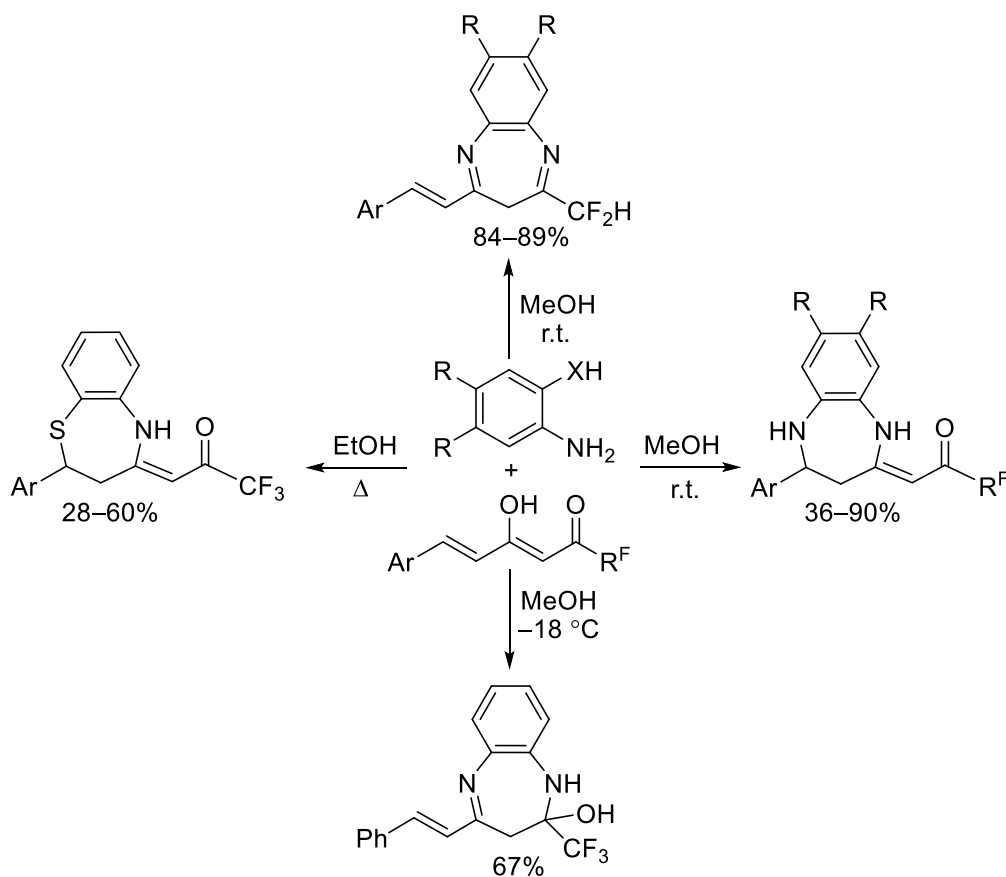


### 1-ПОЛИФТОРАЛКИЛ-3-СТИРИЛ-1,3-ДИКЕТОНЫ В СИНТЕЗЕ 1,5-БЕНЗОДИ(ТИ)АЗЕПИНОВ

Шипицын Д.М., Мильченко А.Д., Гомзикова Е.М., Кочнев И.А.,  
Барков А.Ю., Зимницкий Н.С., Кортаев В.Ю., Сосновских В.Я.

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

Изучено взаимодействие 1-полифторалкил-3-стирил-1,3-дикетонов с 1,2-фенилендиаминами и 2-аминотиололом в различных условиях (см. рисунок).



$\text{R}^{\text{F}} = \text{CF}_3, \text{CF}_2\text{H}, \text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}, \text{C}_3\text{F}_7$ ;  $\text{Ar} = \text{Ph}, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 3,4\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3, 3\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4, 4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4, 2\text{-furyl}$ ;  
 $\text{X} = \text{NH}, \text{S}$ ;  $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект 123031300049-8).

## О ПОПЫТКЕ ПРОВЕДЕНИЯ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ 2-*N*-(ТИЕНО[2,3-*b*]ПИРИДИН-3-ИЛ)АМИНОЭТАНОЛОВ

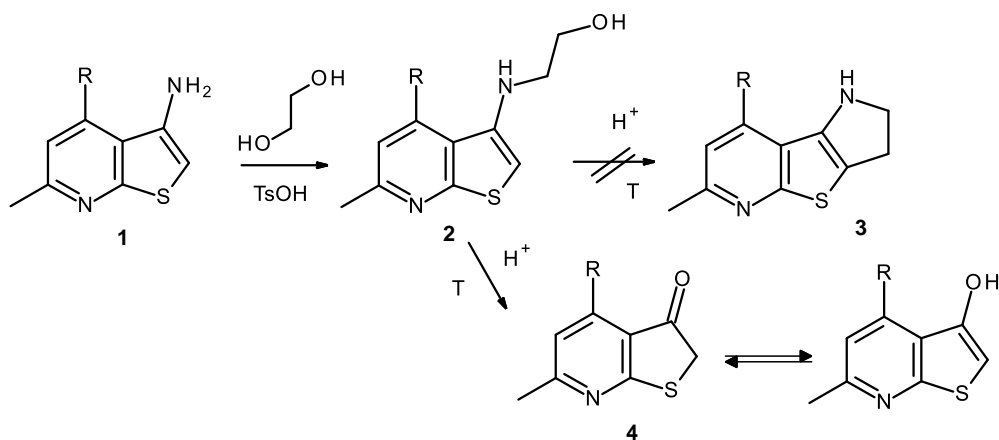
Шитиков Н.В., Кобзарева А.А., Строганова Т.А., Василин В.К., Крапивин Г.Д.

Кубанский государственный технологический университет

350072, г. Краснодар, ул. Московская, д. 2

Данная работа является продолжением проводимых нами исследований по изучению синтетических возможностей 3-аминотиено[2,3-*b*]пиридинов. Ранее мы установили, что попытка получения кетала на основе 3-амино-2-ароилтиенопиридинов при взаимодействии с диолами приводит к продуктам *N*-алкилирования с одновременным отщеплением ароильной группы.

Полученные продукты *N*-алкилирования **2**, на наш взгляд, представляют собой удобные исходные вещества для проведения внутримолекулярной циклизации и формирования трициклической системы. Однако наши попытки провести циклизацию в различных условиях оказались безуспешными, и единственными выделенными продуктами были кетоны **4**. С целью получения лучшей уходящей группы нами из спиртов **2** синтезированы соответствующие тозилаты и мезилаты. Однако в ходе попытки их циклизации вновь выделены кетоны **4** (см. схему).



Особенности спектральных данных кетонов **4**, возможности их существования в виде двух таутомерных форм будут рассмотрены 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).



## КОМПЛЕКСЫ ДИМЕТИЛ(1-ГИДРОКСИ-1-ФЕНИЛ)ФОСФОНАТА КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ СТИМУЛЯТОРЫ РОСТА РАСТЕНИЙ

*Шотбай А.К.<sup>(1,2)</sup>, Жарас А.С.<sup>(1,2)</sup>, Жаркынбек Т.Е.<sup>(1)</sup>*

<sup>(1)</sup> Институт химических наук

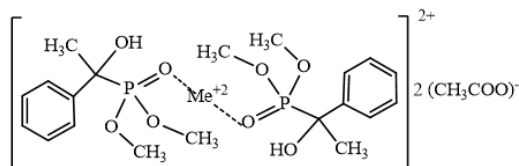
050010, Казахстан, г. Алматы, ул. Ш. Уалиханова, д. 106

<sup>(2)</sup> Казахстанско-британский технический университет

050000, Казахстан, г. Алматы, ул. Толе би, д. 59

К важным элементам метаболизма растений относится фосфор, стимулирующий рост и развитие растений при фотосинтезе, улучшающий процессы водопоглощения. В природе фосфор встречается в не растворимой форме, что создает трудность в его усвоении растениями. Поэтому большое распространение получили фосфорорганические соединения. Помимо этого, фосфорорганика в значительно меньших концентрациях работает эффективнее неорганических, которые используются в больших объемах. Недостатком органических фосфонатов - стимуляторов роста растений, является их легкая вымываемость из почвы, что приводит только к кратковременному эффекту.

Комплексообразование фосфонатов с ионами переходных металлов, относящихся к микроэлементам, может выступать в качестве решения данной проблемы, а также заодно и восполнить дефицит микроэлементов и увеличить эффективность исходного стимулятора.



Для получения целевых комплексов (см. рис.) наработан оксифосфонат – диметил(1-гидрокси-1-фенил)фосфонат, в условиях реакции Абрамова, который далее использовался в качестве лиганда для синтеза координационных соединений с ионами  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  и  $Ni^{2+}$ . Комплексообразование проводилось под действием ультразвука смеси оксифосфоната и соответствующей уксуснокислой соли в этаноле до полного растворения. Далее растворитель удаляли и получали коричневый ( $Mn^{2+}$ ), розовый ( $Co^{2+}$ ) и зеленый ( $Ni^{2+}$ ) кристаллический порошок. Доказательством участия фосфонатной группы в образовании комплекса является сдвиг полосы поглощения  $P=O$  в длинноволновую область инфракрасного спектра.

Исходный оксифосфонат и его комплекс с  $Mn^{2+}$  изучен на модели прорастания семян пшеницы. Показано, что предпосевная обработка семян пшеницы привела к следующим результатам: 1) энергия прорастания семян – 50 % (контроль, вода), 60 % (оксифосфонат) и 80 % (комплекс); 2) лабораторная всхожесть семян – 15 % (контроль), 50 % (оксифосфонат) и 80 % (комплекс).

Таким образом, сочетанием фосфорорганических соединений с микроэлементами можно увеличить усвоение питательных веществ растениями.

*Работа выполнена при финансовой поддержке МНВО РК, ПЦФ BR21882220.*

## ПРИМЕНЕНИЕ РЕАКЦИИ IMDAF В СИНТЕЗЕ ЭПОКСИИЗОИНДОЛ-АЦИЛ(ТИО)МОЧЕВИН

Щевников Д.М., Добрушина Ю.М., Мерцалов Д.Ф., Ловцевич Л.В., Зайцев В.П.

Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы  
117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6

Большую нишу органической, лечебной и фармацевтической химии занимают исследования производных ацилмочевин и ацилтиомочевин. Они используются в качестве противомикробных, антибактериальных и антифунгальных агентов, а также успокоительных, снотворных и противораковых препаратов. Например, рутениевый комплекс **A** (проявил заметные противораковые свойства [1]) и флуфенооксурон **B** (инсектицид, ингибитор синтеза хитина) являются отличными примерами использования ацил(тио)мочевинных структур в составе биологически активных соединений различной направленности (см. схему).

Представленная работа показывает возможность добавления в структуру вышеописанных фрагментов эпоксиизоиндольный каркас с использованием тандемной реакции нуклеофильного присоединения / внутримолекулярной [4+2] циклизации *N*-фурфурил-*N*-аллиламинов **1** – IMDAF реакции (от англ. *the IntraMolecular Diels-Alder Furan reaction*) [2] под действием замещённых ацилизо(тио)цианатов **2** с образованием эпоксиизоиндолацил(тио)мочевин с умеренным-высоким выходом (57-91 %) после кипячения в бензоле в течение 6-8 часов. (см. схему).

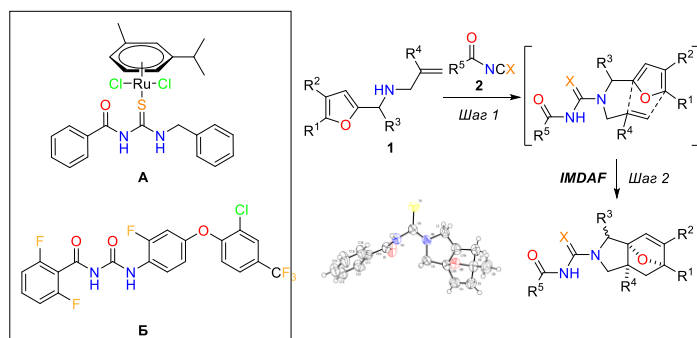


Схема синтеза

1. Srividya Swaminathan, Peter Jerome, Rajasekharan Jayakumari Deepak, Ramasamy Karvembu, Tae Hwan Oh // *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 503, 2024.

2. Nadirova M. A.; Khanova A. V.; Zubkov F. I.; Mertsalov D. F.; Kolesnik I. A.; Petkevich S. K.; Potkin V. I.; Shetnev A. A.; Presnukhina S. I.; Sinelshchikova A. A.; Grigoriev M. S.; Zaytsev V. P. // *Tetrahedron*, 2021. – 85. – 132032.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ) (проект № 22-73-00127).

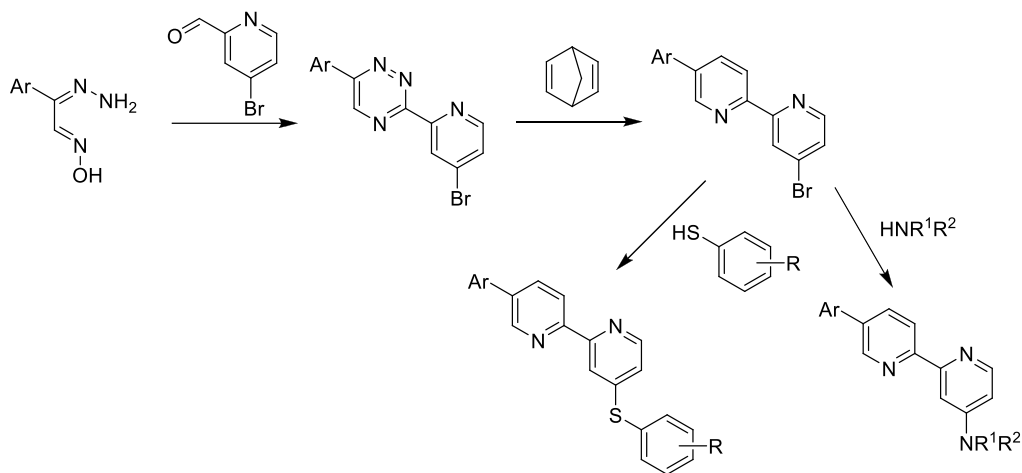
**4'-ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫЕ 5-АРИЛ-2,2'-БИПИРИДИНЫ, СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА**

Юртаева А.А.<sup>(1)</sup>, Старновская Е.С.<sup>(1)</sup>, Валиева М.И.<sup>(1,2)</sup>, Копчук Д.С.<sup>(1,2)</sup>,  
Зырянов Г.В.<sup>(1,2)</sup>, Чупахин О.Н.<sup>(1,2)</sup>

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> Институт органического синтеза УрО РАН  
620219, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

2,2'-Бипиридины являются наиболее часто используемыми лигандами в координационной и супрамолекулярной химии. Также интерес представляют фотофизические свойства как, собственно, бипиридинов, так и их металлокомплексов. Известно, что за счет введения дополнительных заместителей в состав данной системы возможно изменение люминесцентных характеристик соединений. В данной работе предлагается метод получения 4'-функционализованных 5-арил-2,2'-бипиридинов (см. схему).



Синтез выполнен за счет использования «1,2,4-триазиновой» методологии. Так, конденсация гидразонов изонитрозоацетофенонов и 4-бромпиридин-2-карбальдегида и последующая реакция с 2,5-норборнадиеном позволяют получить ключевые бипиридиновые интермедиаты. Дальнейшее *inco*-замещение атома брома на остатки различных аминов и тиофенолов приводит к целевым соединениям.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-13-00318).

## СИНТЕЗ ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ N-АЦИЛДИПЕПТИДОВ С КОНЦЕВЫМ 4-(1-АДАМАНТИЛ)БЕНЗОИЛЬНЫМ ФРАГМЕНТОМ

Ясонов В.С., Наметкина А.А., Ляпунов В.А., Орлова К.Ю., Красникова Н.В.

Ярославский государственный технический университет

150023, г. Ярославль, Московский пр-кт, д. 88

В настоящее время изучена фармакологическая активность большого количества различных коротких и ультракоротких пептидов и их производных. Имеется множество сведений об их противовирусной, анальгетической, антибактериальной, нейротропной и некоторых других видах активностей, а также об их успешном применении для создания биоматериалов, наноструктур и биосенсоров. В молекулярную структуру таких пептидов часто целенаправленно вводятся объемные концевые группировки с гидрофобными свойствами (ароматические или алициклические), что позволяет разрабатывать новые материалы со склонностью к самосборке и управлять их свойствами.

Целью настоящей работы являлся синтез новой серии N-ацилдипептидов **3-7** (см. рисунок), содержащих концевой 4-(1-адамантил)бензоильный фрагмент.

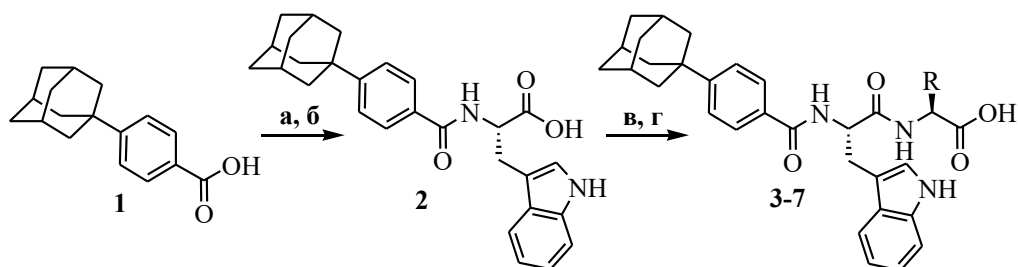


Схема синтеза новых N-ацилдипептидов.

Реагенты и условия: (а)  $\text{SOCl}_2$ , ДМФА; (б) L-триптофан, NaOH,  $\text{H}_2\text{O}$ , ТГФ, 5-10 °С; (в) КДИ,  $\text{NH}_2\text{-CHR-COONH}_2$ , ТГФ, 66 °С; (г) NaOH,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

R – боковой алкильный или арильный заместитель

Для этого сначала хлорангидридным методом осуществлялся синтез L-триптофанового производного 4-(1-адамантил)бензойной кислоты **2** (условия а, а затем б), которое далее в присутствии N,N-карбонилдиимдазола (КДИ) превращалось в соответствующие N-ацилдипептиды **3-7** (условия в, а затем г). Выходы конечных продуктов после очистки составили 75-81 %.

Структура и однородность всех полученных соединений были подтверждены методами тонкослойной хроматографии, ИК- и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии. Для полученных соединений предполагается исследовать условия гелеобразования в водной среде, а также провести ряд тестов *in vitro* на антибактериальную активность.

## АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Акперов О.Н.*, 318, 319, 320  
*Alosmanov R.M.*, 9  
*Bayramov Y.G.*, 9  
*Buniyat-zadeh I.A.*, 9  
*Elkalashy Sh.I.*, 8  
*Erkin A.V.*, 317  
*Gutina A.Yu.*, 317  
*Hesanova R.E.*, 318  
*Humbatov S.I.*, 9  
*Ivoilova A.V.*, 69  
*Kamranzadeh F.M.*, 318, 319, 320  
*Karimova E.S.*, 10  
*Kashkay A.M.*, 227  
*Kifle A.B.*, 69  
*Kovaleva E.A.*, 317  
*Kozitsina A.N.*, 69  
*Leonova N.M.*, 69  
*Malakhova N.A.*, 69  
*Soliman T.S.*, 11  
*Vshivkov S.A.*, 8, 11  
*Zaki M.F.*, 8  
*Абакумова Е.В.*, 165, 197, 203, 214, 275  
*Абашев Р.М.*, 169  
*Абдрахманова А.К.*, 105  
*Абдуллаева Ф.А.*, 145  
*Абилова У.М.*, 136  
*Абрамов В.М.*, 321  
*Аввакумова М.А.*, 137  
*Аверкин Д.В.*, 12, 13  
*Аверкина М.А.*, 12  
*Авхадиева А.И.*, 351, 403  
*Агеенко Е.И.*, 166  
*Адамова Л.В.*, 24, 36  
*Азаренкова А.И.*, 113  
*Айдемирова Ф.А.*, 301  
*Айрбабамянц Ю.А.*, 167  
*Акамова Е.В.*, 14  
*Акимжанова Х.Г.*, 138  
*Акинчиц М.В.*, 292  
*Акопян М.Т.*, 168, 291  
*Аксёнова А.А.*, 139  
*Аксенова Т.В.*, 300  
*Акулов Д.А.*, 169  
*Алейник Д.Я.*, 189  
*Алексеева А.А.*, 15  
*Алексеенко С.Г.*, 342  
*Аликин Н.А.*, 322  
*Алжубелат Р.С.А.*, 33  
*Алтунина Л.К.*, 310  
*Аль-Карави А.М.*, 170  
*Аль-Карави Ф.Х.*, 16  
*Альтер А.Д.*, 17  
*Амшеев Д.Ю.*, 341  
*Андреев Р.Д.*, 302  
*Андреева А.А.*, 323, 346  
*Аникаева О.А.*, 91  
*Аникаева Ю.А.*, 92  
*Анимица И.Е.*, 165, 184, 186, 190, 197, 203, 214, 234, 263, 275, 287, 302  
*Антипов Д.А.*, 50  
*Антонов Д.О.*, 33  
*Антонова А.С.*, 330, 334, 371  
*Антонова Е.П.*, 200, 303  
*Апполонова Е.Г.*, 391  
*Аптер Е.Д.*, 93  
*Арефьев А.А.*, 18  
*Арязмова Е.М.*, 324  
*Астанкова А.С.*, 50  
*Афанасьев В.Е.*, 171  
*Ахмедов Э.И.*, 172  
*Ахмедова Н.Ф.*, 222  
*Бабаева Т.А.*, 172

- Бабенко И.А.*, 140  
*Баданина К.А.*, 173  
*Бажал В.А.*, 175  
*Бажин Д.Н.*, 336, 386  
*Бажина Г.А.*, 174  
*Байшева У.В.*, 301  
*Балаханов Д.М.*, 13  
*Балаховцев И.Д.*, 19  
*Балдинов А.А.*, 61  
*Балин И.А.*, 123  
*Балицкий А.И.*, 175  
*Банников В.В.*, 176  
*Барабанов М.А.*, 376  
*Бараненко Д.А.*, 154  
*Барановский А.Д.*, 325  
*Барков А.Ю.*, 351, 381, 403, 419  
*Баротова М.К.*, 326  
*Бастриков Р.М.*, 177  
*Бастрон И.А.*, 192, 198  
*Бедарькова А.О.*, 165, 197, 203, 214, 275  
*Белая Е.А.*, 245, 297, 308  
*Белова К.Г.*, 263  
*Белоносова В.А.*, 70, 110  
*Бельская Н.П.*, 329, 354, 361, 398  
*Бельцева А.В.*, 178, 282  
*Бельцева А.В. Маскаева Л.Н.*, 181  
*Бердонос Д.Ю.*, 65  
*Бехбудова С.К.*, 145  
*Бирюков А.И.*, 182  
*Бирюкова Е.Г.*, 327  
*Бисенбай Д.*, 328  
*Блатов В.А.*, 286  
*Блатова О.А.*, 206  
*Блинов А.А.*, 98  
*Богданова Т.П.*, 22  
*Богунова П.Д.*, 179  
*Бондаренко В.П.*, 20, 47, 48  
*Борисова Т.Н.*, 338  
*Боровикова Ю.А.*, 180  
*Бороздин А.В.*, 241  
*Бочков М.А.*, 352  
*Брюзгина А.В.*, 272  
*Будкина В.А.*, 181  
*Бузников Н.А.*, 248  
*Буланов Е.Н.*, 189  
*Булатов В.А.*, 116  
*Булатова Е.В.*, 161  
*Буликеева А.М.*, 71  
*Бурбан Е.А.*, 21  
*Бургарт Я.В.*, 325, 336, 367, 415  
*Бурдина Л.Г.*, 72  
*Бурмистров В.А.*, 208, 278  
*Бурмистров К.О.*, 329  
*Бурмистров Л.О.*, 182  
*Бурчаков А.В.*, 183  
*Бурчакова Е.О.*, 183  
*Бухаринова М.А.*, 94  
*Бушкова М.Ю.*, 73  
*Бушуева А.В.*, 184  
*Буянова Е.С.*, 228, 230, 232, 251, 274  
*Быков В.А.*, 244  
*Быков Д.С.*, 22  
*Быкова А.А.*, 185  
*Валиев Ф.Д.*, 74  
*Валиева М.И.*, 366, 393, 396, 423  
*Валикаева У.В.*, 186  
*Валова М.С.*, 342  
*Ваньшина П.А.*, 187  
*Варавинова А.Ю.*, 95  
*Варгина М.В.*, 361  
*Вармаховская Е.С.*, 188  
*Варфоломеева В.А.*, 42  
*Василин В.К.*, 420  
*Васильев К.А.*, 330, 334, 371  
*Васильева А.А.*, 189  
*Васильченко Д.Б.*, 255  
*Васин Д.А.*, 190  
*Васьковский В.О.*, 185, 304

- Ватолина С.Е.*, 119, 120, 331  
*Ваулина В.Н.*, 86  
*Вахитов В.Р.*, 191  
*Вахрушев А.В.*, 332  
*Веляев Ю.О.*, 146  
*Вербицкий Е.В.*, 365  
*Викторова В.В.*, 339, 404, 405  
*Викулова Е.С.*, 213, 277  
*Вишинецкий Д.В.*, 12, 13  
*Владыкина А.Д.*, 96  
*Власова М.А.*, 276  
*Власова С.Г.*, 237, 257  
*Воздвиженская О.А.*, 78  
*Войцеховская Е.А.*, 141  
*Волгина Т.Н.*, 97, 121  
*Волкова Н.Е.*, 192, 198, 204, 249, 276, 298  
*Вологдянкина А.Ю.*, 333  
*Волчков Н.С.*, 330, 334, 371  
*Воробьева А.В.*, 192  
*Воробьева А.Д.*, 23  
*Воробьева А.О.*, 335  
*Воронова А.Е.*, 75  
*Воропаева М.А.*, 24  
*Вураско А.В.*, 253  
*Вшивков С.А.*, 31, 54, 57  
*Вяткина К.А.*, 336  
*Габов И.С.*, 337, 375  
*Гага А.С.*, 97, 121  
*Гагарин И.Д.*, 307  
*Гаджиева С.Р.*, 136, 151, 152  
*Галева А.И.*, 193  
*Галяметдинов Ю.Г.*, 15, 35, 193  
*Гапоненко Я.И.*, 338  
*Гарипов В.Т.*, 98, 253  
*Гаркушин И.К.*, 183  
*Гаспарян А.А.*, 142  
*Гахраманов Т.О.*, 222  
*Гвоздев А.И.*, 143  
*Герасимова Д.П.*, 395, 411  
*Герасимова Е. Л.*, 100  
*Герасимова Е.Л.*, 119, 120, 134  
*Германовичене Э.В.*, 194  
*Гилев А.Р.*, 195, 289, 293, 294  
*Гильмутдинова Д.В.*, 25  
*Гладких Ю.С.*, 257  
*Глебова И.Б.*, 343  
*Глинский Н.Н.*, 196  
*Глухов М.С.*, 99  
*Глухова А.А.*, 99  
*Глызина О.Ю.*, 81, 103  
*Гнатюк В.Д.*, 197  
*Гнатюк Е.А.*, 100  
*Говоров В.А.*, 28  
*Головко С.И.*, 76  
*Головков К.А.*, 339  
*Голота А.А.*, 77  
*Голуб А.Я.*, 135  
*Гольинец О.С.*, 144  
*Гомзикова Е.М.*, 340, 419  
*Гомзяк В.И.*, 26  
*Горбушина С.С.*, 198  
*Гордеев Е.В.*, 199, 200, 303  
*Гордеева М.А.*, 201  
*Горностаева Е.А.*, 78  
*Горобец Е.М.*, 101  
*Городилова А.И.*, 79  
*Горьковенко А.Н.*, 185, 304  
*Горяева М.В.*, 367  
*Гостев Н.С.*, 359  
*Гостева А.А.*, 27  
*Гоцуленко О.А.*, 102  
*Григорьева К.В.*, 341  
*Грицкова И.А.*, 26, 52, 64  
*Гришин Д.Ф.*, 16, 63  
*Гришина Т.А.*, 52  
*Грищенко М.В.*, 336  
*Громько Д.В.*, 51  
*Грубцова К.А.*, 80  
*Груздев Д.А.*, 78, 332

- Гуда М.Р., 120  
Гуменный И.В., 28  
Гусев В.Ю., 149  
Гусева А.Ф., 299  
Гусева Д.Д., 29  
Гусейнов Э.Р., 145  
Гусейнова А.А., 202  
Гуцин А.В., 191  
Гырдасова С.А., 252  
Давлетбаев К., 203  
Давлетханова В.М., 342  
Давыдова М.В., 204  
Данилов Д.А., 70, 110  
Даринцева А.Б., 179, 223, 280  
Дворянкин Д.Ю., 205  
Дворянова Е.М., 206, 286  
Дегтяр И.В., 146  
Деева Ю.А., 175  
Демидов В.Н., 343  
Дёмин А.М., 332, 410  
Дёмина Д.А., 207  
Денисламова Е.С., 372, 373  
Денисов А.А., 344  
Денисова Т.В., 345  
Денисова Т.П., 139  
Деревеньков И.А., 387  
Деревнина А.О., 346  
Деринг Е.В., 30  
Джалялетдинова А., 347  
Диаалдаин Х.М., 170  
Дидик М.В., 92, 147, 246  
Добрушина Ю.М., 422  
Долгих И.Ю., 71, 148  
Домбровская М.А., 80  
Дрокин Р.А., 95, 123, 388  
Дружинин К.В., 171, 219  
Дунаев А.Л., 147  
Духанина Е.Г., 22  
Дылгерова С.Д., 81, 103  
Дьяконова А.И., 208  
Дюбо П.В., 161  
Егорихина М.Н., 189  
Егорова А.Ю., 324  
Егорова В.В., 155, 209  
Егорова У.В., 348  
Елмашев Т.А., 104  
Елишина Л.А., 241  
Ельцов О.С., 321  
Ельчищева Ю.Б., 73, 160  
Емельянова С.Д., 210  
Емельянова Ю.В., 274  
Ермина В.Р., 211  
Ермолаев М.А., 349  
Ермолаева Т.Н., 142  
Ермошин А.А., 264  
Ершов О.В., 400  
Ершова А.И., 412  
Ефанов С.А., 360  
Ефимов И.А., 31  
Жарас А.С., 421  
Жарков Г.П., 74, 117, 132  
Жаркова М.А., 212  
Жаркынбек Т.Е., 421  
Жежера М., 213  
Желуницын И.А., 116  
Жидеев А.В., 105, 112  
Жиренкина Н.В., 177  
Житарь С.В., 137  
Жук Н.А., 173, 285  
Жуланова Т.Ю., 221, 264  
Жумакова С.С., 350  
Завиралова В.Д., 214  
Заворотько А.Э., 193  
Завьялов М.А., 215  
Завьялова Л.С., 351, 403  
Заикина М.А., 216  
Зайков Ю.П., 224  
Зайков Ю.П., 226, 261  
Зайцев В.П., 422  
Закирьянов П.О., 217, 220



- Залялиев И.Н.*, 352  
*Замятин Д.А.*, 116  
*Замятин О.А.*, 218, 233  
*Захаров Д.М.*, 195, 199, 284  
*Захарьевич Д.А.*, 278  
*Зеленцов Д.О.*, 32  
*Землякова Е.О.*, 71, 122, 353  
*Земова Ю.С.*, 394  
*Земцова М.Н.*, 397  
*Зимницкий Н.С.*, 340, 356, 381, 419  
*Зиновьева А.Д.*, 338  
*Зиновьева Е.Г.*, 137  
*Зубков Ф.И.*, 330, 334, 371  
*Зув А.Ю.*, 217, 220, 312  
*Зырянов Г.В.*, 326, 331, 362, 364, 366, 393, 396, 423  
*Зырянова Е.Г.*, 238  
*Иванов Д.В.*, 219  
*Иванов И.Л.*, 217, 220, 312  
*Иванова А.В.*, 100, 114, 119, 120, 123, 134, 406  
*Иванова А.С.*, 221  
*Иванова Ю.Е.*, 105  
*Ивашкевич Д.С.*, 64  
*Иващенко И.А.*, 33  
*Ивойлова А.В.*, 114, 123, 406  
*Игнатъев В.А.*, 43  
*Игнатюк А.И.*, 32  
*Игошева В.С.*, 82, 122  
*Ильин В.А.*, 77  
*Ильина Е.А.*, 242, 265  
*Ильинова К.О.*, 59  
*Иргашев Р.А.*, 349, 370  
*Искендерова А.А.*, 222  
*Истомина Л.В.*, 106  
*Ишныязева А.Е.*, 148  
*Кабакова А.В.*, 354  
*Казанская М.Г.*, 61  
*Казанцев Д.А.*, 82, 344, 355  
*Казин Н.А.*, 349, 370  
*Кайгородова В.В.*, 356  
*Каймиева О.С.*, 180, 211, 230, 250, 262  
*Калашиникова А.С.*, 223  
*Калдыбаева А.Б.*, 384  
*Калинина Д.А.*, 34  
*Калинкин М.О.*, 169  
*Камышев А.В.*, 224, 226  
*Каримов Р.Р.*, 225  
*Карманович Д.С.*, 224, 226  
*Каурова А.В.*, 357  
*Кафтанов А.Д.*, 358  
*Каюмов А.Р.*, 411  
*Квашин Ю.А.*, 365  
*Келлерман Д.Г.*, 169  
*Кижняев В.Н.*, 14, 19  
*Ким Г.А.*, 345  
*Киселев Е.А.*, 289, 293, 294  
*Киселева Д.В.*, 70, 75, 82, 99, 107, 118, 122, 126  
*Киселёва Н.М.*, 392  
*Клевцов В.В.*, 295  
*Клепалова И.А.*, 205  
*Климова А.В.*, 228  
*Климова Л.Г.*, 379  
*Климочкин Ю.Н.*, 374, 397, 409  
*Князев А.В.*, 170  
*Кобзарева А.А.*, 420  
*Коваленко Д.А.*, 244  
*Коваленко Л.Ю.*, 208, 216, 259, 270  
*Ковтун И.Д.*, 52  
*Ковшов А.Ю.*, 58  
*Кожевников В.Л.*, 305  
*Кожуркин К.Д.*, 359  
*Козин Д.И.*, 301  
*Козицина А.Л.*, 406  
*Козицина А.Н.*, 95, 114, 115, 123  
*Козлов В.В.*, 310  
*Козлова М.М.*, 229

- Козлова Т.А.*, 350  
*Козырчикова К.А.*, 107  
*Кокорина Л.А.*, 139  
*Колесников А.В.*, 166  
*Колесов С.В.*, 20, 47, 48  
*Колотова У.А.*, 360  
*Колякина Е.В.*, 16, 34, 63, 333  
*Комаров И.В.*, 295  
*Кометиани И.Б.*, 153, 368, 401  
*Коновалов И.В.*, 195  
*Кононов Е.А.*, 149  
*Константинова М.А.*, 35  
*Коньшева Е.Ю.*, 83  
*Копчук Д.С.*, 119, 120, 326, 331, 362, 364, 366, 393, 396, 423  
*Коркин Д.М.*, 250  
*Корнеев И.В.*, 230  
*Коробицына А.Д.*, 83  
*Корокин В.Ж.*, 170  
*Короленко М.В.*, 231  
*Корона Д.В.*, 184, 196, 263, 287  
*Кортаев В.Ю.*, 340, 356, 381, 419  
*Короткий В.И.*, 52  
*Котельникова Н.Е.*, 51  
*Кочетова Н.А.*, 196, 267  
*Кочнев И.А.*, 351, 381, 403, 419  
*Кравцов Е.А.*, 304  
*Крамарова Е.П.*, 392  
*Крапивин Г.Д.*, 420  
*Красильников В.А.*, 329, 361  
*Красникова Н.В.*, 382, 424  
*Краснов В.П.*, 78, 332, 380  
*Краснов М.В.*, 218, 233  
*Краснова К.Ю.*, 232  
*Краснова Ю.А.*, 150  
*Красноперова К.Д.*, 362  
*Крашенинина М.П.*, 363, 389  
*Кремеш Х.*, 234  
*Кривошеева Е.В.*, 235  
*Криночкин А.П.*, 120, 326, 331, 364, 366  
*Кроликов А.Е.*, 236  
*Кропачева Т.Н.*, 104, 240  
*Крупин А.С.*, 193  
*Крылов А.А.*, 274  
*Крынина Е.М.*, 365  
*Кудрявцева Т.Н.*, 360, 379, 390  
*Кудряшова Е.А.*, 366, 393, 396  
*Кудюков Е.В.*, 185  
*Кудякова В.С.*, 187  
*Кудякова Ю.С.*, 386  
*Кузнецов В.А.*, 49  
*Кузнецов И.В.*, 273  
*Кузнецова Е.Д.*, 24, 36, 41  
*Кузнецова Е.С.*, 237, 257  
*Кузнецова К.Я.*, 76, 85, 124, 128, 130, 133  
*Кулева Т.В.*, 140  
*Кулик А.Г.*, 274  
*Куликова Л.Н.*, 418  
*Курбангалиева А.Р.*, 369, 391, 395, 411  
*Курилова Н.М.*, 17, 39  
*Курляндская Г.В.*, 21, 248  
*Кустова М.С.*, 367  
*Кутырева М.П.*, 273  
*Кухарь А.Д.*, 368  
*Куц Г.С.*, 312  
*Куцев П.О.*, 53  
*Ладин Е.Д.*, 362  
*Ладин Е.Д.*, 326  
*Лазарчук Е.В.*, 410  
*Лакиза Н.В.*, 90, 93, 102, 106, 108, 109, 111, 125  
*Лантушенко А.О.*, 146  
*Латыпова Л.З.*, 369, 391, 411  
*Латыпова Ю.Ф.*, 36  
*Лебедева Е.Л.*, 74, 77, 79  
*Левит Г.Л.*, 78, 380

- Лексаков Д.А.*, 218  
*Леонова А.М.*, 238  
*Леонова Н.М.*, 238  
*Лепаловский В.Н.*, 185, 304  
*Лесин Д.А.*, 239  
*Липенина О.В.*, 100  
*Лисиенко Д.Г.*, 80  
*Лифанов А.Д.*, 61  
*Лиханов В.А.*, 108  
*Лобанов Д.С.*, 370  
*Лобанова Н.А.*, 109  
*Ловцевич Л.В.*, 422  
*Логвиненко Н.А.*, 330, 334, 371  
*Лодочникова О.А.*, 369, 395, 411  
*Ложкин А.С.*, 240  
*Лоханина С.Ю.*, 89, 96  
*Лычагин А.О.*, 241  
*Лыщиков А.Н.*, 137  
*Люлинская Я.Л.*, 352  
*Лядов В.А.*, 372, 373  
*Лялин Е.Д.*, 242, 265  
*Ляпунов В.А.*, 424  
*Ляпустин Д.Н.*, 377, 408  
*Мазурин М.О.*, 243  
*Майорова А.В.*, 244  
*Макаркина Е.О.*, 245  
*Макаров М.Ю.*, 37  
*Макарова С.Г.*, 144  
*Макарук К.С.*, 46  
*Макрушин Д.Е.*, 372  
*Максимов И.А.*, 246  
*Максимова Е.А.*, 374  
*Максимова Е.Н.*, 84  
*Маленьких Н.А.*, 375  
*Малинкина О.Н.*, 50  
*Малкин А.Я.*, 28  
*Мальшев А.Н.*, 70, 110  
*Мальшикин Д.А.*, 220, 249, 312  
*Мальшакова М.Н.*, 178  
*Мамедов М.Ф.*, 152  
*Мамедов С.Э.*, 172, 222  
*Мамедова Ч.А.*, 151  
*Мансуров Р.Р.*, 38  
*Марданова В.И.*, 152  
*Марков В.Ф.*, 45, 229  
*Мартьянов Г.С.*, 376  
*Марусич И.В.*, 377, 408  
*Маскаева Л.Н.*, 178, 188, 207, 269, 282, 394  
*Маслакова Т.И.*, 98, 131, 143, 253  
*Масливец А.Н.*, 323, 346, 378  
*Матвеев А.А.*, 343  
*Матвеев Е.С.*, 225, 256  
*Маткин Д.Е.*, 247  
*Махаева Г.Ф.*, 336  
*Махмудова Н.М.*, 172  
*Махмутов А.Р.*, 58  
*Машиковцев М.А.*, 177  
*Медведев Д.А.*, 168, 201, 220, 247, 291, 296  
*Медведева М.В.*, 95  
*Медведевских М.Ю.*, 144  
*Межевой И.Н.*, 194  
*Меленцова А.А.*, 264  
*Мелехин В.В.*, 321  
*Мельник А.А.*, 131  
*Мельник Е.А.*, 87  
*Мельник Т.А.*, 131, 143  
*Мельников Г.Ю.*, 248  
*Мельникова Н.В.*, 175  
*Мельниченко В.Э.*, 360  
*Мелюхнова М.А.*, 39  
*Мензорова Я.А.*, 40  
*Меренкова А.М.*, 379  
*Меркулов О.В.*, 215, 281, 306  
*Мерцалов Д.Ф.*, 422  
*Мещерякова Е.А.*, 380  
*Мильченко А.Д.*, 249, 419  
*Миндияров Р.М.*, 41  
*Минева Л.А.*, 140

- Минко К.Д., 111  
Мирзорахимов А.А., 175  
Миронов М.А., 33, 40  
Михайловская З.А., 167, 228, 230, 283  
Мишина О.А., 153  
Мищенко М.А., 381  
Мкртчян А.А., 112  
Можаровская П.Н., 114, 123, 406  
Мозговая С.А., 42  
Молчанов А.С., 309  
Молякова Е.А., 113  
Моргун А.А., 250  
Москалев М.Е., 304  
Мочульская Н.Н., 345  
Мошкина Д.А., 135  
Музурантова А.Е., 251  
Мулюкин М.А., 154  
Мурашкина А.В., 252  
Мусабаева Б.Г., 138  
Мусихин Е.К., 253  
Мыльникова А.Ю., 343  
Навроцкий А.В., 22  
Наметкина А.А., 382, 424  
Негребецкий В.В., 392  
Неймаш А.О., 383  
Немкова Д.И., 236  
Неудачина Л.К., 76, 87, 117, 124, 130, 132, 135  
Нехорошев С.В., 88  
Нечаев И.И., 26  
Нигматуллина А.Э., 72  
Никитин В.С., 254  
Никитин С.С., 215  
Никитина М.М., 93, 102  
Николаев В.А., 255  
Николашин М.А., 256  
Никонова А.А., 81, 103  
Новаков И.А., 22  
Новгородцева А.А., 212  
Новиков А.А., 43  
Новиков А.Е., 179  
Новиков Н.А., 352  
Новикова А.О., 258  
Новикова Ю.Е., 257  
Носов З.К., 218, 233  
Носова Э.В., 396  
Нохрин К.А., 30, 44  
Нуждина Ю.В., 259  
Нурболова А.К., 384  
Обайдаллах М.М., 40  
Обыденнов Д.Л., 322, 339, 357, 404, 405, 413  
Одноворцова Д.С., 45  
Окулова А.И., 46  
Окунева Т.Г., 75, 99, 107, 118, 126  
Оликсюк А.В., 385  
Орешкова Д.Д., 114  
Орлова К.Ю., 424  
Осинкин Д.А., 200  
Осипенко А.А., 260  
Осипов А.А., 20, 47, 48  
Осипов Н.Г., 49  
Осипова А.М., 273  
Осипова Е.А., 386  
Осокин А.Р., 146  
Осокин В.С., 387  
Останина Т.Н., 223, 254, 280  
Остроушко А.А., 202, 264, 307  
Павленко О.Б., 261  
Павлов П.Т., 73  
Палагута О.Д., 147  
Панкрушина Е.А., 230  
Панова М.А., 415  
Парасотченко Ю.А., 261  
Пархамович В.Д., 388  
Паришуква К.Н., 285  
Пасечник Л.А., 252  
Патракеев М.В., 215  
Патраманская М.Д., 262

- Патронова Е.В., 295  
Пахомов П.М., 55  
Пачина С.П., 263  
Пашкова Г.В., 81, 103  
Первова И.Г., 98, 143, 205, 253  
Первова М.Г., 101  
Первухина О.Е., 389  
Перевалов М.Д., 112  
Перепелицина Е.О., 63  
Пермякова А.Е., 264  
Першина Л.С., 171, 219, 242, 265  
Першина С.В., 237, 257  
Пестерева Н.Н., 299  
Пестов А.В., 49, 71, 76, 82, 85, 87,  
106, 108, 109, 117, 122, 124, 125,  
128, 130, 132, 133, 148, 337, 344,  
353, 355, 375, 376, 417  
Петрова Е.А., 266  
Петрова С.А., 230, 232, 251  
Петрова Ю.С., 71, 76, 77, 79, 85,  
87, 117, 124, 128, 130, 132, 133,  
148  
Петрова Ю.Ю., 32, 155, 161, 209  
Петухова К.Д., 309  
Печищева Н.В., 72, 83  
Пикалова А.А., 267  
Пикалова Е.Ю., 221  
Пирогова Н.А., 268  
Пискурев И.Е., 390  
Плёткина Н.А., 155  
Поваляев П.В., 209  
Подобед А.С., 150  
Поздин А.В., 174, 188, 269  
Позднякова Д.А., 270  
Покатилов Ф.А., 14  
Поливода Д.О., 177  
Пономарев Н.И., 271  
Поротникова Н.М., 195, 284  
Поспелова Т.А., 326  
Приданкина Д.В., 50  
Прилуцкая Д.Л., 115  
Пройдакова О.А., 140  
Пронюшкин П.И., 26  
Проскурина В.Е., 15  
Протасова Д.А., 272  
Прусский А.И., 51  
Прытков В.А., 273  
Пучкова Т.Л., 352  
Пишченко К.С., 274  
Пыхова Н.В., 235  
Пьянков Д.Н., 275  
Раббаниева Э.С., 391  
Радостева Д.О., 116  
Райда М.К., 276  
Рамазанова А.А., 350  
Раммохан А., 326, 364  
Рахимджанова М.Б., 418  
Ревина А.В., 309  
Резников А.Н., 409  
Рихтер Э.А., 277  
Родионов И.С., 61  
Родионов К.А., 85  
Романенко Г.А., 52  
Рубцов И.М., 86  
Рубцова Е.Д., 278  
Рудакова М.А., 392  
Руднев А.В., 271  
Рудометова Е.И., 117  
Рудюк В.Д., 279  
Русинов В.Л., 95, 114, 123, 362,  
377, 383, 388, 406, 407, 408  
Русинов Г.Л., 349, 359, 365, 370  
Русинова Е.В., 37, 57, 66  
Русских О.В., 264  
Рыбакова А.Д., 99, 118  
Рыбакова С.С., 393, 396  
Рыбина Е.А., 134  
Рыжиков К.А., 26  
Рыжикова Д.Д., 280  
Рыжов Д.А., 281, 306

- Рянская А.Д., 107  
Сабитова А.Н., 138  
Саватеев К.В., 114  
Савин Г.А., 327  
Сагадеева Р.Р., 58  
Саидова П.Л., 394  
Сайгитбаталова Е.Ш., 369, 395  
Сайденцаль А.Р., 310  
Сайкова С.В., 236  
Сайфутдинова Ю.М., 396  
Саксонова Е.А., 397  
Саликова К.К., 119  
Салимгареева Е.Р., 100, 119, 120, 134  
Салин А.В., 416  
Салоутин В.И., 101, 325, 336, 367, 386, 415  
Сальникова У.Н., 282  
Самойленко Э.А., 398  
Саморукова М.А., 101  
Самотина И.Ю., 53  
Самсонова Д.А., 140  
Санникова Н.Ю., 159  
Сараев В.В., 313  
Саутина Н.В., 35  
Сафина Д.Р., 283  
Сафронов А.П., 7, 17, 30, 39, 41, 44, 59, 60  
Сафронов Н.Е., 398  
Сафронова В.А., 87  
Свалов А.В., 21, 248  
Свалова Т.С., 95, 115  
Свищ И.В., 284  
Северова С.В., 304  
Селиверстова О.Е., 303  
Селянина А.Д., 207  
Семенова К.В., 141  
Сергеева А.С., 399  
Серебряков К.В., 97, 121  
Середа А.В., 220, 288  
Середа В.В., 220, 288, 312  
Симбирцева А.Е., 413  
Симонова Т.Д., 196  
Симпелева Р.А., 285  
Скрипов К.А., 54  
Скрыльник М.Ю., 83  
Славнов Т.Д., 286  
Слепухин П.А., 326  
Словеснова Н.В., 362  
Смелов А.О., 287  
Смирнов С.Э., 309  
Смирнова А.В., 122  
Смирнова А.С., 88  
Смирнова К.А., 55  
Соболь М.Е., 289, 294  
Соловьев А.В., 290  
Соломахина Е.Е., 266, 279  
Сомов Н.В., 191  
Сорокин С.П., 400  
Сорокина К.В., 89  
Сосновских В.Я., 322, 339, 340, 356, 357, 381, 402, 404, 405, 413, 419  
Софьин А.О., 61  
Сретенский С.Д., 254  
Старкова Е.Ю., 238  
Старновская Е.С., 119, 120, 423  
Старостин Г.Н., 168, 291  
Старостина И.А., 168, 247, 291  
Степанова М.И., 115  
Степарук А.С., 370  
Степарук Е.В., 322, 357, 404, 405  
Степачёва А.А., 210, 292  
Стожко Н.Ю., 129  
Стрельцова Х.И., 90  
Стригуновская А.В., 277  
Строганова Т.А., 420  
Субботин Д.Д., 293  
Суетова Я.Ю., 401  
Суздальцев А.В., 238, 261

- Сульман М.Г., 292  
Сунцов А.Ю., 187, 305  
Суханов К.С., 289, 294  
Суханов П.Т., 159  
Сухих А.С., 213  
Сухих Т.С., 277  
Сыровский Д.В., 402  
Сычева А.Е., 123  
Сюрдо А.И., 169  
Тамошенко В.К., 129  
Тания О.С., 393  
Таныгина Е.Д., 295  
Тарасов А.В., 156  
Тарасова А.А., 292  
Тарасова Н.А., 165, 177, 197, 203, 214, 275  
Тарутин А.П., 296  
Тарутина Л.Р., 296  
Твердохлебов Н.А., 351, 403  
Тележкина А.С., 124  
Теллер Е.В., 32  
Тен А.Ю., 328, 347  
Терёшкина А.А., 404  
Тереженко К.А., 20, 47, 48, 61, 352  
Терзиян Т.В., 23, 25, 93, 102  
Тимербаева Г.Р., 369  
Тимиргалеев И.В., 56  
Тимирова А.А., 297  
Тимофеев В.П., 58  
Титова П.К., 405  
Тишин Д.С., 342, 410  
Ткачук А.В., 171, 219  
Токарева М.Д., 57  
Токко О.В., 51  
Тонкушина М.О., 202, 307  
Тохтуева М.Д., 321  
Тризна Е.Ю., 411  
Трофимов А.А., 125  
Трубачева Л.В., 91  
Трушников А.А., 298  
Туленин С.С., 290  
Тумашиов А.А., 78, 380  
Тунцева С.Н., 352  
Тухватишина К.И., 126  
Тушкова А.А., 299  
Улитин Н.В., 20, 47, 48, 61, 352  
Уломский Е.Н., 377, 383, 407, 408  
Умуракова Л.Ф., 300  
Упорова А.М., 252  
Ураков Г.В., 114  
Урусова А.С., 266, 272, 279  
Урядников А.А., 301  
Урядникова М.Н., 301  
Усачев К.А., 302  
Усачев С.А., 402  
Устинова М.Н., 231  
Уткина В.Н., 406  
Ушакова А.А., 407  
Ушакова О.С., 50  
Файзуллина Д.Ф., 377, 408  
Фараизов И.И., 58  
Фарафонова О.В., 142  
Федин В.В., 402  
Федоров М.О., 292  
Федорова Д.Р., 395  
Федорова К.А., 303  
Федотов В.В., 383, 388, 407  
Феоктистова М.Д., 409  
Фещенко А.А., 304  
Филатов А.А., 224, 226  
Филиппов В.Л., 271  
Филонова Е.А., 221  
Фомин Т.О., 329, 361  
Фомичева Е.А., 127  
Францина Е.В., 209, 212  
Фролов Д.А., 59  
Фролова В.М., 410  
Фролова Е.А., 128  
Хабибрахманова А.М., 391, 411  
Хабибуллина А.М., 391

- Хакимова И.И., 412  
Халилова Л.А., 152  
Хамзина Е.И., 129  
Ханаев И.В., 81, 103  
Ханнанов А.А., 273  
Харлампиди Х.Э., 352  
Ходимчук А.В., 195, 199, 284  
Холманских И.А., 112  
Хомякова М.Д., 413  
Хонина Т.Г., 342, 410  
Худина О.Г., 336  
Хуснутдинова Р.И., 193  
Цапова П.А., 130  
Цветков Д.С., 217, 220, 243, 288,  
312  
Цветкова И.В., 414  
Цмокалюк А.Н., 123  
Цыгвинцев Д.А., 280  
Цыпленкова П.А., 157  
Чаплыгина А.В., 153  
Чарушин Н.С., 395  
Чеканова Л.Г., 86, 149  
Черемных Л.А., 321  
Черепанов В.А., 204, 276, 289, 293,  
294, 298  
Черникова С.Л., 418  
Чернова С.П., 141, 157  
Чернышев А.А., 179, 223, 280  
Чернышева Н.В., 158  
Чернюк С.Д., 60  
Черняков К.А., 415  
Чеха Н.П., 158  
Чмутова Г.А., 369  
Чулаков Е.Н., 380  
Чупахин О.Н., 364, 393, 396, 423  
Чупахина Т.И., 175  
Чусовитина М.А., 117, 132  
Чырагов Ф.М., 136, 152  
Шабадров П.А., 7  
Шабанов А.А., 416  
Шаврина Н.В., 373  
Шагалов Е.С., 118  
Шадрина Г.Р., 61  
Шадрина М.А., 305  
Шалаева Е.В., 215  
Шамагулова К.А., 417  
Шамарина К.А., 62  
Шамсутов И.В., 281, 306  
Шанвар С., 63  
Шапоров М.В., 159  
Шарадгах Б.Т.М.А., 307  
Шарафиева Э.Р., 366  
Шарипова А.Г., 56  
Шарифова С.К., 145  
Шевелин П.Ю., 241  
Шептун Н.О., 64  
Шергин А.В., 308  
Шерчалова А.А., 418  
Шестаков А.С., 42, 53  
Шидловская П.К., 308  
Шипицин Д.М., 419  
Шиповская А.Б., 50  
Ширяев В.А., 374  
Ширяев Н.Р., 131  
Шитиков Н.В., 420  
Шишкин М.В., 309  
Шишкина Е.Д., 113  
Шиян Д.А., 20, 47, 48, 61  
Шмелькова С.А., 65  
Шмиголь Т.А., 392  
Шолидодов М.Р., 310  
Шонохова Т.А., 112  
Шорохов А.М., 160  
Шотбай А.К., 421  
Шохина О.С., 363  
Штайц Я.К., 326, 362  
Штин С.А., 113, 127  
Штин Т.Н., 105, 112  
Шулевич Ю.В., 22  
Шульгин А.М., 26



- Шуняев К.Ю.*, 83  
*Шур И.М.*, 66  
*Шевников Д.М.*, 422  
*Щегольков Е.В.*, 325  
*Щербаков К.В.*, 415  
*Щиян Д.А.*, 352  
*Эдилова Ю.О.*, 386  
*Эльтерман В.А.*, 241  
*Ю В.К.*, 384  
*Юлмасов Г.С.*, 311
- Юртаева А.А.*, 423  
*Юрченко Д.К.*, 132  
*Юшков А.А.*, 304  
*Яговитин Р.Е.*, 220, 312  
*Якурнова О.Д.*, 133  
*Яныбаева Е.В.*, 134  
*Ярошенко Ф.А.*, 258, 268, 278  
*Ясныгин Н.А.*, 313  
*Ясонов В.С.*, 382, 424  
*Яценко Н.Н.*, 137

## СОДЕРЖАНИЕ

СЕКЦИЯ ФИЗИКОХИМИИ ПОЛИМЕРНЫХ И КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ	5
СЕКЦИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ХИМИИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ	67
СЕКЦИЯ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ	163
СЕКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	315
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	425

*Научное издание*

ПРОБЛЕМЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ  
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ХИМИИ

Тезисы докладов XXXIV Российской молодёжной научной конференции  
с международным участием, посвященной 190-летию  
со дня рождения Д. И. Менделеева  
Екатеринбург, 23–26 апреля 2024 года

Ответственный за выпуск  
Волкова Надежда Евгеньевна

Оригинал-макет – А.В. Середа  
Тезисы не редактировались

Электронное сетевое издание  
размещено в архиве УрФУ  
<http://elar.urfu.ru>

Подписано в печать 23.06.2023. Формат 70×100<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Уч.-изд. л. 84,2. 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](mailto:press-urfu@mail.ru)  
<http://print.urfu.ru>